

УДК 541.49; 547.451

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСОНЫ*

*М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова
и М. В. Рудомино*

Фосфорорганические комплексоны (ФК) — новая группа высокоэффективных комплексообразующих соединений, способных связывать ионы металлов в водных средах. В статье обсуждаются основные тенденции развития работ в области синтеза и исследования свойств ФК, указаны пути модификации их структуры и наиболее интересные направления их применения.

Библиография — 130 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1554
II. Диссоциация аминфосфоновых кислот	1558
III. Комплексы со щелочными металлами	1559
IV. Комплексы со щелочноземельными металлами (ЩЗМ) и бериллием	1560
V. Комплексы с переходными элементами	1561
VI. Окси- и аминоалкилдендифосфоновые кислоты	1565
VII. Комплексоны с трехвалентным фосфором	1568
VIII. Применение фосфорсодержащих комплексонов	1568

I. ВВЕДЕНИЕ

Прогресс многих областей науки и техники в большей степени связан с развитием химии координационных соединений с полиидентатными лигандами, среди которых одно из ведущих мест занимают комплексоны. Химия комплексонов открывает практически неисчерпаемые возможности модифицирования свойств катионов, что создает большие потенциальные перспективы их широкого применения. Однако недостаточный ассортимент этих соединений ограничивал области их использования. До недавнего времени эти лиганды применялись в основном только в аналитической химии, где они использовались как титрующие и маскирующие агенты. Практически единственным доступным и широко применяемым комплексом являлась этилендиаминотетрауксусная кислота, возможности которой весьма ограничены^{1, 2}.

Развитие новой техники и народного хозяйства ставит перед наукой все новые задачи. Ряд этих проблемных задач, таких как отмычка теплоэнергетического оборудования, разделение близких по свойствам элементов, излечение хлороза растений, выведение из организма инкорпорированных металлов, металлизация диэлектриков, стабилизация и катализ сложных систем, могут быть успешно решены с позиций применения комплексонов. Однако для реализации их решения лиганды типа комплексонов должны были в каждом отдельном случае обладать комплексом свойств, обуславливающих оптимальные возможности их применения. Поэтому необходимо было создать широкий ассортимент комплексонов с большим диапазоном комплексообразующих свойств и, прежде всего, комплексообразующие агенты, способные образовывать комплексные соединения с максимальной прочностью в широком интервале значений рН от сильноокислых до сильнощелочных сред, а также

* Частично доложено на 2-м симпозиуме по неорганической химии фосфора, Прага, 1974 г.

соединения селективного действия со специфическим комплексом свойств. Путь решения первой из этих задач — это сочетание в структуре комплексона высокоосновных атомов азота с полидентатными солеобразующими группировками. Решение второй задачи связано с гораздо большими трудностями, так как требуется избирательно хелатировать ионы металлов, близкие друг другу по физическим и химическим свойствам, размерам, пространственной конфигурации и, главное, по склонности к комплексообразованию. Трудности усугубляются еще и тем, что комплексоны, в силу своей мультидентатности, а в большинстве случаев и гибкости стерической конфигурации, позволяющей принимать множество конформаций с деформацией в определенных пределах углов и длин связей, очень легко приспосабливаются к геометрическим требованиям катионов.

Более высокая избирательность хелатообразования, особенно в случае мультидентатных соединений может быть достигнута только при специальном построении реагента с учетом полного комплекса свойств внутреннего лигандного контура и катиона, а также предполагаемой структуры образуемого хелата. При этом немаловажное значение имеет изменение электронного состояния в узлах, ответственных за координацию и жесткость системы.

Конструирование молекулы лиганда с заданными свойствами должно осуществляться на основе выявленной корреляции строения лиганда и его свойств, на основе теории действия комплексонов путем варьирования их дентатности, природы донорных атомов и их ближайшего окружения, стереохимии молекулы в целом, числа замыкающихся циклов и их размера, жесткости системы, распределения электронной плотности в узлах, ответственных за координацию.

Одним из принципиально новых и перспективных путей целенаправленного конструирования молекулы комплексона является включение в нее в качестве основного комплексообразующего фрагмента иминоалкилфосфоновой группировки²⁻⁴.

Специфичность хеланта, содержащего фосфоновую группировку, определяется прежде всего ее стереохимией, отличающейся от стереохимии карбоксильной группы. Фосфонат-ион почти тетраэдричен (искаженный тетраэдр) с осью симметрии третьего порядка. Карбоксилат-ион плоский с плоскостью симметрии. Различны валентные углы и длины связей.

π -Связывание между атомами кислорода и фосфора значительно слабее, чем между атомами кислорода и углерода в карбоксильной группе. Поляризуемость Р—О-связей в фосфорильной группе больше поляризуемости С—О-связи в карбоксильной группе. Поэтому, с одной стороны, в фосфоновых соединениях большую роль играет индуктивный эффект, а с другой, — им присуща большая нуклеофильность фосфоновой группировки. Стереохимия таких комплексонов при наличии потенциально способных к координации двух гидроксильных групп фосфоновой группировки позволила априори предположить возрастание прочности их хелатов за счет возможного образования дополнительных циклов и ожидать проявления селективности к катионам с увеличенной координационной емкостью и высокими электростатическими характеристиками.

Хотя первая публикация о комплексообразующих свойствах аминопропиленфосфоновых кислот была сделана Шварценбахом и сотр. еще в 1949 г.⁵, однако ни в этой, ни в более поздних работах Мартелла, Банкаса, Йерика⁶⁻⁹, посвященных фосфорным аналогам такого известного комплексона, как этилендиаминотетрауксусная кислота (ЭДТУ), не были выявлены интересные и весьма специфичные свойства фосфорор-

ганических комплексонов. И только всесторонние исследования с использованием методов потенциометрии, полярографии, ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопии, проведенные, главным образом советскими исследователями, позволили выявить специфичность взаимодействия фосфорсодержащих комплексонов с катионами различных групп таблицы Д. И. Менделеева^{2-4, 10-16}.

Настоящая статья не претендует на полноту охвата литературы по фосфорорганическим комплексонам, так как целью ее является характеристика основных тенденций развития области. К началу работ в области фосфорорганических комплексонов полиаминополифосфоновые кислоты были веществами труднодоступными. В связи с этим был осуществлен специальный цикл исследований, направленный на разработку удобных методов синтеза соединений такого типа.

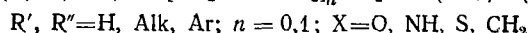
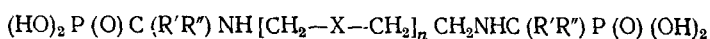
Основанием для этих исследований послужил открытый Кабачником и Медведь в начале 50-х гг. принцип синтеза α -аминоалкилфосфоновых кислот, заключающийся в одновременном или последовательном действии на амин и оксосоединение соединениями трехвалентного фосфора, способными к диадной таутомерии^{3, 17-22}.

В синтезе алкилендиаминоди- и полифосфоновых кислот роль амина играет соответствующий диамин (чаще всего — этилендиамин); роль оксосоединения — альдегиды или кетоны, либо уже приготовленные из диамина и оксосоединения шиффовы основания.

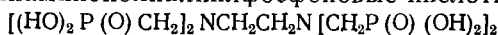
Роль фосфорной компоненты могут играть любые производные фосфористой, фосфонистой или фосфорноватистой кислот. В двустадийном синтезе используются эфиры, например диалкилфосфиты или фосфониты; потом эфирная группа омыляется. В одностадийном синтезе (вариация Моедрицера с сотр.²¹) применяется фосфористая кислота. Для синтеза этилендиаминодиалкилфосфонистых кислот мы применяли в качестве фосфорной компоненты фосфорноватистую кислоту.

На основании этих методов, имеющих широкие границы применимости, открылась возможность получения основных типов фосфорорганических комплексонов:

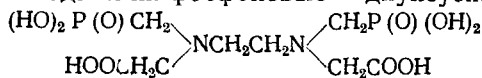
- 1) алкиленполиаминодиалкил (аралкил) фосфоновые кислоты



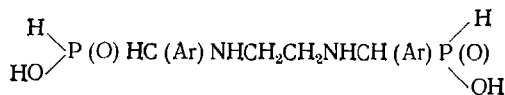
- 2) алкиленполиаминополиалкилфосфоновые кислоты, например:



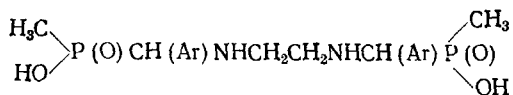
- 3) алкилендиаминодиалкилфосфоновые — диуксусные кислоты



- 4) алкилендиаминоди (арилметил) фосфонистые кислоты



- 5) алкилендиаминоди (арилметил) фосфиновые кислоты



В результате появилась возможность синтезировать и изучить серию соединений, в структуру которых фрагментарно включались фосфовая, фосфонистая и фосфиновая группы, полностью фосфорилированные

Комплексоны и их сокращенные названия

Ссылки на литературу	Обозначение	Формула	Название кислоты
14, 18, 26	ЭДМФ	$(HO)_2P(O)CH_2NH(CH_2)_2NHC_2P(O)(OH)_2$	Этилендиаминдиниметилфосфоновая
18	ЭДЛФ	$(HO)_2P(O)C(CH_3)_2NH(CH_2)_2NHC_2P(O)(OH)_2$	Этилендиаминдиниметилпропифосфоновая
19	ОЭАИФ	$(HO)_2P(O)C(CH_3)_2NH(CH_2)_2NHC_2P(O)(OH)_2$	Оксобисэтилендиаминдиэтиленпропифосфоновая
20	ТЭАИФ	$[(HO)_2P(O)C(CH_3)_2NH(CH_2)_2]_2S$	Тиадизетиленидиаминдиэтиленпропифосфоновая
19	ЛЭАИФ	$[(HO)_2P(O)C(CH_3)_2NH(CH_2)_2]_2NH$	Дизетиленидиаминдиэтиленпропифосфоновая
20	ПИФ	$(HO)_2P(O)C(CH_3)_2NH(CH_2)_2NHC_2P(O)(OH)_2$	Пентаметиленидиаминдиэтиленпропифосфоновая
33	ОЭЛТФ	$(HO)_2P(O)CH_2N(CH_2)_2N[CH_2P(O)(OH)]_2$	N-(2-Оксэтил)-этилендиаминдиэтиленпропифосфоновая
6, 14, 26	ЭЛТФ	$[(HO)_2P(O)CH_2N(CH_2)_2N[CH_2P(O)(OH)]_2]_2$	Этилендиаминдиниметилфосфоновая
22	ЛТТФ	$[(HO)_2P(O)CH_2N(CH_2)_2N[CH_2P(O)(OH)]_2]_2$	Дизетиленидиаминдиниметилфосфоновая
9, 18	ЭДЛФ	$(HO)_2P(O)CH_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)CH_2P(O)(OH)_2$	Этилендиаминдиниметилфосфоновая-N'-диуксусная
18	ЭЛБФосфоновая	$(HO)_2P(O)CH_2N(CH_2)_2NHC_2P(O)(OH)_2$	Этилендиаминдиэтиленпропифосфоновая
34	ЭЛБФосфонистая		Этилендиаминдиниметилфосфонистая
34	ЭЛБФосф-фоновая		Этилендиаминдиэтиленпропифосфоновая
34	ЭЛБФосфонистая		Этилендиаминдиниметилфосфонистая
21	НТФ	$N[CH_2P(O)(OH)]_2$	Нитрилотриметилфосфонистая
21	ЭЛТФ	$(HOOCCH_2C)_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$	Этилендиаминтетрауксусная
21	НТН	$N(CH_2COOH)_3$	Нитрилотриуксусная
21	ЛТЛТ	CH_2COOH	Дизетиленидиаминдиуксусная

производные полиаминов, комплексоны с гетероатомами и ароматическими радикалами, комплексоны, содержащие одновременно карбоксильные и фосфоновые, фосфоновые и гидроксильные группировки.

Некоторые из полученных комплексонов и их сокращенные названия представлены в табл. 1. Там же приведены ссылки на работы по синтезу указанных соединений. Последние три кислоты в табл. 1 — широко известные карбоксилсодержащие комплексоны — приведены для сравнения.

II. ДИССОЦИАЦИЯ АМИНОФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Так же, как и для аминокарбоновых кислот, для их фосфорных аналогов характерна бетаиноподобная цвиттерионная структура, однако основность аминогруппы у аминифосфоновых кислот выше, чем у аминокарбоновых (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Обратные логарифмы констант диссоциации фосфорсодержащих комплексонов

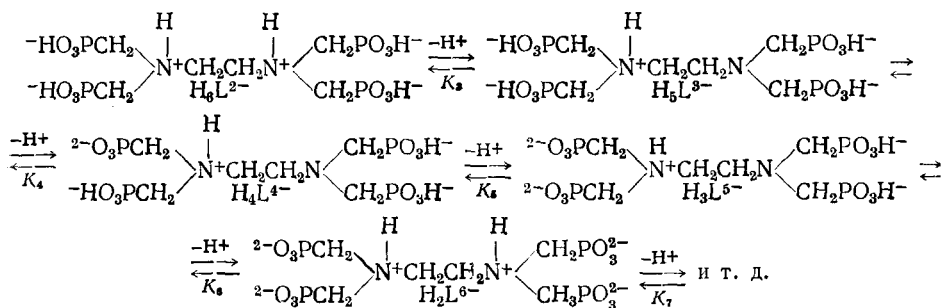
Наименование	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	pK_6	pK_7	pK_8	pK_9	pK_{10}
НТУ	1,89	2,49	9,73							
НТФ	0,3	1,5	4,64	5,88	7,3	12,1				
ГМФ	1,7	2,0	5,1	6,45	10,98					
ЭДТУ	2,00	2,76	6,16	10,26						
ЭДМФ	4,61	5,72	8,02	10,47						
ЭДДИФ	4,95	6,00	8,55	11,68						
ОЭАИФ	5,15	6,40	10,56	11,48						
ТЭАИФ	5,51	6,34	10,38	11,48						
ДЭТАИФ	5,39	6,55	10,40	11,20						
ПДИФ	5,77	6,13	11,0	>11						
ОЭДТФ	1,7	2,81	5,50	6,85	9,10	10,93				
ЭДТФ	1,1	1,5	3,02	5,23	6,54	8,08	10,18	12,10		
ДТПФ	—	—	2,8	4,45	5,50	6,38	7,17	8,15	10,10	12,0
ЭДУФ	1,5	2,30	4,65	6,13	8,36	10,34				
ЭДФФосфоновая	4,18	5,56	7,44	9,69						
ЭДФФосфонистая	4,32	7,58								
ЭДОБФосфоновая	4,37	5,41	6,64	8,77	9,94	11,19				
ЭДОБФосфонистая	4,61	7,57	10,84	11,25						

Исследование процессов депротонизации полиаминополифосфоновых кислот показало^{2-4, 23, 24}, что диссоциация группы PO_3H_2 происходит при низких значениях рН среды. При повышении значений рН диссоциируют группы PO_3H^- и, наконец, в щелочной области отщепляются протоны от бетаиновых азотов. При наличии в молекуле комплексона оксифенильных радикалов фенольные гидроксильные группы диссоциируют последними при более высоких значениях рН, чем бетаиновые. В этих случаях возможно образование прочных водородных связей.

В процессе углубленного изучения механизма кислотной диссоциации аминополифосфоновых кислот методом ИК-спектроскопии было показано²⁵, что при отщеплении третьего, четвертого и пятого протонов от этилендиаминотетрамилфосфоновой кислоты образуются анионные формы, в которых протонированные фосфоновые группы связаны с одним протонированным и одним непротонированным атомами азота в соответствии со схемой (см. стр. 1659).

Наличие депротонированного азота в анионах H_2L^{3-} , H_4L^{4-} , H_5L^{5-} позволяет предположить большую вероятность образования связей металл — азот в кислых комплексах ЭДТФ.

В случае этилендиаминодиметилфосфоновой — диуксусной кислоты также с помощью метода ИК-спектроскопии показано, что при диссо-



циации могут находиться в равновесии формы кислоты с протонированным и депротонированным азотом. Аналогичное мнение в отношении порядка диссоциации этилендиаминмоно- и -диметилфосфоновых кислот высказали Улиг и Ахиллес²⁶.

Сравнение констант диссоциации аминокислот рассматриваемой группы с константами диссоциации аналогичных аминокислот показывает, что существенным отличием являются необычно высокие и близкие по величине две последние константы диссоциации, соответствующие отдиссоциированию бетаиновых протонов. В случае дифосфоновых кислот это особенно отчетливо наблюдается при увеличении длины метиленовой цепочки, соединяющей аминоалкилфосфоновые группы; разница в двух последних константах диссоциации уменьшается до 1 порядка и ниже, что может быть объяснено уменьшением индуктивного влияния, оказываемого одной аминогруппой на другую.

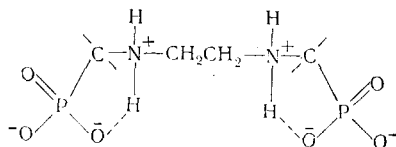
В случае *трис*-, *тетра*- и *пента*-фосфоновых кислот уменьшение взаимного влияния двух положительно заряженных атомов азота связано, вероятно, частично с высоким зарядом аниона, а частично с электростатическим связыванием (водородная связь) бетаиновых протонов.

Как видно из табл. 2, увеличение числа иминометилфосфоновых групп сначала повышает значение двух последних констант диссоциации при переходе от ЭДМФ к ЭДТФ, но при переходе от ЭДТФ и ДТДФ последние константы практически не изменяются. Это можно объяснить увеличением основности азота при возрастании отрицательного заряда в молекуле. Затем, когда заряд становится большим, введение новой группы изменяет его уже относительно мало. Аналогичное явление наблюдается в случае фосфатов.

Отмеченное сочетание в молекуле алкиленполиаминополиалкилфосфоновых кислот высокоосновных бетаиновых атомов азота и полидентатных солеобразующих группировок приводит к депротонизации их в широком интервале значений pH, что предопределяет расширение области pH существования комплексов.

III. КОМПЛЕКСЫ СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

При взаимодействии с катионами щелочных металлов все фосфорсодержащие комплексоны образуют комплексы. Так, этилендиаминдиизопропилфосфоновая кислота в области диссоциации бетаиновых протонов, то есть при $\text{pH} > 8$, образует комплексы эквимолекулярного состава



($lg_{уст.} LiX 3,06, NaX 2,30, KX < 1, CsX 3,37$), превосходящие по прочности соответствующие комплексы ЭДТУ. Мы связываем это со спецификой действия фосфоновой группировки и, в частности, с участием обоих кислородов гидроксильных групп у атома фосфора в комплексообразовании. Объяснить тот факт, что фосфоновые группировки в ЭДДИФ начинают участвовать в координации со щелочными металлами только при довольно высоких значениях pH, можно, по-видимому, необходимостью разрыва водородной связи в структуре (см. стр. 1559) для освобождения всех кислородов фосфоновых групп, а также необходимостью увеличения общего отрицательного заряда молекулы.

IV. КОМПЛЕКСЫ СО ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (ЩЗМ) И БЕРИЛЛИЕМ

Аминопалиалкиленполифосфоновые кислоты, содержащие не более двух фосфоновых группировок, практически не образуют комплексов со щелочноземельными металлами (ЩЗМ), в том числе с кальцием. Увеличение числа фосфоновых групп, а также их сочетание с карбоксильными приводит к образованию со ЩЗМ прочных комплексов, константа устойчивости которых достигает 8—9 порядков (табл. 3). В зависимости от pH среды имеет место образование комплексов разной степени протонизации^{2-4, 12-14, 27}.

ТАБЛИЦА 3

Логарифмы констант устойчивости комплексов MX

Катион	эддиФ	эдүФ	эдтФ	дпфФ
Mg ²⁺	<2	8,54	8,63	6,40
Ca ²⁺	<2	9,02	9,33	7,11

Последовательная протонизация нормальных комплексов при понижении pH среды может быть показана на примере комплексонатов магния с нитрилотриметилфосфоновой кислотой^{12, 13}.

В ИК-спектре раствора нормального комплексоната $[MgL]^{4-}$ наблюдается повышение частот симметричных валентных колебаний $\nu_{с-н}$ примерно на 50 см^{-1} по сравнению с полностью депротонированным, свободным лигандом. Это связано с образованием прочной ковалентной

ТАБЛИЦА 4

Спектры ИК- и ЯМР-комплексов магния с нитрилотриметилфосфоновой кислотой

Комплексные анионы	$\nu_{сн}, \text{см}^{-1}$		$\nu_{PO_3}, \text{см}^{-1}$	$\delta_H, \text{мд}$	$\delta_{PH}, \text{мд}$
	as	s			
MgL ⁴⁻	2946				
	2877	2841	1099, 1068	3,20	16,63
MgHL ³⁻	3000	2937	1106	2,83	7,65
MgH ₂ L ²⁻	2998	2946	1164, 1103	2,76	7,20
MgH ₃ L ⁻	—	—	1167, 1084	—	—
	2939				
L ⁶⁻	2845	2790	1083	3,45	17,67
			969		

связи Mg←N. Образование связи Mg←N подтверждается также химическими сдвигами протонного дублета в спектрах протонного магнитного резонанса и триплета фосфора в спектрах ЯМР ³¹P в сильное поле по сравнению со свободным лигандом.

Связь Mg с кислородами фосфоновых групп является преимущественно ионной, о чем свидетельствует лишь небольшое повышение частот колебаний PO₃⁻ группы в комплексе по сравнению с лигандом.

При присоединении первого протона к комплексу образуется связь N—H, сопровождающаяся характерным для образования этой связи повышением частот C—H валентных колебаний на 100 см^{-1} . Присоединение второго протона происходит к кислороду одной из фосфоновых групп, что проявляется в спектре в виде полосы PO_3H^- с характерной частотой 1164 см^{-1} . Третий протон присоединяется ко второй фосфоновой группе (интенсивность полосы 1164 см^{-1} при этом усиливается). Все эти выводы подтверждаются и спектрами ЯМР ^1H и ^{31}P .

Особое внимание следует обратить на способность этих соединений образовывать прочные моно- и биядерные комплексы с бериллием^{28–30}.

Изучение механизма комплексообразования показало, что оно обусловлено взаимодействием бериллия только с фосфоновыми группировками; азот иминоалкиленфосфоновых групп в комплексообразовании не участвует. Свободные координационные места в комплексах могут быть заполнены другими катионами, при этом образуются полиядерные комплексы с двумя координационными центрами, в роли которых выступают два разных катиона^{28–31} (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

Логарифмы констант устойчивости полиядерных комплексов этилендиаминодиизопропилфосфоновой кислоты

M^{2+}	BeMH_2L	AlMH_2L	LaMH_2L	CdMH_2L	M^{2+}	BeMH_2L	AlMH_2L	LaMH_2L	CdMH_2L
Mn	8,7	9,8	6,2	6,9	Ni	8,9	10,3	6,3	7,0
Fe	8,8	10,0	6,3	7,0	Cu	13,5	14,8	11,4	11,8
Co	8,9	10,1	6,3	7,0	Zn	10,1	11,3	7,2	7,8

V. КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

При взаимодействии с переходными элементами специфика фосфорсодержащих комплексонов проявляется прежде всего в образовании прочных водородных комплексов, что не характерно для карбоксилсодержащих прототипов. Из нормальных комплексов особенно прочны комплексы меди (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Логарифмы констант устойчивости комплексов переходных металлов

Комплексон	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Cd^{2+}
НТФ	17,75	11,96	14,37	$>16,37$	10,20	11,55
ЭДДИФ	8,83	3,84	3,84	4,31	3,57	
	20,35	11,23	11,19	13,38	8,00	
ЭДТФ	11,14	9,12	8,51	9,90	6,99	8,81
	18,95	15,30	15,49	17,05	12,70	13,88
ЭДУФ	9,4	9,49			7,0	
	18,5	15,23	16,03	16,85	13,63	

Примечание. Цифры верхней строчки обозначают $\lg K_{\text{уст.}}$ протонированных комплексов MH_2L , нижней строчки — $\lg K_{\text{уст.}}$ нормальных комплексов ML .

Так, константа устойчивости комплекса меди с этилендиаминодиизопропилфосфоновой кислотой (ЭДДИФ, фосфицин) превосходит таковую с ЭДТУ на два порядка. Исключительным случаем является большая разница в устойчивости комплексонов меди и других переходных металлов. Так, комплекс фосфицина с медью превосходит по прочности

комплексы никеля и цинка примерно на 9 порядков (у ЭДТУ они близки). Методами ЭПР и электронной спектроскопии установлено¹¹, что в основном состоянии комплекса Cu^{2+} с этилендиаминдиизопропилфосфоновой кислотой неспаренный электрон находится на орбитали $d_{x^2-y^2}$ (оси x и y направлены на донорные атомы лиганда) и, следовательно, комплекс имеет строение вытянутого октаэдра. Атом меди связан с двумя атомами азота, которые расположены в плоскости локализации неспаренного электрона, а другие координационные места заняты атомами кислорода фосфоновых групп. Плоскостные связи комплекса имеют ковалентность, характерную для комплексов меди.

Устойчивые комплексы с фосфорилированными производными полиаминов образуют легкогидролизующиеся элементы: железо, алюминий, индий, галлий, титан, хром. Примечательна высокая прочность их водородных комплексов, в ряде случаев превосходящая прочность нормальных комплексов соответствующих аминополикарбонновых кислот.

Характер этих взаимодействий может быть проиллюстрирован на примере образования нитрилотриметилфосфоната алюминия.

Алюминий с нитрилотриметилфосфоновой кислотой образует два типа комплексов: малорастворимые полиядерные соединения и растворимые монопротонированные и нормальные. В области диссоциации первых трех протонов образуется нерастворимое соединение, выделяющееся в виде гидрата $\text{Al}_3\text{H}_3\text{L}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Данные ИК-спектров свидетельствуют о том, что в подобных полиядерных соединениях связь алюминия с азотом ослаблена; очевидно, в данном случае все координационные возможности алюминия насыщаются кислородными атомами фосфоновых групп. При повышении значений pH происходит постепенное растворение полиядерного комплекса с образованием растворимого монокомплекса $\text{AlH}_2\text{L}^{2-}$ и последующей депротонизации его с образованием прочного нормального монокомплекса AlL^{3-} . При избытке алюминия в области pH 5—6 образуется малорастворимый биядерный комплекс Al_2L , который выделяется из раствора в виде гексагидрата. Исследование спектров ПМР нормального монокомплекса показало наличие в комплексах связи $\text{Al}-\text{N}$. Разница в химических сдвигах по сравнению с полностью депротонированным лигандом достигает 0,28 м. д. Прибавление избыточного эквивалента щелочи (pH 6,86—9,08) не вызывает выпадения осадка и при этом не происходит никаких изменений в спектрах ЯМР. Дальнейшее увеличение pH (9,1—10,7) приводит к появлению в спектре двух пар сигналов; одна из них, интенсивная, соответствует комплексу алюминия, вторая, слабая, соответствует монопротонированной форме лиганда HL. Дальнейшее повышение pH приводит к увеличению интенсивности второй пары полос с последующим выравниванием их и сопровождается выпадением из раствора осадка гидрата окиси алюминия.

По всей вероятности, уже комплекс AlL^{3-} находится в растворе в равновесии с моногидросокомплексом $[(\text{AlOH})\text{NL}]^{3-}$, что связано с большой склонностью алюминия образовывать связи с гидроксилом воды. С другой стороны, это предположение подтверждается наличием в ИК-спектре раствора комплекса полос, свидетельствующих об образовании азотом связи с протоном ($\text{N}-\text{H}$). Такое существование в комплексах как бы «диспропорционированной» молекулы воды, вероятно, вообще свойственно соединениям легкогидролизующихся катионов.

Своеобразно взаимодействие фосфорсодержащих комплексонов с железом.

В результате интерпретации спектров ИК, ЯМР, ЭПР, а также данных потенциометрии по комплексонам железа с карбоксил- и фосфор-

содержащими аналогами можно сделать вывод, что в областях низких значений рН взаимодействие катиона с обеими группами лигандов протекает по различным механизмам. В то время, как карбоксилированные амины образуют с ионом Fe^{3+} высокоустойчивые водорастворимые нормальные комплексы состава 1 : 1, фосфорилированные амины дают протонированные полиядерные водонерастворимые комплексонаты. При этом их внутренняя сфера реализуется только за счет кислородов фосфорных группировок. При переходе к щелочным средам прочность комплексов НТУ, ЭДТУ и др. с Fe^{3+} падает, вследствие ослабления связей кислорода карбоксильных групп с центральным ионом за счет гидролитических процессов.

В этих условиях полиядерные комплексы фосфорилированных аминов переходят в нормальные растворимые моно- и биядерные комплексы с реализацией термодинамически выгодного цикла со связями $\text{M}-\text{N}^{32}$.

Анализ спектров ЭПР комплексонатов железа позволил установить симметрию ближайшего окружения центрального атома в этих соединениях. Соединения имеют спектр, характерный для Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии $^6\text{A}_1$ —одну широкую симметричную линию, что указывает на гексагональную симметрию локального окружения иона железа; расщепление, обусловленное тетра- или тригональной компонентой кристаллического поля, отсутствует. Эти данные находятся в полном согласии с результатами определения магнитной восприимчивости этих комплексов ($\mu_{\text{эфф}} = 5,86$ м. в., то-есть $s = 5/2$).

Введение в структуру хеланта гидроксила приводит к увеличению прочности образуемых соединений. N-(2-оксиптил)-этилендиаминтриметилфосфоновая кислота удерживает железо от гидролиза даже при кипячении его соединений при $\text{pH} > 12$ ³³.

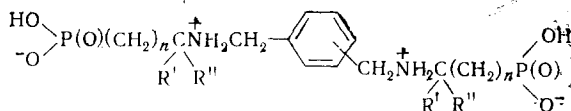
Сверхпрочные сильно окрашенные комплексы с железом (III) и титаном (IV) образуют этилендиаминобис-о-оксибензилфосфоновые и -фосфонистые кислоты. Однако механизм их комплексообразования различен: в фосфонистых кислотах возможно образование комплексов с одновременным участием в координации всех донорных атомов, в фосфоновых же кислотах, обладающих большой дентатностью, происходит, по-видимому, конкуренция между кислородами фосфоновой группы и фенолят-ионом^{34, 35}.

Потенциальная способность аминоксилфосфоновых кислот увеличивать дентатность за счет кислорода фосфоновых групп благоприятствует их комплексообразованию с редкоземельными элементами (РЗЭ), для которых характерны высокие координационные числа и большое сродство к кислороду. Так, прочность водородных комплексов ЭДДИФ с РЗЭ близка к прочности нормальных комплексов этилендиаминодиуксусной кислоты, а прочность водородных комплексов ЭДУФ превышает последние на 6—7 порядков. При этом отмечается определенная избирательность в комплексообразовании с отдельными РЗЭ.

Представляет интерес комплексообразование с уранилом: прочность его водородных комплексов с фосфорилированными полиаминами очень высока. Повышению избирательности по отношению к РЗЭ и уранилу способствует увеличение жесткости полиметиленовой цепи, соединяющей аминоксилфосфоновые группировки³⁶. Так, ксиллендиаминобисзопропилфосфоновые кислоты, в которых наличие ароматического цикла в цепи между атомами азота препятствует свободному вращению отдельных звеньев и фиксирует расположение донорных атомов в пространстве, оказались эффективными только в отношении крупных катионов РЗЭ и уранила и слабыми комплексообразователями по отношению к переходным металлам, в том числе железу (III) (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Логарифмы констант устойчивости протонированных комплексов ксилилендиаминобисалкилфосфоновых кислот



Положение в ядре	n	lg K _{уст} комплексов MH ₂ L						
		R'	R''	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Dy ³⁺	UO ₂ ²⁺
m-	0	CH ₃	CH ₃	—	3,92	—	6,48	8,40
p-	0	CH ₃	CH ₃	—	<3	—	4,78	8,32
p-	1	H	H	—	4,08	—	6,17	9,4 (oc.)
ЭДДФ				3,84	8,33	>10	6,20	8,52

Различие в областях рН существования полиядерных нерастворимых комплексов рассмотренных трехзарядных элементов позволило применить фосфорорганические комплексоны, в частности НТФ, в качестве нового избирательного гравиметрического реагента³⁷.

Алюминий в виде полиядерного комплекса $Al_3H_3L_2 \cdot 9H_2O$ выделяется из 0,1 *N* растворов соляной кислоты. В этой среде Mg и ЦЗМ вообще комплексов не образуют. Некоторые переходные элементы, как Cr, Cu и Zn образуют менее устойчивые растворимые комплексы, так что их нежелательное действие, а также соосаждение переходных элементов легко устраняются добавками диэтилентриаминпентауксусной кислоты в качестве маскирующего агента (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Схемы возможных определений катионов металлов в присутствии ряда элементов

Определяемый элемент	Условия определения	Элементы, мешающие определению	Маскирующее вещество
Al	0,1 M HCl	Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Mn, Cr, Fe, Ca, Mg, Sr, Ba	ДТПУ
Fe	2 M HCl	Ca, Mg, Sr, Ba, Be, Al, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Mn	—

Комплексонат железа устойчив даже в 2 *N* растворе соляной кислоты, т. е. железо может быть определено в присутствии тех же элементов, в присутствии которых ведется определение алюминия. Наиболее интересной является возможность определения железа в присутствии алюминия, комплекс которого в этой среде разрушается. Трудности разделения этой пары, а также определения одного элемента в присутствии другого, общеизвестны.

Разработанные нами методы определения могут быть с успехом использованы при анализе полиметаллических систем, в частности при анализе различных сплавов и сталей. В этом направлении исследования продолжаются и получены уже первые положительные результаты.

* * *

Специфика действия, проявляемая фосфорилированными производными полиаминов по сравнению с их карбоксилсодержащими аналогами, может быть объяснена своеобразной структурой внутреннего лигандного контура, что обусловлено увеличением числа донорных атомов за счет кислородов фосфоновых групп, большей их нуклеофильности и стереохимией, предопределяющей геометрию комплекса.

Основываясь на этом и на результатах исследований, мы сочли возможным предложить три наиболее вероятные механизма комплексообразования с фосфоновой группировкой^{4, 30, 37}. Первый механизм предполагает образование четырехчленного цикла, в котором ион металла координируется двумя кислородами фосфоновой группы. При этом возможны два способа координации металла. Первый способ, когда ион металла координируется средней позицией двух кислородов каждой фосфоновой группировки таким образом, что поле лигандов имеет примерно октаэдрическую или тетраэдрическую конфигурацию, но атомы кислорода не лежат в вершинах соответствующего полиэдра, а образуют новый искаженный полиэдр, в котором координационное число металла больше обычного.

Высказанное предположение не исключает возможности образования некоторыми ионами металлов комплексов, структура которых включает четырехчленные циклы, атомы фосфоновых кислородов которых лежат в вершинах полиэдров. При этом напряженность циклов с кислородами, находящимися в sp^2 -гибридизации, как показали наши ориентировочные расчеты, незначительна.

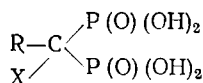
Второй механизм предполагает образование 8-членного цикла, в котором, по крайней мере, два иона металла координируются поочередно с четырьмя кислородами двух фосфоновых групп. При этом возможно упрочнение комплекса внутренними водородными связями, образованными координационной водой и кислородами фосфоновых групп.

И, наконец, третий тип координации — это сетчатый полимер, в котором фосфоновая группировка выступает как тридентатный фрагмент лиганда.

Такой тип координации характерен, например, для нерастворимого полиядерного комплекса бериллия с НТФ. Три атома четырехкоординационного бериллия замыкают цикл внутри одной молекулы комплексона. Остальные атомы кислорода через атомы металлов соединяются с другими подобными молекулами.

VI. ОКСИ- И АМИНОАЛКИЛИДЕНДИФОСФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

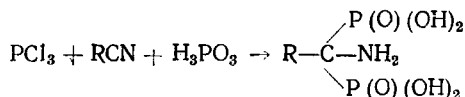
Сделанный нами вывод относительно способности фосфорилированных комплексонов к образованию прочных водородных комплексов, основанный на использовании при взаимодействии с катионами только донорных функций кислородов фосфоновых групп, явился основанием для детального исследования серии более простых по структуре лигандов, содержащих компактную комплексообразующую группировку, — гемизамещенных алкилендифосфоновых кислот, содержащих у одного атома углерода наряду с двумя фосфоновыми функциональными окси- и аминогруппировками. Такими соединениями явились 1-оксиалкилидендифосфоновые и 1-аминоалкилидендифосфоновые кислоты.



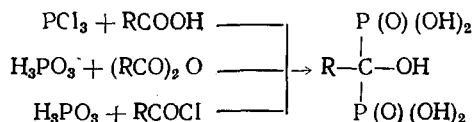
(X—OH, NH₂; R—алкил (C₁—C₁₁); арил)

Представители этой группы веществ были известны давно. Так, оксиэтилидендифосфовая кислота $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ известна с конца прошлого века. В последнее десятилетие появилось много патентов, посвященных методам синтеза веществ этого типа, а также предложены различные области их практического применения (см. ниже), однако количественные исследования их комплексообразующих свойств были проведены, в основном, в последнее время нами.

Синтез аминоалкилидендифосфовых кислот осуществлен взаимодействием тригалогенидов фосфора с нитрилами карбоновых кислот в присутствии фосфористой кислоты^{37, 38}:

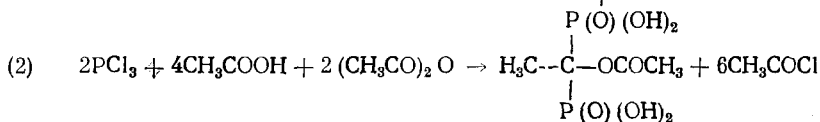
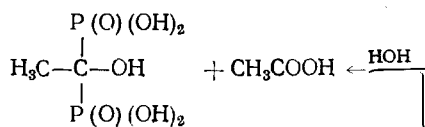
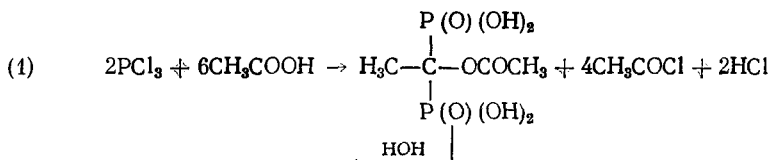


Оксиалкилидендифосфовые кислоты получены при ацилировании фосфористой кислоты или треххлористого фосфора карбоновыми кислотами, их ангидридами или галоидангидридами³⁹⁻⁴³:



Из исследованных соединений в настоящее время наибольший практический интерес представляет 1-оксиэтилидендифосфовая кислота (ОЭДФ). Это определяется доступностью исходного сырья и сравнительной простотой синтеза, сделавшими реальным промышленное производство этого продукта.

Для синтеза ОЭДФ использована реакция треххлористого фосфора с уксусной кислотой (реакция 1):



Наряду с ацетоксиэтилидендифосфоновой кислотой, которая легко гидролизуеться в ОЭДФ, продуктами этой реакции являются хлористый ацетил и хлористый водород^{42, 43}. Это позволило осуществить в промышленности совместное получение ОЭДФ и хлористого ацетила. Дополнительным введением в реакцию уксусного ангидрида (реакция 2) достигается максимальное использование исходного сырья и практически устраняется образование коррозионного агента — хлористого водорода.

Комплексообразующие свойства α -замещенных алкилидендифосфо-

новых кислот обусловлены их строением^{38, 44}. Сочетание в молекуле двух сильно кислых фосфоновых групп, а также окси- и аминогрупп, выполняющих роль основного центра молекулы, делает возможным образование этими лигандами прочных не только нормальных, но и протонированных комплексов со щелочноземельными, переходными и редкоземель-

ТАБЛИЦА 9

Логарифмы констант устойчивости комплексов алкилидендифосфоновых кислот

	МДФ			ОЭДФ				АБДФ			
	ML	M ₂ L	ML ₂	ML	MHL	M ₂ L	ML ₂	ML	MHL	M ₂ L	ML ₂
Be ²⁺	—	19,1		16,5	13,4	25,7		16,2	10,4	23,4	
Al ³⁺	14,1		23,0	21,4	15,3	27,2	25,9	18,8	22,5		26,3
Fe ³⁺	19,9		26,6	21,6	16,2	29,1	25,2				
PЗЭ ³⁺	12—13		20—22	18—20	15—16			16—17	11—12		22—24

ными элементами (табл. 9) и тем самым расширяет область рН существования комплексов от кислой до щелочной. Уникальным свойством ОЭДФ является ее способность вступать во взаимодействие с катионами в сильно кислой среде, вплоть до шестинормальной азотной кислоты.

Пространственная конфигурация молекул α -замещенных алкилидендифосфоновых кислот позволяет этим соединениям, несмотря на наличие пяти электронодонорных атомов, при координации с одним катионом проявлять дентатность, равную 3, и способствует образованию наиболее прочных биядерных комплексов как со щелочноземельными, так и с переходными металлами. Известно, что с некоторыми катионами, в частности с кальцием, ОЭДФ образует не только бинуклеарные, но и полинуклеарные цепочечные комплексы.

В случае ионов алюминия, железа (III), тория, циркония сравнительно низкая дентатность ОЭДФ, не способной «насытить» координационную емкость иона-комплексобразователя, делает возможным при избытке ОЭДФ образование комплексов состава 1 : 2 (металл — лиганд), а при наличии в системе другого лиганда образование смешанных комплексов. Способностью ОЭДФ давать такие смешанные комплексы можно объяснить тот факт, что ОЭДФ часто применяют в смеси с другими комплексообразующими агентами.

Сравнение алкилидендифосфоновых кислот с фосфорорганическими лигандами, содержащими атом азота в алкиленовой цепочке, связывающей две фосфорильные группировки, показало, что алкилидендифосфоновые кислоты по своей комплексообразующей способности, во всяком случае в кислой области, не уступают, а в ряде случаев превосходят полиалкилполиаминодиалкилфосфоновые кислоты, в которых азот участвует в координации с металлами только после оттитровывания бетаиновых протонов.

Наряду с общими свойствами, определяемыми наличием фосфоновых групп, а именно предпочтительным комплексообразованием с катионами малого (бериллий, железо) или большого (РЗЭ) радиуса, способностью к образованию устойчивых комплексов в кислой области рН, склонностью к образованию биядерных комплексов и т. д., алкилидендифосфоновые кислоты обладают рядом особенностей.

Так, алкилидендифосфоновые кислоты образуют достаточно прочные комплексы со щелочноземельными металлами и очень прочные комплексы с бериллием. Сопоставление прочности комплексов MHL окси- и амин-

нозамещенных алкилидендифосфоновых кислот с одинаково построенными комплексами метилендифосфоновой кислоты (МДФ) ML , образованными только за счет координации катиона с кислородами фосфоновых групп, показывает, что константы устойчивости комплексов замещенных алкилидендифосфоновых кислот со щелочноземельными и некоторыми переходными металлами мало отличаются от соответствующих констант метилендифосфоновой кислоты.

Для многозарядных легкогидролизующихся катионов константы устойчивости протонированных комплексов ОЭДФ выше констант соответствующих нормальных комплексов МДФ, что свидетельствует о дополнительной координации оксигруппы с этими катионами (табл. 9).

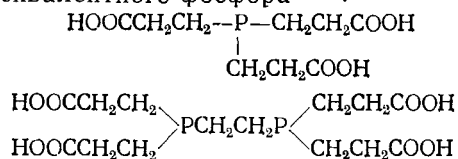
Увеличение прочности нормальных комплексов этих катионов указывает, по-видимому, на участие в комплексообразовании депротонированной оксигруппы. Следует отметить, что константы устойчивости подобных комплексов ОЭДФ выше констант соответствующих комплексов аминокбензилидендифосфоновой кислоты (АБДФ).

Особенно высока прочность нормальных комплексов ОЭДФ с катионами железа (III), тория, урана, для которых, наряду с высокой координационной емкостью, на первый план выступает склонность к образованию координационных связей с кислородом.

Высокая металлоемкость этих соединений, избирательность их действия по отношению к бериллию, алюминию, титану, торию в сочетании с большой доступностью делают эти соединения весьма перспективными лигандами.

VII. КОМПЛЕКСОНЫ С ТРЕХВАЛЕНТНЫМ ФОСФОРОМ

Специфика комплексообразования фосфорорганических комплексонов позволила решить ряд интересных вопросов. Однако проблема, связанная с комплексообразованием в водной среде таких элементов, как серебро, ртуть, ванадий, молибден, не могла быть решена с помощью производных полиаминов. Мы полагаем, что в этом плане интересны комплексоны, в которых в качестве донорных атомов вместо азота выступают атомы трехвалентного фосфора^{27, 43}.



Склонность указанных металлов к упрочению связи с атомами трехвалентного фосфора за счет образования помимо σ -координационной связи фосфор — металл дополнительной d_π -связи в результате перехода спаренных электронов с $4d$ -орбиталей указанных металлов на близкие к ним по энергии незаполненные d -орбитали фосфора приводит к образованию прочных комплексов именно с этими элементами.

В настоящее время нами исследованы аналоги комплексонов — производные фосфинов, сочетающие в молекуле донорные атомы трехвалентного фосфора и кислотные фосфоновые группировки. Это новый тип перспективных лигандов.

VIII. ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНОВ

Знание основных физико-химических характеристик и выявленная специфика поведения фосфорсодержащих комплексообразующих лигандов предопределили широкие перспективы использования их в различных областях науки и техники.

Систематическое изучение биологических свойств алкилендиаминодиалкилфосфоновых кислот открыло возможность применения веществ этого типа для выведения из организма инкорпорированных токсичных металлов, а также позволило выявить их влияние на выведение некоторых биологически важных элементов и на состояние металлокомплексов в организме.

Биологическое исследование фосфорорганических комплексонов, проведенное в Институте гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, выявило уникальное свойство этой группы веществ — практическое отсутствие токсичности.

Способность алкилендиаминодиалкилфосфоновых кислот образовывать сверхпрочные комплексы с медью обуславливает выведение меди из организма и открывает возможность их применения при лечении гепатоцеребральной дистрофии. Образование устойчивых водорастворимых комплексов с бериллием позволило предложить этилендиаминодиизопропилфосфоновую кислоту «фосфицин» в качестве средства, ускоряющего выведение из организма бериллия, не затрагивая при этом кальциевого обмена^{3, 46-48}. Экспериментальными исследованиями была показана целесообразность применения фосфицина для ускорения выведения из организма свинца³. Выявлена эффективность применения ДТДФ при выведении урана⁴⁹.

Соли ОЭДФ, преимущественно натриевые, обладают способностью регулировать содержание кальция, что позволяет использовать их при лечении нарушения обмена кальция в организме, для предотвращения или уменьшения образования камней, в том числе и зубных⁵⁰⁻⁵⁷. Показано, что соли ОЭДФ оказывают ингибирующее действие на отложение фосфата кальция *in vitro* и на аорте и в почках крыс *in vivo*⁵⁸⁻⁶⁰, замедляя остеопороз⁶¹.

Соли ОЭДФ увеличивают бактерицидную активность фенольных соединений, что позволяет использовать их в дезинфектантах, шампунях, полосканиях для рта, зубных пастах и в ряде других аналогичных изделий⁶²⁻⁶⁴. Диоловянные соли ОЭДФ предложены для профилактики зубного кариеса⁶⁵.

Высокая металлоемкость фосфорсодержащих комплексонов позволила рекомендовать эти соединения в качестве эффективных реагентов, растворяющих коррозионные отложения, а также при травлении алюминия.

ОЭДФ и ее комплексы с двухвалентными металлами, кобальтом, хромом, свинцом, никелем и особенно с цинком являются ингибиторами коррозии алюминия, железа, меди и сплавов⁶⁶⁻⁷³. Дифосфонаты металлов не подвергаются гидролизу, в отличие от известных ингибиторов коррозии — полифосфатов, и являются устойчивыми соединениями в интервале 20—300°⁷⁴.

Оксиэтилидендифосфонат цинка (натриевая или аммонийная соль) предложены для ингибирования коррозии медной поверхности, для ингибирования коррозии железа и его сплавов^{66, 70}. Отмечено, что цинковый комплекс ОЭДФ не токсичен^{67, 73}, что выгодно отличает его от известных ингибиторов, например, хроматов.

Использование ОЭДФ в составе щелочных травильных растворов алюминия и его сплавов позволяет полностью предотвратить образование на поверхностях агрегатов гидратированной окиси алюминия в травильных ваннах^{74, 75}, улучшает качество лакировки поверхности алюминия⁷⁶, используется в качестве реагента для электрохимического осаждения металлов⁷⁷⁻⁷⁹.

Применение комплексонов в гальванотехнике дало возможность разработать высокоэффективный процесс металлизации диэлектриков (что представляется весьма важным для радиоэлектроники и космической техники), а также разработать принципиально новую технологию осаждения металлов на поверхности сталей без применения токсичных электролитов. Варьирование условий процесса привело к получению широкой гаммы окрасок различных металлических и неметаллических материалов⁷⁵.

За последнее десятилетие особенно широкое развитие получили работы, посвященные использованию фосфорсодержащих комплексонов в композициях синтетических детергентов и моющих средств⁸⁰⁻⁹². До настоящего времени в качестве активирующей добавки для синтетических моющих средств используется триполифосфат натрия. К недостаткам последнего относится его тенденция к гидролизу с превращением в нерастворимые ортофосфаты, оседающие на поверхностях резервуаров или обрабатываемых изделий. Моющие же средства, содержащие фосфорорганические лиганды, предотвращают выпадение нерастворимых отложений⁹³ и дольше сохраняют очистительную способность растворов, чем полифосфаты⁹⁴, улучшают свойства анионных, неионных и амфолитных детергентов⁹⁵, в сочетании с ПАВ синергетически усиливают моющую способность детергентов⁹⁵⁻⁹⁷.

Детергенты, содержащие ОЭДФ, пригодны для мытья даже в холодной воде⁸⁷.

Соли комплексонов являются составными частями мыла^{97, 98}, в том числе туалетного. Добавка смеси ОЭДФ и полиаминополикарбоновой кислоты, например, ЭДТА, в супержирные мыла стабилизирует их⁹⁹; позволяет создавать мыла, эффективные в жесткой воде¹⁰⁰.

Оксэтилидендифосфоновая и нитрилотриметилфосфоновая кислоты предложены в качестве стабилизаторов перекисных соединений; эффективность добавки не теряется даже в присутствии значительных количеств поливалентных катионов^{82, 101-104}. Ряд публикаций описывает применение ОЭДФ в косметике^{105, 106}.

Для увеличения контрастности и чистоты цвета при обработке черных и цветных обратимых фотоматериалов в кислых и щелочных растворах рекомендуют использовать комплекс ОЭДФ с оловом¹⁰⁷.

Специфика действия новых комплексонов открыла большие возможности и в традиционной области применения комплексонов — в аналитической химии для эффективных, а в некоторых случаях и селективных аналитических определений, неосуществимых или практически трудно осуществимых с применением ЭДТУ. Алкиленполиаминоди- и полиалкилфосфоновые кислоты могут быть использованы при фракционном определении катионов, находящихся в трудно разделяемых сочетаниях (медь — никель, бериллий — щелочноземельные металлы, отдельные пары редкоземельных элементов и пр.). Этилендиаминодиизопропилфосфоновую кислоту предложено использовать в качестве высокочувствительного титранта при амперометрическом определении бериллия в его сплавах с магнием и алюминием¹⁰⁸. Количественное осаждение этой кислотой циркония в сильно кислых средах может быть использовано при определении циркония и отделении его от сопутствующих элементов. Высокочувствительными селективными реагентами на титан и трехвалентное железо являются этилендиаминоди-*о*-оксibenзилфосфонистая и этилендиаминоди-*бис-о*-оксibenзилметилфосфиновая кислоты^{34, 35, 109}. Оксэтилидендифосфоновую кислоту предложено использовать в качестве титранта при комплексонометрическом определении тория¹¹⁰.

Нитрилотриметилфосфоновая кислота используется при определении бериллия в присутствии щелочноземельных и других элементов¹¹¹.

Заслуживает внимания применение фосфорорганических комплексонов в качестве маскирующих реагентов. Так, этилендиамино-*N,N'*-диметилфосфоновая-*N,N'*-диуксусная кислота маскирует бериллий в реакции осаждения гидроокисей, что является первым примером маскирования бериллия¹¹²; оксиэтилидендифосфоновая кислота может быть использована в качестве маскирующего и комплексообразующего агента для кальция^{113–115}, алюминия и титана¹¹⁶, поливалентных и тяжелых металлов^{117, 118}.

Дифференцирование прочности и растворимости протонированных комплексов РЗЭ в зависимости от рН раствора позволяет хроматографически разделять иттрий и церий и другие, близкие по свойствам РЗЭ, применяя в качестве элюантов раствора ЭДДФ, ЭДФ, ОЭДФ^{119, 120}. Описано применение ОЭДФ для реэкстракции протактиния¹²¹, а также для очистки нептуния от плутония и радиометрического определения нептуния в его препаратах¹²².

Способность полиаминополифосфовых кислот с увеличенной дентатностью, а также НТФ и ОЭДФ связывать в комплексы щелочноземельные металлы, позволила применить эти соединения для устранения жесткости воды^{123, 124}, предупреждения выпадения в осадок карбоната, сульфата, гидроокиси и фосфата кальция в промышленном оборудовании^{125, 126}, устранения образовавшейся ранее накипи¹²⁷.

Способность ОЭДФ связывать ионы металлов позволяет использовать это соединение в текстильной промышленности¹²⁸ для выведения ионов кальция и магния, способных вызывать нежелательные оттенки при крашении и искажать цвет ткани.

Представляется возможным применять фосфорсодержащие комплексоны в химической промышленности для очистки исходного сырья от примесей ионов металлов.

Эффективным является применение соединений этого типа в нефтегазодобывающей промышленности. Так, рекомендовано вводить добавки ОЭДФ¹²⁹ в растворы минеральной кислоты, применяемой для подкисления скважин и придания текучести добываемой жидкости, что позволяет удерживать в растворенном состоянии соли кальция, магния, железа.

Нашли применение фосфорсодержащие комплексоны и в сельском хозяйстве¹³⁰. Помимо таких важнейших элементов удобрений, вносимых в почву, как калий и фосфор, в ряде случаев необходимо вводить и микроэлементы — марганец, молибден, медь, кобальт. Однако при внесении этих элементов в почву в виде жидких фосфатных удобрений происходит выпадение этих элементов в виде нерастворимых комплексов. Добавка такого комплексообразующего агента, как ОЭДФ устраняет этот недостаток^{55, 115}. Эфиры ОЭДФ используются в качестве пестицидов при борьбе с вредителями сельскохозяйственных культур¹¹⁷. Таким образом, всесторонние исследования свойств фосфорсодержащих комплексонов и их солей определили необычайно широкий круг возможных областей их использования, часть из которых уже с успехом реализуется на практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Дятлова, Р. П. Ластовский, Усп. химии, 34, 1153 (1965).
2. Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, И. Д. Колпакова, Комплексоны, «Химия», М., 1970.
3. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова, М. В. Рудомино, О. Г. Архипова, Усп. химии, 37, 1161 (1968).

4. М. И. Кабачник, Н. М. Дятлова, Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, ЖВХО им. Менделеева, 13, 518 (1968).
5. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, P. Ruckstuhl, *Helv. chim. acta*, 32, 1175 (1949).
6. S. Westerback, A. E. Martell, *Nature*, 178, 321 (1956).
7. C. V. Banks, R. E. Yerrick, *Anal. chim. acta*, 20, 301 (1959).
8. S. Westerback, K. S. Rajan, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2567 (1965).
9. K. S. Rajan, J. Murase, A. E. Martell, Там же, 91, 4408 (1969).
10. R. P. Carter, R. S. Carrol, R. R. Irani, *Inorg. Chem.*, 6, 939 (1967).
11. Ю. Ф. Белугин, Ю. Н. Дубров, И. Н. Маров, Н. М. Дятлова, Ж. неорг. химии, 17, 3375 (1972).
12. Л. В. Никитина, А. И. Григорьев, Н. М. Дятлова, ЖОХ, 44, № 8 (1974).
13. А. И. Григорьев, Л. В. Никитина, Н. М. Дятлова, Ж. неорг. химии, 19, № 7 (1974).
14. R. J. Motekailis, J. Murase, A. E. Martell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 3353 (1971).
15. L. Maier, *Chimia*, 23, 323 (1969).
16. D. Jiron-Forest, G. Thomas, *Bull. soc. chim. France*, 1972, 390.
17. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, ДАН, 84, 689, 717 (1952).
18. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Г. К. Козлова, В. С. Балабуха, Е. А. Миронова, Л. И. Тихонова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1070; 1960, 651.
19. Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, Е. А. Миронова, В. С. Балабуха, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 351.
20. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова, М. В. Рудомино, М. Н. Русина, Там же, 1967, 1501.
21. K. Moedritzer, R. Irani, *J. Org. Chem.*, 31, 1603 (1965).
22. А. М. Орлов, Л. И. Мизрах, В. Г. Яковлев, Л. Б. Шагалов, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, Авт. свид. СССР, кл. C07 9/38 № 358320 (1972). Бюл. изобр., 1972, № 34.
23. N. M. Djallova, M. J. Kabatchnick, T. Ja. Medved, *Oster Chem. ztg.*, 66, 175 (1965).
24. Л. В. Никитина, А. И. Григорьев, Н. М. Дятлова, ЖОХ, 44, № 7 (1974).
25. Б. В. Жданов, Н. М. Дятлова, ЖФХ, 43, 744 (1969).
26. E. Uhlig, W. Achilles, *J. prakt. Chem.*, 311, 529 (1969); *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, 390, 225 (1972).
27. N. M. Djallova, M. J. Kabatchnik, J. D. Kolpakova, T. a. Medved, M. V. Rudomino, *Proc. of the XVth Intern. Conference on Coordination Chemistry, Moscow, 1973, 1*, 353.
28. М. И. Кабачник, Н. М. Дятлова, Т. Я. Медведь, В. В. Медынец, М. В. Рудомино, ДАН, 164, 1311 (1965).
29. Н. М. Дятлова, Б. В. Жданов, В. В. Медынец, Хим. реакт. и препараты (Труды ИРЕА), 1967, вып. 30, стр. 292.
30. Н. М. Дятлова, В. В. Медынец, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, ЖОХ, 38, 1065, 1071, 1076 (1968).
31. Н. М. Дятлова, В. В. Медынец, Т. Я. Медведь, Хим. реакт. и препарат. (Труды ИРЕА), 1969, вып. 31, стр. 406.
32. А. Ю. Киреева, Н. Ф. Шугал, Н. М. Дятлова, Ж. неорг. химии, 10, 2685 (1973).
33. М. И. Кабачник, Н. М. Дятлова, Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, Е. К. Колова, Авт. свид. СССР, 417432 (1974), Бюлл. изобр., 1974, № 8.
34. Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова, М. В. Рудомино, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1211.
35. Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова, М. В. Рудомино, М. И. Кабачник, Там же, 1970, 815.
36. М. И. Кабачник, Н. М. Дятлова, Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, Н. В. Чурилина, Е. К. Колова, Авт. свид. СССР 417433 (1974), Бюлл. изобр., 1974, № 8.
37. Н. М. Дятлова, В. В. Медынец, Т. М. Балашова, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, ЖОХ, 39, 329 (1969).
38. W. Plöger, N. Schindler, K. Wollmanne, K. H. Worms, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, 389, 119 (1972).
39. F. Kašparek, *Monaths. Chem.*, 99, 2016 (1968).
40. B. Blaser, K.-H. Worms, H.-G. Germscheid, K. Wollmann, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, 381, 247 (1971).
41. J. B. Prentice, O. T. Quimby, R. J. Grabenstetter, D. A. Nicholson, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 6119 (1972).
42. И. Д. Колпакова, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Р. П. Ластовский, Л. В. Крилицкая, Е. М. Уринович, В. А. Смирнова, Хим. пром., 1972, 576.
43. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, И. Д. Колпакова, Авт. свид. 292984 (1971); Бюл. изобр., 1971, № 5; Авт. свид. 276947, 1970, № 24, стр. 26.
44. М. И. Кабачник, Р. П. Ластовский, Т. Я. Медведь, В. В. Медынец, И. Д. Колпакова, Н. М. Дятлова, ДАН, 177, 582 (1967).
45. М. В. Рудомино, Н. В. Чурилина, В. П. Мархаева, Н. М. Дятлова, Тезисы, доклада на V Всес. конф. по химии фосфорорганических соединений, М., 1972, стр. 193.
46. О. Г. Архипова, Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, М. И. Кабачник, Гигиена труда и профзаб., 1967, № 3, 19.

47. О. Г. Архипова, Т. А. Кочеткова, М. В. Рудомино, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, ДАН, 158, 1235 (1964).
48. О. Г. Архипова, Н. М. Дятлова, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, В. В. Медынцева, Бюл. экспер. биол. и мед., 1968, № 12, 66.
49. В. С. Балабуха, Л. И. Тихонова, Л. М. Разбитная, Д. Д. Смолин, Н. О. Разумовский, В сб. Распределение и биологическое действие радиоизотопов, Атомиздат, М., 1960, стр. 466.
50. H. R. Muchlmann, M. Aeschbacher, Helv. Odont. Acta, 14, 30 (1970).
51. H. R. Muchlmann, D. Bowles, A. Schait, G. P. Bernimoulin, Там же, 14, 31 (1970).
52. G. A. Nolen, E. V. Buchler, Toxicol Appl. Pharmacol., 18, 548 (1971); C. A., 74, 110070 (1971).
53. B. Regolati, R. Schmid, H. R. Muchlmann, Helv. Odontol. Acta, 14, 34 (1970).
54. B. Regolati, H. R. Muchlmann, Там же, 14, 37 (1970).
55. B. S. Strates, H. E. Firschein, M. R. Urist, Biochim. biophys. acta, 244, 121 (1971).
56. O. P. Sturzenberger, J. P. Swancar, G. Reiter, J. Periodontol, 42, 416 (1971).
57. M. D. Francis, R. G. G. Russel, H. Fleisch, Science, 165, 1264 (1969).
58. J. Woltgens, S. L. Bonting, O. L. Bijvoet, Isr. J. Med. Sci., 7, 406 (1971); C. A., 75, 651 (1971).
59. H. Fleisch, R. G. G. Russel, S. Bizar, R. C. Muchlbauer, Eur. J. Clin. Invest., 1, 12 (1970); C. A., 73, 64731 (1970).
60. J. Jowsly, K. E. Holley, J. W. Linman, J. Lab. Clin. Med., 76, 126 (1970); C. A., 73, 75402 (1970).
61. B. Regolati, P. Hotz, Helv. Odont. Acta, 14, 42 (1970).
62. Пат. США 3608067 (1971); C. A., 75, 154979m (1971).
63. B. Gugenheim, Helv. Odont. Acta, 14, 45 (1970).
64. Пат. США 3549677 (1970); C. A., 74, 79693n (1971).
65. Англ. пат. 1160640 (1969); C. A., 71, 97791z (1969).
66. Пат. Южн. Афр. 6705273 (1968); C. A., 70, 99536j (1969).
67. Пат. США 3532639 (1970); C. A., 74, 70787p (1971).
68. Пат. ФРГ 2151552 (1972); C. A., 77, 34694j (1972).
69. Пат. США 3671447 (1972); C. A., 77, 79463z (1972).
70. Англ. пат. 1201334 (1970); C. A., 73, 122938g (1970).
71. Пат. ФРГ 1903651 (1969); C. A., 71, 94675g (1969).
72. Пат. ФРГ 2115427 (1971); C. A., 76, 49805z (1972).
73. Пат. Южн. Афр. 6903379 (1968).
74. Бельг. пат. 636763 (1964); C. A., 61, 15792c (1964).
75. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова, И. Д. Колпакова, О. Г. Архипова, Вестн. АН СССР, 1972, № 3, 33.
76. Пат. ФРГ 1937841 (1970); C. A., 72, 135756n (1970).
77. Англ. пат. 1192678 (1970); C. A., 73, 48167n (1970).
78. Франц. пат. 1458492 (1966); C. A., 67, 17387n (1967).
79. Франц. пат. 2014867 (1970); C. A., 74, 13898b (1971).
80. Гол. пат. 6606548 (1966); C. A., 67, 43920a (1967).
81. Франц. пат. 1506840 (1967); C. A., 70, 30328a (1969).
82. Гол. пат. 6604221 (1966); C. A., 66, 55585n (1967).
83. Пат. ФРГ 1191508 (1965); C. A., 63, 5909a (1965).
84. Пат. США 3471406 (1969); C. A., 72, 102091j (1970).
85. Гол. пат. 6413483 (1966); C. A., 65, 13968g (1966).
86. Англ. пат. 1026366 (1966); C. A., 65, 5685a (1966).
87. Пат. США 3159581 (1964); C. A., 62, 4225g (1965).
88. Пат. США 3213030 (1965); C. A., 63, 18487e (1965).
89. Пат. США 3591405 (1971); C. A., 75, 99222g (1971).
90. Пат. США 3400148 (1968); C. A., 69, 96867m (1968).
91. Пат. ФРГ 1133726 (1962); C. A., 57, 15156e (1962).
92. Гол. пат. 6516812 (1966); C. A., 66, 116940g (1967).
93. Пат. ФРГ 2057008 (1972); C. A., 77, 105489j (1972).
94. Гол. пат. 6515420 (1966); C. A., 66, 47599e (1967).
95. Франц. пат. 1398753 (1965); C. A., 64, 3860a (1966).
96. Гол. пат. 6508915 (1967); C. A., 66, 106185s (1967).
97. Гол. пат. 67073756 (1967); C. A., 68, 2291k (1968).
98. Пат. США 3527795 (1970); C. A., 73, 109902d (1970).
99. Пат. США 3511783 (1970); C. A., 73, 16630и (1970).
100. Франц. пат. 1525038 (1968); C. A., 71, 23151e (1969).
101. Пат. ФРГ 1107207 (1961); C. A., 56, 12717a (1962).
102. Пат. США 3387939 (1968); C. A., 69, 28951g (1968).
103. Бельг. пат. 635527 (1963); C. A., 61, 12151f (1964).
104. Пат. США 3410659 (1968); C. A., 70, 21428f (1969).
105. Англ. пат. 990660 (1965); C. A., 63, 4092f (1965).
106. Пат. США 3542918 (1970); C. A., 75, 132922k (1971).

107. Пат. ФРГ 2009693 (1970); С. А., 74, 133034р (1971).
108. З. А. Галай, Ш. Цоодол, И. П. Алимарин, Химийн хурээлэнгийн эрдэм шинжилгээний бүрээл, 1968, 1 (монгольск).
109. W. J. P. Neish, L. Key, *Experientia*, 25, 788 (1969).
110. R. Pribil, V. Vesely, *Talanta*, 14, 591 (1967).
111. С. С. Морозова, Л. В. Никитина, Н. М. Дятлова, Г. В. Серебрякова, Ж. аналит. химии, 29, № 6 (1974).
112. Н. М. Дятлова, Н. Н. Барханова, Химич. реакт и препарат. (Труды ИРЕА), 1966, вып. 29, стр. 206.
113. C. F. Callis, A. F. Kerst, J. W. Lyons, *Coord. Chem. Proc. John C. Balar M. L. Супр.*, 1969, стр. 223.
114. R. R. Irani, C. F. Callis, *J. Phys., Chem.*, 64, 1398 (1960).
115. Бельг. пат. 619619 (1963); С. А., 59, 11566с (1963).
116. Пат. США 3403176 (1968); С. А., 69, 106870у (1968).
117. Пат. США 3475486 (1969); С. А., 72, 12873m (1970).
118. Франц. пат. 1412865 (1965); С. А., 64, 8237h (1966).
119. А. Кунбазаров, А. М. Сорочан, М. М. Сенявин, Ж. неорг. химии, 16, 651 (1911).
120. А. Кунбазаров, М. В. Рудомино, А. М. Сорочан, Н. М. Дятлова, М. М. Сенявин, ЖПХ, 47, № 10 (1974).
121. А. В. Давыдов, Е. С. Пальшин, Ж. аналит. химии, 25, 1558 (1970).
122. Ю. П. Новиков, П. Н. Палей, М. Н. Маргарина, Атомная энергия, 26, 66 (1966).
123. Гол. пат. 6604176 (1966); С. А., 66, 55579р (1967).
124. Гол. пат. 6604037 (1966); С. А., 66, 98413х (1967).
125. Пат. Южн. Афр. 7001208 (1971); С. А., 75, 144022е (1971).
126. Пат. ФРГ 1937031 (1970); С. А., 73, 16639h (1970).
127. Англ. пат. 1230172 (1971); С. А., 75, 25200в (1971).
128. Пат. ФРГ 1082235 (1960); С. А., 55, 12722h (1961).
129. Пат. ФРГ 1235836 (1967); С. А., 68, 4631h (1968).
130. Пат. США 3008816 (1961); С. А., 56, 7740d (1962).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва