

УДК 54-386 : 546.56

Е.К.Трунова, А.В.Шовковая, Э.Вечерникова, А.О.Гудима, Т.А.Макотрик

МЕТАЛЛХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu(II) С ФОСФОНОМЕТИЛАМИНОЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

Исследованы комплексы меди(II) с фосфонометиламиноянтарной кислотой в растворе при соотношении компонентов 1:1, 1:2, 2:1 и $C_{\text{Cu(II)}} = 10^{-3}$ моль/л в широком интервале pH (1—10). Установлено образование комплексов общего состава $\text{Cu}_k(\text{H}_m\text{L})_n(\text{OH})_q$ ($k = 1, 2; m = 3-0; n = 1, 2; q = 0-1$), рассчитаны их константы устойчивости и построены диаграммы распределения. Синтезирован твердый депротонированный комплекс меди, который представляет собой димер состава $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{PMAS})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Методами ИК-спектроскопии, ДТА и неколичественной масс-спектрометрии определено, что конечным продуктом разложения комплекса является нестехиометрический гидроксофосфат меди. Показано, что комплексы Cu(II) с H_4PMAS в растворе и твердом состоянии имеют строение искаженного октаэдра, в экваториальной плоскости которого находятся группы CO, PO, NH и H_2O .

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время большое количество исследований посвящено изучению систем биометаллов с комплексонами, поскольку в результате их взаимодействия образуются комплексы, проявляющие интересные свойства и высокую биологическую активность. Среди таких лигандов особое место принадлежит смешанным хелантам, сочетающим в своем составе различные кислотные группы (карбоксильные и фосфоновые), наиболее известным является N-(фосфометил)глицин (глифосат) [1].

Представителем аминокарбоксифосфоновых комплексонов является фосфонометиламиноянтарная кислота $\text{HOOCCH}_2(\text{COOH})\text{CHNHCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ (H_4PMAS , H_4L), содержащая дополнительную β -карбоксильную группу по сравнению с молекулой глифосата. Показано [2], что H_4PMAS проявляет высокую комплексообразующую способность к некоторым 3d-металлам, а особенно — к ионам меди. Известно [3], что медь является жизненно важным элементом, поскольку входит в состав многих витаминов, гормонов, ферментов, дыхательных пигментов, участвует в процессах обмена веществ, в тканевом дыхании и т.д. Поэтому целью настоящей работы является исследование комплексов фосфонометиламиноянтарной кислоты с ионами меди(II) в растворах и твердом виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Фосфонометиламиноянтарная кислота была получена по методике, описанной в работе [2]. Для синтеза комплексоната меди использовали сульфат ме-

ди $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки х.ч. Точную концентрацию ионов Cu^{2+} определяли методом трилонометрического титрования с индикатором мурексид [4].

Комплексообразование исследовали в растворах методом электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) в широком интервале pH (1—10) при комнатной температуре (20 ± 2 °C), постоянной ионной силе ($\mu = 0.1$, KNO_3), соотношениях $\text{Cu(II)} : \text{H}_4\text{PMAS} = 1:1, 1:2, 2:1$ и концентрации $C_{\text{Cu(II)}} = 10^{-3}$ моль/л. Измерение pH проводили на pH-метре 150-МА, точность определения ± 0.05 . Электронные спектры поглощения растворов изучаемых систем снимали на спектрометре Specord M-40 (50000—11000 cm^{-1}) в кварцевых кюветах, $l = 1$ см.

Расчет констант устойчивости и равновесных концентраций комплексных форм в растворе проводили с помощью математической программы CLINP 2.1 [5]. В матрицу для расчета вводили константы диссоциации H_4PMAS , определенные в работе [2].

Твердые комплексонаты исследовали с помощью комплекса приборов — дериватографа NETZSCH STA 409 и квадрупольного масс-спектрометра QMS403/4 (Balzers), позволяющего проводить одновременно термический и неколичественный масс-спектроскопический анализ, регистрируя увеличение парциального давления газообразных продуктов сгорания. Образцы весом около 20 мг ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) нагревали в атмосфере воздуха (расход воздуха 30 мл/мин) в темпе-

ратурном диапазоне 20—530 °С (скорость нагрева 5 °С/мин) с последующим анализом полученных газообразных продуктов.

ИК-спектры образцов до и после ДТА регистрировали на приборе Nicolet Nexus 670 в диапазоне 4000—400 см⁻¹ в виде таблеток с КВг. Спектры ЭПР записывали на ЭПР-спектрофотометре трисантиметрового диапазона PS 100. X фирмы ADANI. Спектры диффузного отражения (СДО) снимали на спектрометре марки Specord M-40 с приставкой для диффузного отражения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 приведены ЭСП систем Cu(II)—H₄PMAS при pH 3 и 7 с различным соотношением металл : лиганд (1:1 (1а,б), 1:2 (2а,б) 2:1 (3а,б)). В спектрах поглощения наблюдается широкая полоса в области 700—820 нм, которая соответствует электронному переходу ²E_g → ²T_g, что характерно для октаэдрических комплексов меди [6]. По сравнению с поглощением акваиона меди(II) (833 нм) [8] наблюдается смещение максимума поглощения в коротковолновую область, что свидетельствует о прохождении процессов комплексообразования. При увеличении pH для всех изученных систем наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов поглощения, что связано с образованием комплексов разного протонного состава. Аналогичное смещение λ_{max} происходит в системах с избытком металла или лиганда относительно соответствующих максимумов в эквимольных системах, что обусловлено образованием бигомоядерных или бис-комплексов соответственно.

Следует также отметить, что в случае системы Cu(II) : H₄PMAS = 2:1 при pH 7 (рис. 1, кривая 3, б) происходит расщепление максимума поглощения, которое, вероятно, связано с расщеплением уровня ²E_g = ²B_{1g} + ²A_{1g} и тетрагональным искажением октаэдрической структуры [7].

С целью получения сведения о количестве молекул лиганда, входящих во внутреннюю координационную сферу комплексов, изучали зависимость оптической плотности (D) от концентрации H₄PMAS при постоянной концентрации C_{Cu²⁺} = 10⁻³ моль/л и значениях pH 3, 5, 7 (метод добавок) (рис. 2) [9]. Как видно из приведенных данных, при всех исследуемых значениях pH величина D увеличивается с возрастанием концентрации лиганда и при C_{H₄PMAS} =

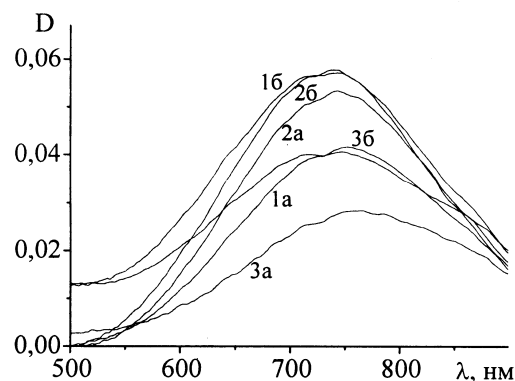


Рис. 1. ЭСП систем Cu(II)—H₄PMAS при pH 3 (а), 7 (б) и соотношении компонентов 1:1 (1), 1:2 (2), 2:1 (3), C_{Cu(II)} = 10⁻³ моль/л.

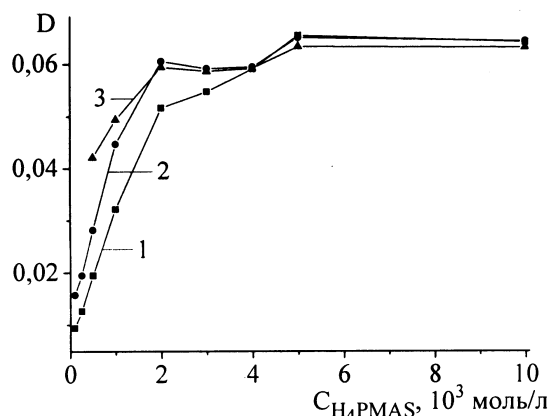


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов (λ = 746 нм) в системе Cu(II)—H₄PMAS от концентрации лиганда. pH 3 (1), 5 (2); C_{Cu(II)} = 10⁻³ моль/л.

= 1·10⁻³ моль/л на кривых наблюдается слабо выраженный перегиб, отвечающий образованию эквимольных комплексов CuH_nL. После достижения двукратного избытка H₄PMAS (2·10⁻³ моль/л) на кривых отмечается перегиб, отвечающий соотношению Cu²⁺ : H₄PMAS = 1:2. Постоянные значения оптической плотности в области концентраций лиганда 2—5·10⁻³ моль/л соответствует образованию комплексов состава Cu(H_nL)₂. Небольшое увеличение оптической плотности при C_{H₄PMAS} > 5·10⁻³ моль/л, вероятно, обусловлено возрастанием межмолекулярных взаимодействий с образованием полиядерных комплексов.

Для определения протонного состава образующихся комплексов изучалась зависимость из-

менения оптической плотности от рН растворов для всех исследуемых систем (рис. 3). С ростом рН ход зависимости $D \rightarrow$ рН для всех исследуемых систем имеет примерно одинаковый характер. В области рН 0.5—3 одинаковое линейное увеличение значения D указывает на

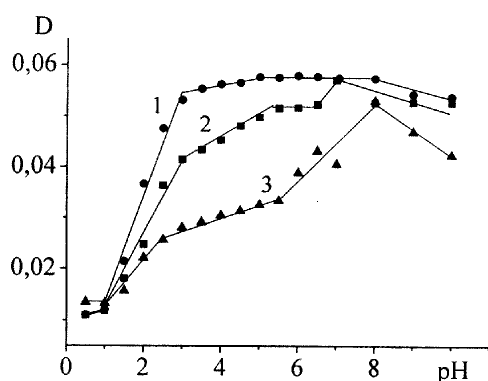


Рис. 3. Зависимость оптической плотности ($\lambda = 746$ нм) от рН для систем: 1 — $\text{Cu}^{2+} : \text{H}_4\text{PMAS} = 1:2$; 2 — $\text{Cu}^{2+} : \text{H}_4\text{PMAS} = 1:1$; 3 — $\text{Cu}^{2+} : \text{H}_4\text{PMAS} = 2:1$.

образование комплексов одинакового протонного состава. При этом точка перегиба на приведенных кривых находится при $\text{pH} \approx 2.85$, что соответствует $\text{p}K_{\text{диссоциации}}$ карбоксильных групп лиганда ($\text{p}K_{\text{COOH}} = 2.86$ [2]). Следовательно, в этой области рН существует комплекс с дипротонированным анионом H_2L^{2-} . В интервале рН 3—6 оптическая плотность снова возрастает с переходом через максимальное значение при $\text{pH} \approx 5.5$. Это значение рН соответствует константе диссоциации фосфоновой группы H_4PMAS ($\text{p}K_{\text{PO}_3\text{H}} = 5.49$ [2]) и, вероятно, в этих условиях образуются монопротонированные комплексы меди. При дальнейшем увеличении рН (6—10) значения D продолжают возрастать, что свидетельствует об образовании устойчивых депротонированных комплексов, которые доминируют в широком кислотном диапазоне. Для системы $\text{Cu(II)} : \text{H}_4\text{PMAS} = 1:2$ значения D значительно выше, чем для систем 1:1 и 2:1, что, вероятно, связано с образованием более устойчивых бис-комплексов.

Математическая обработка зависимости D от рН для изученных систем позволила установить состав образующихся комплексов и рассчитать их константы устойчивости (табл. 1). Как видно из таблицы, значения констант устойчи-

Т а б л и ц а 1

Константы устойчивости комплексов в системе $\text{Cu(II)}-\text{H}_4\text{PMAS}$ ($C_{\text{Cu(II)}} = 10^{-3}$ моль/л)

Форма комплекса*	$\lg K_{\text{уст}}$		
	1 : 1	1 : 2	2 : 1
CuH_3L	3.15	3.44	—
CuH_2L	10.57	10.84	10.77
CuHL	16.67	15.93	—
$\text{Cu}_2(\text{HL})\text{L}$	18.21	—	—
CuL	21.60	—	—
$\text{CuL}(\text{OH})$	22.12	—	21.27
$\text{Cu}(\text{H}_3\text{L})_2$	—	6.34	—
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2$	—	14.56	—
$\text{Cu}(\text{HL})_2$	—	20.24	—
CuL_2	—	32.80	—
$\text{Cu}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{L})$	—	12.78	—
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$	—	25.46	—
$\text{CuL}_2(\text{OH})$	—	28.53	—
$\text{Cu}_2\text{H}_3\text{L}$	—	—	3.58
$\text{Cu}_2\text{H}_2\text{L}$	—	—	8.17
Cu_2HL	—	—	13.29
$\text{Cu}_2\text{HL}(\text{L})$	—	—	16.43
Cu_2L	—	—	22.46
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})$	—	—	23.15

* Формальные заряды комплексных ионов опущены.

вости закономерно увеличиваются при образовании менее протонированных форм комплексов, что связано с увеличением числа координированных групп или их основности при отщеплении каждого последующего протона. При переходе от монопротонированного к среднему комплексу резкое увеличение констант устойчивости свидетельствует о депротонировании аминогруппы и образовании прочной связи $\text{Cu}-\text{N}$.

По значениям констант устойчивости были рассчитаны диаграммы распределения комплексных форм, образующихся в системе $\text{Cu(II)}-\text{H}_4\text{PMAS}$ в зависимости от рН (рис. 4). Из диаграмм распределения видно, что в исследуемых системах, независимо от соотношения компонентов, комплексообразование начинается в кислой среде с образованием три- и дипротонированных форм комплексов. При $\text{pH} > 3$ доминирующими являются комплексы с HL^{3-} и L^{4-} -анио-

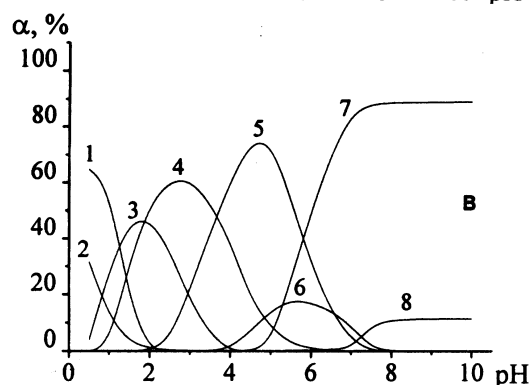
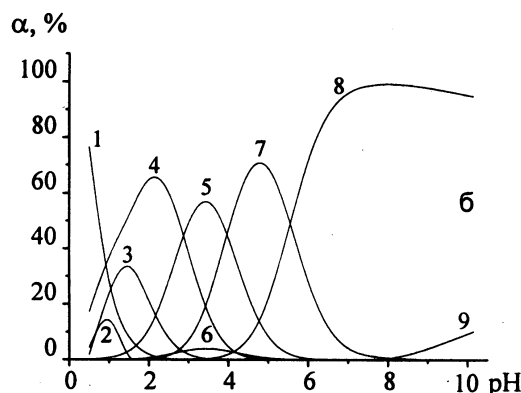
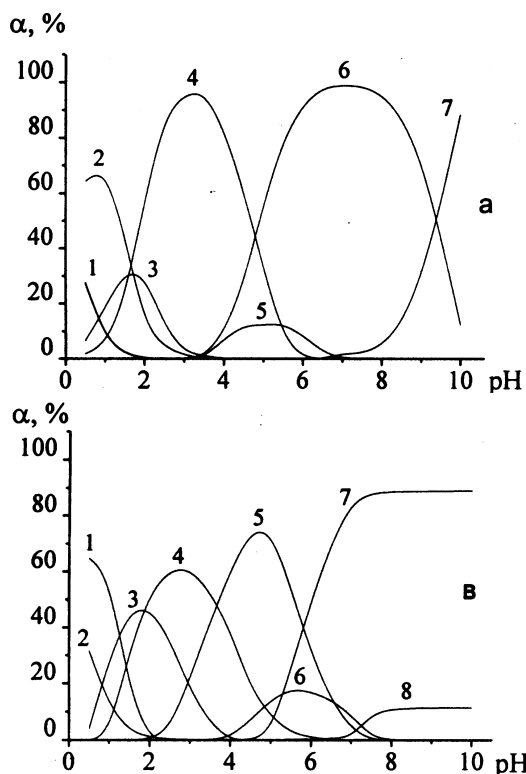


Рис. 4. Диаграммы распределения комплексных форм в системе Cu(II) : H₄PMAS = 1:1 (а), 1:2 (б), 2:1 (в). а: 1 — Cu²⁺; 2 — CuH₃L; 3 — CuH₂L; 4 — CuHL; 5 — Cu₂(HL)(L); 6 — CuL; 7 — CuL(OH); б: 1 — Cu²⁺; 2 — Cu(H₃L)(H₂L); 3 — CuH₂L; 4 — Cu(H₂L)₂; 5 — Cu(H₂L)(HL); 6 — CuHL; 7 — Cu(HL)₂; 8 — CuL₂; 9 — CuL₂(OH); в: 1 — Cu²⁺; 2 — Cu₂(H₃L); 3 — CuH₂L; 4 — Cu₂(H₂L); 5 — Cu₂(HL); 6 — Cu₂(HL)(L); 7 — Cu₂L(OH); 8 — Cu₂L. C_{Cu(II)} = 10⁻³ моль/л.

Т а б л и ц а 2

Значение λ_{\max} и функциональные группы лиганда, входящие в экваториальную плоскость комплексов в системе Cu(II)—H₄PMAS

Комплекс	Экваториальные донорные группы	λ_{\max} , нм		$\Delta\lambda/2$
		рассчи- тано	най- дено	
CuH ₃ L	PO, 3H ₂ O	782	818	18.0
CuH ₂ L	CO, PO, 2H ₂ O	749	788	19.5
CuL	CO, PO, NH, H ₂ O	672	742	35.0
	2CO, NH, H ₂ O	689		26.5
CuL(OH)	CO, PO, NH, OH	632	717	41.5
Cu(H ₂ L) ₂	2CO, 2PO	673	746	36.5
CuL ₂	2CO, 2NH	623	719	48.0

ном H₄PMAS, существующие в широком диапазоне pH, что, вероятно, связано с образованием связей ц.а. со всеми донорными группами лиганда.

По данным электронной спектроскопии определено ближайшее окружение иона меди в экваториальной плоскости комплексов (табл. 2).

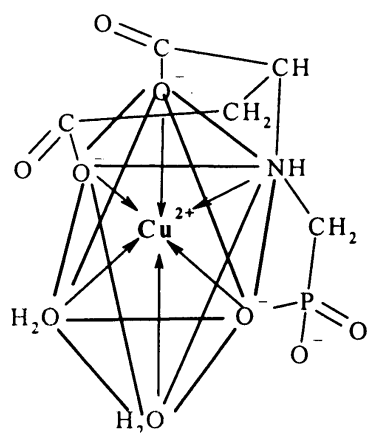
Расчет проводили по формуле:

$$\lambda_{\max} = 10^3 / \sum_{i=4}^4 n_i \bar{\nu}_i,$$

где $\bar{\nu}_i$ представляет индивидуальный вклад каждой донорной группы в поле лиганда в комплексе [10, 11]. Смещение максимума поглощения в длинноволновую область обусловлено влиянием донорных атомов в аксиальных положениях полиэдра.

Для комплекса CuL ($\lambda_{\max} = 742$ нм) можно предположить два различных типа экваториального окружения катионов меди (табл. 2, строки 3, 4). Однако в данном случае образуется комплекс, содержащий в экваториальной плоскости группы CO, PO, NH, H₂O, что обусловлено более высоким значением bathochromic shift (742 — 672 = 70 нм) данной формы комплекса. Образование комплексона с экваториальной плоскостью Cu(N—O(CO)—O(PO)—O(H₂O)) хорошо согласуется с пространственным расположением донорных групп фосфометиламиноянтгарной кислоты.

Предполагаемое строение эквимольного комплекса CuL²⁻ представлено ниже:



Для бис-комплексов N-(фосфометил)глицината меди [12, 13] по низким значениям bathochromного смещения в ЭСП предполагалось наличие лишь одного атома азота в экваториальной плоскости комплексоната. Однако для высших комплексов меди с фосфометиламиноянтарной кислотой высокие значения констант устойчивости комплексов CuL_2 предполагают наличие двух атомов азота в экваториальной плоскости полиэдра. Незначительное смещение максимума в ЭСП в коротковолновую область для CuL_2 , вероятно, обусловлено сильным вкладом донорных атомов в аксиальных позициях, что приводит к образованию искаженного октаэдра и к гипсохромному сдвигу полосы поглощения на 48 нм (на каждую карбоксильную группу). Рассчитанное значение близко к экспериментально найденному для эквимольных комплексов меди с EDTA [11], содержащих два аминных атома в экваториальной плоскости октаэдра.

Для синтеза депротонированного комплекса Cu(II) с H_4PMAS выбраны условия, в которых, согласно диаграммам распределения, данный комплекс является доминирующим. Состав полученного фосфометиламиносукцината меди устанавливали методом химического анализа и термогравиметрии.

Синтез комплекса осуществляли взаимодействием водных растворов сульфата меди и фосфометиламиноянтарной кислоты при их эквимольном соотношении и pH 7. Значения pH корректировали введением NaOH. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 3 ч. После охлаждения раствора твердый комплексонат осаждали этанолом (выход ~88%). Резуль-

таты химического анализа комплекса, приведенные ниже, показали, что он выделяется в виде димера и его состав отвечает формуле $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{PMAS})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Элемент	Cu	Na	C	N	H	P
Найдено, %	17.66	12.79	18.69	3.89	3.34	8.62
Рассчитано	17.36	12.76	18.57	3.78	3.40	8.72

В спектрах ЭПР выделенного соединения наблюдается синглетная полоса $g=2.28$, соответствующая иону Cu^{2+} , расщепление которой свидетельствует об образовании димерного комплекса. Димерное строение характерно для фосфонатов. При координации донорные атомы лиганда занимают лишь 4 координационных места октаэдра, в остальных находятся атомы кислорода фосфоновой группы соседней молекулы лиганда, образующие мостик O–P–O [14].

Гидратный состав комплекса и его термические характеристики определяли методом ДТА (рис. 5). Разложение комплекса Cu(II) с H_4PMAS происходит в несколько стадий, которым на кривой ТГ соответствуют ступеньки, а на кривой ДТГ — сигналы. При температуре 80 °C на кривой ДТГ имеется широкий расщепленный максимум потери массы, сопровождающийся незначительным эндоэффектом (90 °C) на кривой ДТА. При этом на кривой масс-спектра для H_2O в области $t = 90\text{—}120$ °C (с максимумом 108 °C) фиксируется соответствующий сигнал. Величина $-\Delta m_{\text{эксп}}$ на этом участке составляет 6.6 % ($-\Delta m_{\text{теор}} = 6.28$ %), что соответствует отщеплению 2.5 молекул воды. Достаточно широкий температурный интервал дегидратации позволяет заключить, что молекулы воды связаны с комплексным ионом как внутренне-, так и внешнесферно. Начиная с 244 °C происходит постепенное разложение органической части комплекса, сопровождающееся декарбоксилированием и отщеплением аминных групп в виде соответствующих газообразных оксидов. Этот процесс сопровождается сильным экзоэффектом при 256 °C. В интервале температур 340—410 °C процесс разложения идет бурно с выделением тепла (экзоэффекты при 344 и 404 °C) и значительной потерей массы ($-\Delta m_{\text{эксп}} = 23.3$ %). При этом происходит дальнейшее разрушение органического фрагмента молекулы и окисление углеводородных радикалов. Конечная температура разложения комплекса

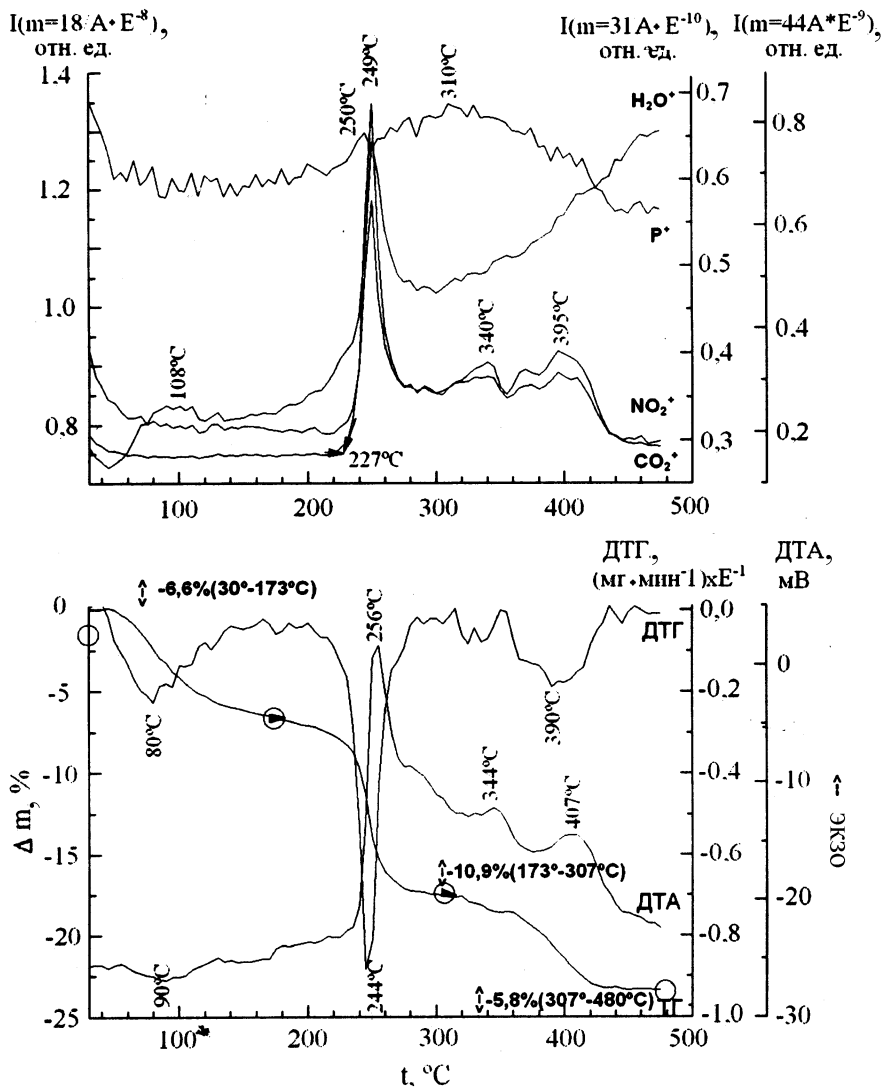


Рис. 5. Термограмма комплекса $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{PMAS})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

480 °C. Следует отметить, что процесс термодеструкции комплекса почти не затрагивает фосфоновую группировку, поскольку масс-спектрометрическая кривая, соответствующая фосфору, остается во всем исследуемом температурном интервале практически неизменной. Небольшое увеличение содержания воды в образце при высоких температурах, вероятно, связано с ее образованием из выделяющегося во время разложения водорода и кислорода воздуха. Поэтому конечным продуктом разложения комплекса является нестехиометрический гидроксофосфат меди, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (табл. 3) и работы [15].

Для определения геометрии координационного полиэдра фосфонометиламиносукцината меди и характера связывания центрального атома с донорными группами лиганда были сняты спектры диффузного отражения и ИК-спектры (до и после ДТА) комплекса. В СДО наблюдается максимум при $\lambda_{\text{max}} = 762 \text{ нм}$, соответствующий $d-d$ -переходу (${}^2E_g \rightarrow {}^2T_g$) иона меди в октаэдрическом окружении [6]. Небольшой bathochromный сдвиг максимума поглощения в спектрах твердого комплекса по сравнению с ЭСП растворов ($\lambda_{\text{max}} = 746 \text{ нм}$) указывает на уменьшение степени аксиального искажения, причиной которого может быть усиление акцепторных свойств комплексона за счет димеризации комплекса. Однако при переходе от водных растворов комплекса к его твердому состоянию структура электронных спектров остается прежней из-за отсутствия существенных структурных изменений ближайшего окружения иона меди как в растворе, так и в твердом виде.

Характеристические частоты в ИК-спектрах комплексона и его медного комплексоната приведены в табл. 3. В ИК-спектре комплекса присутствует широкая полоса в области $3400\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$, которая относится к валентным колебаниям кристаллизационной (3431 см^{-1}) и координированной (3251 см^{-1}) воды [16]. В спектре комплексоната отсутствуют валентные колебания недиссоциированной карбоксильной группы (для H_4PMAS при 1716 см^{-1}), а симметричные и антисимметричные колебания диссоциированных COO^- -групп (1420 и 1616 см^{-1} соответственно) смещены в область низких частот относительно аналогичных полос в спектрах фосфонометиламиноянтарной кислоты. Причем разница в положении полос $\nu_s\text{COO}^-$ и $\nu_{as}\text{COO}^-$ в комплексе составляет $\Delta\nu = 223 \text{ см}^{-1}$, что

Т а б л и ц а 3

Основные колебательные частоты ИК-спектров и их отнесение в H_4PMAS и ее комплексах с $Cu(II)$, cm^{-1}

Группа	H_4PMAS	$CuPMAS$	$CuPMAS$ *
$\nu(H_2O)$	3423	3431	3438
$\nu(NH)$	3007	2927	—
$\nu(C=O)_{COOH}$	1716	—	—
$\nu_{as}(C=O)_{COO^-}$	1637	1623	—
$\nu_s(C=O)_{COO^-}$	1400	1417	—
$\nu_{as}(PO_3)$	1174	1132	—
$\nu(P=O)$	1070	1055	1043
$\nu_s(PO)$	923	970	962
$\nu(Cu-O)$	—	638; 615	661; 565
$\nu(Cu-N)$	—	463	—

* После ДТА.

свидетельствует о монодентатном характере связывания карбоксильных групп с ионом металла [17]. В спектре комплексоната после ДТА отсутствуют сигналы карбоксильных групп, что связано с их разложением.

Полосы поглощения в области 923—1174 cm^{-1} относятся к колебаниям фосфоновой группы, которые в спектрах комплексах претерпевают существенный сдвиг относительно соответствующих полос для H_4PMAS , что свидетельствует о координации фосфоновых групп ионами меди. Наличие небольшого расщепления сигнала $\nu_{as}(PO_3)$ при 1132 cm^{-1} подтверждает предположение о димерном строении комплекса. Сигналы фосфоновой группы сохраняются после термического анализа, что обусловлено образованием при распаде комплекса фосфатов меди.

В спектре присутствуют полосы при 615 и 638 cm^{-1} , обусловленные ν -колебаниями связей $Cu-O$, а полосе при 463 cm^{-1} соответствуют связи металл-азот.

Таким образом, исследование комплексов $Cu(II)$ с фосфометиламиноянтарной кислотой показало, что в растворе в широком диапазоне pH образуются высокоустойчивые разнопротонированные комплексы общего состава $Cu_k(H_mL)_n(OH)_q$ ($k=1, 2$; $m=3-0$; $n=1, 2$; $q=0-1$). В исследованном твердом депротонированном комплексе медь связана со всеми функциональными

группами — аминным азотом, фосфоновой, карбоксильными и за счет мостиковой функции фосфоновой группы образует димер $Na_4[Cu(PMAS)(H_2O)]_2 \cdot 0.5H_2O$.

РЕЗЮМЕ. Досліджено комплекси міді(II) з фосфометиламіноянтарною кислотою в розчині при співвідношенні компонентів 1:1; 1:2; 2:1 та $C_{Cu(II)}=10^{-3}$ моль/л у широкому інтервалі pH (1—10). Встановлено утворення комплексів загального складу $Cu_k(H_mL)_n(OH)_q$ ($k=1, 2$; $m=3-0$; $n=1, 2$; $q=0-1$), розраховано їх константи стійкості та побудовано діаграми розподілу. Синтезовано твердий депротонований комплекс міді, який є димером складу $Na_4[Cu(PMAS)(H_2O)]_2 \cdot 0.5H_2O$. Методами ІЧ-спектроскопії, ДТА і неkilкісної мас-спектрометрії визначено, що кінцевим продуктом розкладу комплексу є нестехіометричний гідроксофосфат міді. Показано, що комплекси $Cu(II)$ з H_4PMAS у розчині і твердому стані мають будову викривленого октаедру, в екваторіальній площині якого знаходяться групи CO , PO , NH і H_2O .

SUMMARY. The complexes of copper(II) with phosphonomethylaminosuccinic acid (H_4PMAS) with a ratio of components 1:1; 1:2; 2:1; $C_{Cu(II)}=10^{-3}$ mol/l was investigated over a wide pH range (1—10). The formation of the complexes of general formula $Cu_k(H_mL)_n(OH)_q$ ($k=1, 2$; $m=3-0$; $n=1, 2$; $q=0-1$) has been established. Stability constants of complexes has been calculated and diagrams of its distribution are presented. It has been established that the solid deprotonated copper complex is a dimer which composition corresponds to the formula $Na_4[Cu(PMAS)(H_2O)]_2 \cdot 0.5H_2O$. By IR spectroscopy, DTA and nonquantitatively mass-spectrometry has been determined that the final product of decomposition of the complex is non-stoichiometric copper hydroxyphosphate. It was shown that complexes of $Cu(II)$ with H_4PMAS have the structure of the distorted octahedron, which have CO , PO , NH groups and H_2O in the equatorial plane of complexes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Franz J.E., Mao M.K., Sikorski J.A. Glyphosate. A Unique Global Herbicide. -Washington, DC, ACS Monograph № 189, 1998. -P. 678.
2. Шовкова Г.В., Трунова О.К., Гудима А.О. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 7—8. -С. 79—85.
3. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. -М.: Мир, 2004.
4. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. -М.: Наука, 1990.
5. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на

- поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
6. Hathaway B.J. // Comprehensive Coordination Chemistry / Eds. G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McCleverty. -Oxford: Pergamon Press, 1987. -P. 533—774. -Vol. 5.
 7. Волков С.В., Гриценко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. -Киев: Наук. думка, 1977.
 8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
 9. Сапрыкова З.А., Боос Г.А., Захаров А.В. Физико-химические методы исследования координационных соединений в растворах. -Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1988.
 10. Villo E.J. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. -1974. -10, № 8. -P. 613—617.
 11. Prenesti E., Daniele P.G., Berto S., Toso S. // Polyhedron. -2006. -25, № 15. -P. 2815—2823.
 12. Paschevskaya N.V., Bolotin S.N., Sklyar A.A. et al. // J. Mol. Liq. -2006. -126. -P. 89—94.
 13. Daniele P.G., De Stefano C., Prenesti E., Sammartano S. // Talanta. -1997. -45. -P. 425—431.
 14. Clearfield A. // Curr. Opin. Solid. State Mat. Sci. -2002. -6, № 6. -P. 495—506.
 15. Лиферович Р.П., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. и др. // Записки Всерос. менделеев. общ-ва, 1997. -№ 4. -С. 80—88.
 16. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
 17. Deacon G.B., Phillips R.J. // Coord. Chem. Rev. -1980. -33, № 3. -P. 227—250.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт неорганической химии Чешской
академии наук, Прага

Поступила 12.03.2012