

УДК 541.49: 546.73 + 546.74 + 546.56 – 54-386

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

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Co(II), Ni(II) И Cu(II) С N-(ФОСФОНОМЕТИЛ)АМИНОЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

Синтезированы и исследованы твердые комплексы Co(II), Ni(II) и Cu(II) с N-(фосфометил)аминоянтарной кислотой. Методами спектроскопии диффузного отражения, ИК-спектроскопии, ДТА и РСА установлено строение комплексов. Показано, что комплексы являются кристаллогидратами и имеют строение искаженного октаэдра, в котором ионы металлов связаны с α - и β -карбоксильными, фосфоновой и иминогруппами лиганда. Термическая устойчивость комплексов уменьшается в ряду Cu(II) < Ni(II) < Co(II) и связана с переходом от димерного строения для медного комплекса к полимерному для комплексов никеля и кобальта. Методом РСА установлено строение изоструктурных комплексов $\text{NaM}_{12}(\text{PMAS})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}(\text{OH})$ ($\text{M} = \text{Co(II), Ni(II)}$), в которых в элементарной ячейке кристалла присутствуют два по-разному координированных иона металла, связанных между собой мостиковыми кислотными группами.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время возрастает интерес к исследованию модифицированных комплексов, которые содержат одновременно фосфоновые и карбоксильные группы возле атома азота, поскольку такие соединения имеют ряд преимуществ перед классическими комплексами (образуют больший набор металлокомплексов, проявляют специфические свойства и высокую биологическую активность) [1—6]. Гетерофункциональные аминокарбоксифосфоновые кислоты и их комплексы находят применение для дизайна различных гибридных материалов, в промышленности и сельском хозяйстве [6—9]. Основными представителями таких соединений являются производные глицина — фосфометилглицин, фосфометиламинодиуксусная кислота, бисфосфометилглицин. Получен новый комплекс подобного типа — N-(фосфометил)аминоянтарная кислота $\text{HOOCCH}_2(\text{COOH})\text{CHNHCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ (H_4PMAS) [10], которая имеет дополнительную β -карбоксильную группу по сравнению с молекулой фосфометилглицина и является структурным изомером фосфометиламинодиуксусной кислоты.

Ранее в водных растворах исследовали N-(фосфометил)аминосукцинаты Co(II), Ni(II) и Cu(II), для которых зафиксировано образование устойчивых комплексов, определены области их существования, состав и строение [11—13]. Методом электронной спектроскопии показано образование октаэдрических комплексов

для данных 3d-металлов, однако для кобальтового комплексоната характерно образование тетраэдрического комплексоната в щелочной среде. Представляет интерес исследовать строение депротонированных N-(фосфометил)аминосукцинатов Co(II), Ni(II) и Cu(II) в твердом состоянии и определить характерные особенности их строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали фосфометиламиноянтарную кислоту, синтезированную согласно методике [10]. Для синтеза комплексов применяли неорганические соли хлоридов или сульфатов соответствующих 3d-металлов марки ч.д.а. Депротонированные комплексонаты Co(II), Ni(II), Cu(II) в твердом состоянии получали из концентрированных водных растворов, осаждая образовавшиеся комплексы этанолом. Кристаллические полиядерные N-(фосфометил)аминосукцинаты Co(II) и Ni(II) были получены из растворов при медленном испарении растворителя при комнатной температуре.

Спектры диффузного отражения (СДО) снимали на спектрометре марки Specord M-40 с приставкой для диффузного отражения. Термические характеристики твердых комплексонатов исследовали в температурном диапазоне 20—530 °С (скорость нагрева 5 °С/мин) с помощью комплекса приборов — дериватографа Netzsch Sta 409 и квадрупольного масс-спектрометра QMS403/4 (Balzers), позволяющие проводить од-

новременно термический и не-количественный масс-спектро-скопический анализ полученных газообразных продуктов термолиза. ИК-спектры образцов до и после ДТА регистрировали на приборе Nicolet Nexus 670 в диапазоне 4000—400 см⁻¹ в виде таблеток с KBr. Рентгенофазовый анализ продуктов термолиза проводили на приборе Philips X'pert Pro. Рентгеноструктурные исследования полиядерных комплексо-натов кобальта и никеля вы-полняли на монокристалльном дифрактометре Bruker Smart Apex2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Определен гидратный состав и получены термические характеристики (табл. 1) комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с PMAS (рис. 1).

Процесс дегидратации для соединений I–III протекает в достаточно широком температурном интервале. При более низких температурах отщепляются внешнесферные молекулы воды, в области 150–200 °С происходит удаление мо-

Т а б л и ц а 1

Термическая устойчивость N-(фосфометил)аминоянтарной кислоты и ее комплексов с Co(II), Ni(II) и Cu(II) на стадии дегидратации

Комплекс	Процесс дегидратации				$t_{\text{дестр}}, ^\circ\text{C}$	
	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$ (эффект)	$\Delta m_{\text{теор}}$	$\Delta m_{\text{эксп}}$	H ₂ O, моль	нача- ло	ко- нец
		%				
Na ₂ CoPMAS·3.5H ₂ O (I)	98 (эндо)	16.12	16.09	3.5	400	475
Na ₂ NiPMAS·4H ₂ O (II)	101 (эндо)	18.01	18.05	4	376	500
Na ₂ CuPMAS·1.5H ₂ O (III)	80 (эндо)	7.51	7.51	1.5	244	440

лекул H₂O, входящих во внутреннюю координационную сферу комплексов. Следует отметить, что комплекс CuPMAS более прочно удерживает воду, поскольку его дегидратация заканчивается при более высокой температуре (215 °С), чем для аналогичных комплексов Co(II) и Ni(II) (185 и 188 °С соответственно).

Нагревание безводных металлохелатов показало их различную термическую устойчивость (рис. 1). Так, N-(фосфометил)аминосукцината Co(II) и Ni(II) устойчивы до температуры 400 и 376 °С соответственно. При этих температурах происходит распад органического лиганда, который сопровождается декарбоксилированием, дегидратированием и отщеплением иминогрупп в виде соответствующих газообразных оксидов, что подтверждается данными масс-спектрометрического анализа. Для обоих комплексо-натов разложение в области темпера-

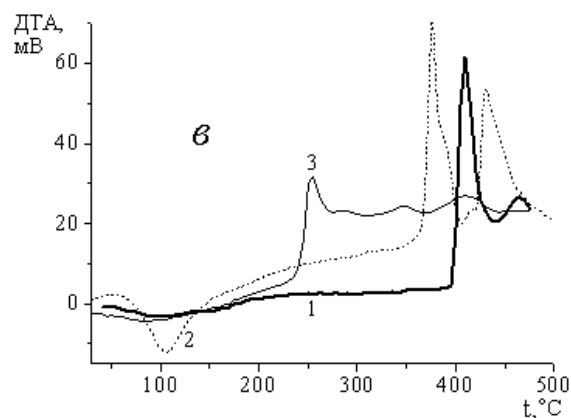
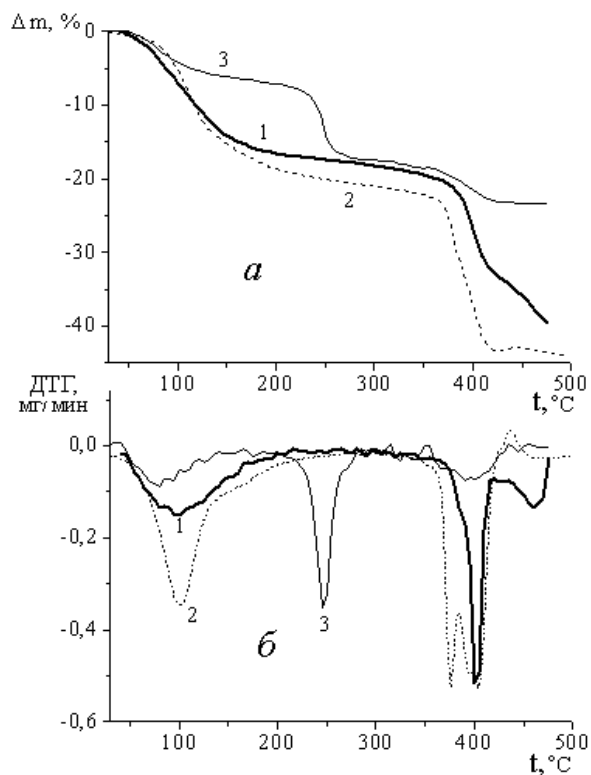


Рис. 1. Термогравиграмма комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с H₄PMAS: ТГА (а), ДТГ (б) и ДТА (в). 1 — CoPMAS; 2 — NiPMAS; 3 — CuPMAS.

тур 360—475 °С сопровождается экзотермическими эффектами (410 и 464 °С для CoPMAS; 376 и 431 °С для NiPMAS) и значительной потерей массы образцов: $\Delta m_{\text{эксп}} = 43.22\%$ (CoPMAS) и 32.66 % (NiPMAS).

Комплекс CuPMAS разлагается при температуре 244 °С (с сильным эндоэффектом при 256 °С), что значительно ниже, чем для аналогичных комплексов Ni(II) и Co(II). В интервале температур 340—410 °С процесс разложения идет бурно с выделением тепла (экзоэффекты при 344 и 404 °С) и значительной потерей массы ($-\Delta m_{\text{эксп}} = 23.3\%$).

Вероятно, в случае комплексов CoPMAS и NiPMAS образуются комплексы полимерного строения, о чем свидетельствует их высокая термическая устойчивость по сравнению с устойчивостью чистого лиганда ($t_{\text{разл}} \approx 200$ °С). В случае N-(фосфометил)аминосукцината меди образуется комплекс димерного строения, что обуславливает разложение комплексонов уже при температуре 244 °С, что на 132 и 156 °С меньше, чем соответствующие эффекты для комплексов Ni(II) и Co(II).

Следовательно, термическая устойчивость комплексонов уменьшается в ряду Cu(II) < Ni(II) < Co(II) и связана с переходом от димерного строения комплекса к полимерному. Учитывая, что лиганд имеет дентатность, равную 4, то, по всей вероятности, 4 места в координационной сфере комплекса займут донорные атомы одной молекулы PMAS⁴⁻ (атом азота имино-группы и атомы кислорода α -, β -карбокисильных и фосфоновой групп), молекула воды и атом кислорода фосфоновой группы соседней молекулы PMAS⁴⁻. Таким образом, будут образовываться комплексы димерного или полимерного строения за счет мостиковой фосфоновой группы.

Твердые N-(фосфометил)аминосукциаты Co(II), Ni(II) и Cu исследовали методом спектроскопии диффузного отражения с целью определения формы координационного полиэдра.

На основе максимумов полос поглощения основных *d-d* переходов металлов и их отнесения (табл. 2) можно сделать вывод, что все исследованные комплексы имеют строение искаженного октаэдра.

Анализ ИК-спектров N-(фосфометил)аминосукциатов 3*d*-металлов показал, что коорди-

Т а б л и ц а 2

Максимумы поглощения СДО и их отнесение для N-(фосфометил)аминосукциатов Co(II), Ni(II) и Cu(II)

Комплекс	$\nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	Переход
CoPMAS	18640	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	19520	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$
NiPMAS	13600	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g(D)$
	14880	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{1g}(F)$
	24800	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{1g}(P)$
CuPMAS	13120	${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$

Т а б л и ц а 3

Основные колебательные частоты ИК-спектров и их отнесение в NiPMAS и ее комплексах до (1) и после (2) ДТА

Группы	$\nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$					
	CoPMAS		NiPMAS		CuPMAS	
	1	2	1	2	1	2
$\nu(\text{OH})$	3415,	3440	3423,	3433	3431,	3438
	3246		3246		3267	
$\nu(\text{CH}_2)$	2927,	—	2924,		2927	—
	2989		2989			
$\nu(\text{COOH})$	—	—	—	—	—	—
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1622	—	1616	—	1623	—
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1404	—	1402	—	1417	—
$\nu_{as}(\text{PO}_2)$	1136	1140	1124	1163	1132	1159
$\nu_s(\text{PO}_2)$	1084	1109	1082	1105	1113	1068
$\nu_{as}(\text{PO}_3)$	1057	—	1053	1086,	1055	1043
				1034		
$\nu_s(\text{PO}_3)$	966	995	968,	904	970	962,
			987			908
$\nu(\text{M-O})$	503	557	507	565	511	661,
	544	625	547		571	565
	584	638	590		615	
	617		615		638	
$\nu(\text{M-N})$	420	—	442	—	445	—

нация иона металла осуществляется всеми функциональными группами лиганда (табл. 3).

В спектре комплексонов отсутствуют валентные колебания недиссоциированной кар-

боксильной группы (для H_4PMAS при 1716 см^{-1} [12]), а разница в положении полос $\nu_s\text{COO}^-$ и $\nu_{as}\text{COO}^-$ во всех комплексах примерно одинакова и составляет $\sim 200\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о монокординатной координации карбоксильных групп.

Необходимо отметить, что для комплексов CoPMAS и NiPMAS интенсивность полос поглощения асимметричных и симметричных колебаний фосфоновой группы приблизительно одинакова, тогда как в комплексе CuPMAS $\nu_s(\text{PO}_2)$ проявляются только в виде небольшого плеча. Это может свидетельствовать о разной длине связей $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ в медном N -(фосфонометил)аминосукцинате, что, вероятно, связано с димерным строением данного комплекса.

В низкочастотной области спектра находятся мультиплетные полосы, относящиеся к валентным колебаниям связей $\text{M}-\text{O}$ ($500\text{--}640\text{ см}^{-1}$) и $\text{M}-\text{N}$ ($420\text{--}450\text{ см}^{-1}$).

В ИК-спектрах комплексов $3d$ -металлов с N -(фосфонометил)аминоянтарной кислотой присутствует интенсивная широкая полоса в области $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебаниям молекул воды. Расщепление этой полосы указывает на различный тип связи H_2O в комплексах — полоса поглощения с большей частотой соответствует внешнесферно-связанной воде, с меньшей — относится к молекулам воды, входящих во внутреннюю координационную сферу комплексов. Полученные данные согласуются с результатами дифференциально-термического анализа.

В ИК-спектрах продуктов термического разложения N -(фосфонометил)аминосукцинатов отсутствуют полосы поглощения карбоксильных и иминогрупп, но отчетливо зафиксированы сигналы, характерные для поглощения PO_3 -группы и связей $\text{M}-\text{O}$. Это указывает на то, что после термодеструкции комплексонатов $3d$ -металлов в продуктах их разложения содержатся преимущественно фосфаты и оксиды соответствующих металлов. Данный вывод подтверждается результатами рентгенофазового ана-

лиза, согласно которому продуктами термического разложения N -(фосфонометил)аминосукцинатов являются: Co_3O_4 , $\beta\text{-NaCoPO}_4$, $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ — для CoPMAS ; NiO , NiC , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — для NiPMAS ; Na_2SO_4 , $\text{Na}_5\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4\text{HPO}_4)$ — для CuPMAS .

В кристаллическом состоянии получены депротонированные полиядерные металлохелаты общей формулы $\text{NaM}_{12}(\text{PMAS})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}(\text{OH})$ ($\text{M} = \text{Co(II)}$ и Ni(II)). По данным РСА, комплексы изоструктурны, кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии с $1/6$ молекулы в независимой части (табл. 4, рис. 2).

В элементарной ячейке кристалла (рис. 2) присутствуют 2 типа октаэдрически координированных ионов металла, связанных между собой мостиковыми атомами кислорода карбоксильной и фосфоновой групп. Атом металла $\text{M}(1)$ образует с лигандом одновременно два пятичленных и один шестичленный, сопряженных по атому $\text{N}(1)$, хелатных металлоцикла: один из которых аминифосфоновый — $\text{M}(1)\text{O}(2)\text{P}(1)\text{C}(1)\text{N}(1)$ находится в экваториальной плоскости, а два — глициновый цикл $\text{M}(1)\text{N}(1)\text{C}(2)\text{C}(3)\text{O}(4)$ и 6-членный β -аланиновый цикл $\text{M}(1)\text{N}(1)\text{C}(2)\text{C}(4)\text{C}(5)\text{O}(6)$ — в аксиальной плоскости координационного полиэдра. До октаэдрического окружения иона металла $\text{M}(1)$ дополняется двумя фосфонатными атомами кислорода ($\text{O}(1\text{A})$, $\text{O}(2\text{A})$) двух соседних молекул лиганда PMAS^{4-} .

Т а б л и ц а 4

Данные рентгеноструктурного анализа комплексов $\text{NaCo}_{12}(\text{PMAS})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}(\text{OH})$ и $\text{NaNi}_{12}(\text{PMAS})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}(\text{OH})$ [14, 15]

Параметры	Брутто-формула	
	$\text{C}_{30}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{NaCo}_{12}\text{O}_{60}\text{P}_6$	$\text{C}_{30}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{NaNi}_{12}\text{O}_{60}\text{P}_6$
Молекулярная масса	2392.9	12390.27
Сингония, пространственная группа	Ромбоэдрическая, $R\bar{3}$	Ромбоэдрическая, $R\bar{3}$
Параметры ячейки, Å	$a = 13.4686(2)$, $\alpha = 104.1860(10)$	$a = 13.3789(2)$, $\alpha = 103.81(10)$
Объем ячейки V , Å ³	2172.13(6)	2144.42(6)
Z	1	1
$d_{\text{расч}}$, г/см ³	1.829	1.851
μ , мм ⁻¹	2.447	2.792
T , К	173(2)	173(2)
Длина волны, λ, Å	$\text{MoK}\alpha$ 0.71073	$\text{MoK}\alpha$ 0.71073

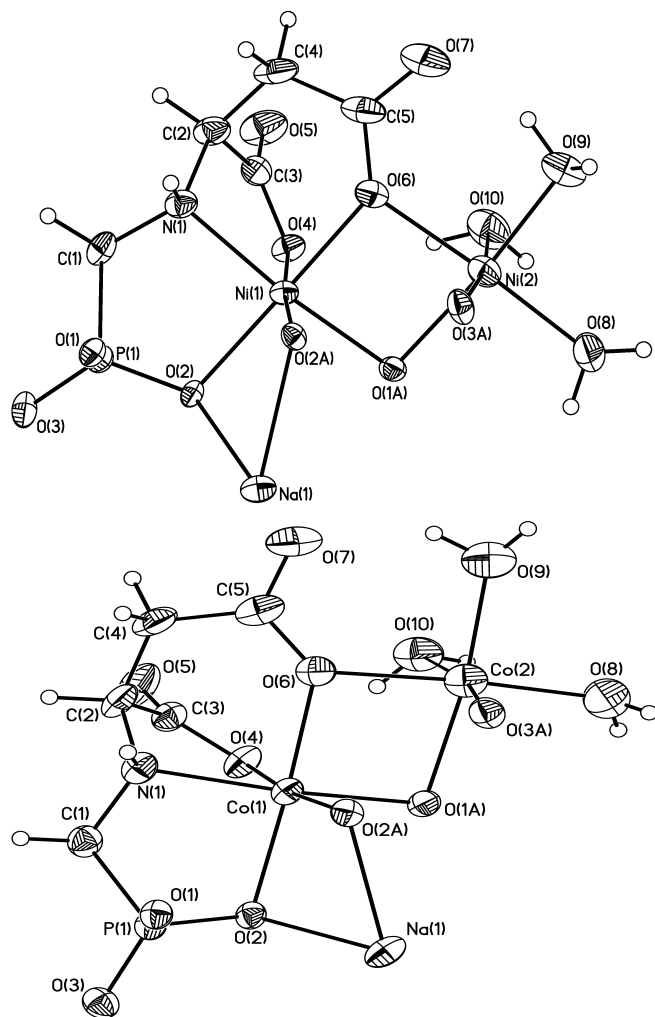


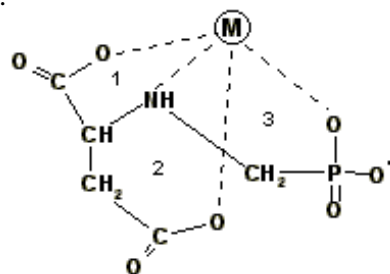
Рис. 2. Симметрически независимая часть молекулы NaCo₁₂(PMAS)₆(H₂O)₁₇(OH) (а) и NaNi₁₂(PMAS)₆(H₂O)₁₇(OH) (б). Атомы O(1А), O(2А) и O(3А) сгенерированы для наглядности координационных полиэдров. Термальные эллипсы показаны с 50 %-й вероятностью.

Координационную сферу второго атома М(2) составляют два различных типа лигандов — депротонированная N-(фосфонометил)аминоянтарная кислота и вода. Атом металла М(2) шестикоординирован атомами кислорода трех соседних молекул РМАС⁴⁻ (за счет β-карбоксильной O(6) и двух фосфоновых групп O(1А), O(3А)), остальные места координационной сферы дополняются кислородами трех молекул воды O(8), O(9), O(10).

Соединения образуют трехмерную структуру со сложной системой водородных связей и с

одномерным каналом туннельного типа с центральным атомом Na, который находится в октаэдрическом окружении из кристаллографически эквивалентных атомов кислорода фосфоновых групп.

Таким образом, на основе представленных данных можно определить основные особенности координации 3d-металлов в N-(фосфонометил)аминосукцинатах. При комплексообразовании N-(фосфонометил)аминоянтарная кислота является 5-дентатным лигандом, координируется к иону металла всеми донорными группами — α- и β-карбоксильными, фосфоновой, имино-группами. При этом образуются три хелатных металлоцикла: глициновый (1), β-аланиновый (2) и аминокислотный (3); H₄PMAS реализует дентатность 4 по отношению к одному атому металла:



До октаэдрического строения комплекс дополняется молекулами воды или атомами кислорода фосфоновой группы соседних молекул комплексона. Таким образом, для N-(фосфонометил)аминосукцинатах 3d-металлов характерно образование комплексов димерного или полимерного строения преимущественно за счет мостиковой функции фосфоновой группы.

Предлагаемое строение депротонированных фосфонометиламиносукцинатах характерно как для аморфных комплексов эквимолярного состава, так и для кристаллических полиядерных комплексов.

РЕЗЮМЕ. Синтезовані та досліджені тверді комплекси Co(II), Ni(II) та Cu(II) з N-(фосфонометил)аміноянтарною кислотою. Методами спектроскопії дифузного відбиття, ІЧ-спектроскопії, ДТА та РСА встановлено будову комплексів. Показано, що комплекси є кристалогідратами та мають будову викривленого октаедру, в якому іони металів зв'язані з α- і β-карбоксильними, фосфоною та іміно-групами ліганду. Термічна стійкість комплексонатів зменшується в ряду Cu(II) < Ni(II) < Co(II) і пов'язана

з переходом від димерної будови для мідного комплексу до полімерної для комплексів нікелю і кобальту. Методом РСА встановлено будову ізоструктурних комплексів $\text{NaM}_{12}(\text{PMAS})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}(\text{OH})$ ($\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$), в яких в елементарній комірни кристалу присутні два по-різному координовані іони металу, зв'язаних між собою містковими кислотними групами.

SUMMARY. Some transition metal complexes ($\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$) with N-(phosphonomethyl)-aminosuccinic acid have been prepared and investigated. Structure of the complexes was established by IR-, diffuse reflectance spectroscopy, DTA and X-ray methods. All the complexes exist in a hydrate form in a solid state form. Coordination polyhedron of compounds have the structure of a distorted octahedron where metal ions bonded with α - and β -carboxylic, phosphonic and imino-groups of the ligand. The thermal stability of complexonates decreases in order $\text{Cu}(\text{II}) < \text{Ni}(\text{II}) < \text{Co}(\text{II})$, that associated with change from the dimeric structure for a copper complex to the polymeric one for the complexes of nickel and cobalt. The structure of isomorphous complexes $\text{NaM}_{12}(\text{PMAS})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}(\text{OH})$ ($\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$) was established by the method of X-ray diffraction. The $\text{NaM}_{12}(\text{PMAS})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}(\text{OH})$ unit cell contains two differently coordinated metal ions, which are interconnected by bridging acid groups.

ЛИТЕРАТУРА

1. Popov K., Ronkko M., Lajunen L.H.J. // Pure Appl. Chem. -2001. -73, № 10. -P. 1641—1677.

2. Sawada K., Duan W., Ono M., Satoh K. // Dalton Trans. -2000. -№ 6. -P. 919—924.
3. Dhansay M.A., Linder P.W. // J. Coord. Chem. -1993. -28, № 2. -P. 133—145.
4. Sheals J., Persson P., Hedman B. // Inorg. Chem. -2001. -40, № 17. -P. 4302—4309.
5. Franz J.E., Mao M.K., Sikorski J.A. Glyphosate. A. Unique Global Herbicide. -Washington, DC, ACS Monograph № 189, 1998.
6. Cabeza A., Aranda M.A.G. Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications / Ed. A. Clearfield, K. Demdis. -Cambridge: The Royal Soc. Chem., 2012. -P. 107—132.
7. Nowack B., VanBriesen J.M. Biogeochemistry of Chelating Agents. ACS Symp. Ser. -Washington, DC, 2005.
8. Kiss T., Lazar I., Kafarski P. // Met. Based Drugs. -1994. -1, № 2—3. -P. 247—264.
9. Appa Rao B.V., Venkateswara Rao M., Srinivasa Rao S., Sreedhar B. // Chem. Engin. Comm. -2011. -198, № 12. -P. 1505—1529.
10. Шовкова Г.В., Трунова О.К., Гудима А.О. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 8. -С. 79—85.
11. Трунова Е.К., Шовковая А.В., Русакова М.Ю. и др. // Там же. -2012. -78, № 7. -С. 36—44.
12. Трунова Е.К., Шовковая А.В., Вечерникова Э. и др. // Укр. хим. журн. -2012. -78, № 5. -С. 14—21.
13. Волков С.В., Трунова Е.К., Шовковая А.В., Гудима А.О. // Журн. неорган. химии. -2012. -57, № 11. -С. 1603—1607.
14. Cambridge Structural Database, № 802284, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/request>
15. Cambridge Structural Database, № 802283, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/request>

Институт общей и неорганической химии
им В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 10.19.2012