

Фосфонсірке қышқылының комплекстүзгіш қасиетін зерттеу

Investigation of complexing properties of phosphonacetic acid

Кенжетаева С.О.¹, Сәлкеева Л.Қ.¹, Нұрмағанбетова М.Т.¹,
Кенжетаев Р.Р.², Сәрсенбаева А.Ш.¹

¹Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru);

²«Болашақ» Қарағанды университеті

В статье даны сведения о синтезе и комплексообразующих свойствах фосфонуксусной кислоты. Взаимодействием диалкилфосфористого натрия с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты по методу Михаэлиса-Беккера синтезирован эфир фосфонуксусной кислоты, который последующим кислотным гидролизом превращен в фосфонуксусную кислоту. С целью исследования ее комплексообразующих свойств были изучены реакции с ацетатами меди, свинца и нитратами кобальта и никеля. Установлено, что в результате взаимодействия с ацетатами меди и свинца образуются фосфорорганические комплексоны, а с нитратами кобальта и никеля не наблюдается комплексообразования.

Data about synthesis and complexing properties of phosphonacetic acid are presented in the article. Interaction of dialkylphosphorous-bearing sodium and ethyl ester of monochlorineacetic acid by Michaelis-Becker method resulted in ester of phosphonacetic acid which was converted into phosphonacetic acid by acidic hydrolysis. Phosphonacetic acid reactions with acetates of copper and lead and nitrates of cobalt and nickel were studied with purpose of its complexing properties investigation. Phosphorous organic complexones were stated to be formed as a result of interaction with acetates of copper and lead, but complex formation was not observed in a case of nitrates of cobalt and nickel.

Қазіргі кезде фосфордың органикалық қосылыстарын әлемдегі барлық ғылыми орталықтарда зерттейтіні белгілі және ол бұл қосылыстардың химиялық басымдылығымен, ағзаның өмір сүруіне деген маңыздылығымен, сондай-ақ өнеркәсіпте, ауыл шаруашылығында, тұрмыста кеңінен қолданылуымен анықталады. Фосфорорганикалық қосылыстарға жоғары отқа төзімділік, металдарға, шыныға және басқа материалдарға деген жоғары адгезия, ионалмастырғыш және комплекстүзгіш қасиеттер тән [1].

Бүгінгі күні химия саласында комплексондар мен металл комплексонаттарының іргелі және қолданбалы зерттеулері барлық өндірістік елдерде жүргізілуде. Фосфорланған лигандалардың комплекс түзуінің негізгі заңдылықтарын М.И.Кабачник және Н.М.Дятлова құрамына PO_3H_2 және PO_2H_2 топтары кіретін қосылыстардың (аминдердің фосфорилденген туындылары, құрамында комплекс түзуге бейім екі топтары бар, мысалы, фосфон және карбоксил немесе оксиэтил, меркаптоэтил) мысалында сипаттаған [2].

Зерттеулердің нәтижесін талдау негізінде фосфорқұрамды комплексондардың бетаинді құрылымдары жөнінде қорытындылар жасалған. Бетаинді құрылым фосфон тобының сутек атомдары есебінен іске асады. Фосфон тобының — PO_3H_2 диссоциациялануы қышқылдық ортада жүреді. рН мәнін жоғарылатқанда — PO_3H топтары диссоциацияланады және сілтілік ортада бетаинді азот атомдарынан протондар бөлінеді. Комплексон молекуласында оксифенилді радикалдар болса, гидроксил топтары бетаин топтарымен салыстырғанда рН-тың жоғары мәндерінде диссоциацияланады. Бұл жағдайларда сутектік байланыстар түзілуі мүмкін. Комплексондар кристалдық күйде цвиттериондық құрылысқа ие. Рентгенқұрылымды анализ көмегімен зерттелген комплексондарда азот атомы протондалған [3]. Құрамында фосфон және карбоксил топтары бар комплексондар молекулаларында ацетаттық емес, фосфондық буын диссоциацияланытыны байқалған. Аминкарбонды аналогтармен салыстырғанда аминфосфонды комплексондар кристалдық фазада әлсіз молекулаішілік сутектік циклдер түзетіні анықталған [4, 5].

(1-Оксиалкилиден)дифосфон қышқылының комплекстүзгіш қасиетін зерттеу бұл қосылыстың молекуласында екі қышқылдық — фосфон және негізділігі жоғары гидроксил топтардың бір мезгілде болуына байланысты бұл лигандалар сілтілі-жер, ауыспалы және сирек металдармен тұрақты комплекстер түзуіне мүмкіндік туатынын көрсетті [6]. Оксиэтилидендифосфон (ОЭДФ) қышқылының комплекс түзу ерекшеліктерін талдау барысында оны құрамында екі фосфон тобы бар, бірақ гидроксил тобы жоқ метилидендифосфон (МДФ) қышқылымен салыстыру керек болды. Салыстыру мәліметтері бұл қышқылдардың сілтілік-жер металдармен түзген комплекстері бірінен бірі аз ажыратылатынын көрсетті.

Комплексондарды зерттеу олардың қолданылу салалары кең екенін және ғылым мен техниканың бірқатар мәселелерін шешуге мүмкіндік беретінін тапты. Мысалы, өсімдіктер ағзасына қажетті микроэлементтерді енгізу үшін металл комплексонаттары табысты қолданылады, себебі олар бірқатар бағалы қасиеттерге ие: улы емес, суда жеткілікті мөлшерде ериді, тұрақтылығы жоғары, топырақпен аз адсорбцияланады және ондағы микроорганизмдерден бұзылады, сол себептен топырақ ерітіндісінде ұзақ уақыт болады.

Микроэлементтердің комплексонаттары жануарлар ағзасына енгізгенде жоғары биологиялық белсенділік көрсетеді. Олар сол элементтердің жетіспеушілігін жояды, яғни соған байланысты аурулар емделінеді.

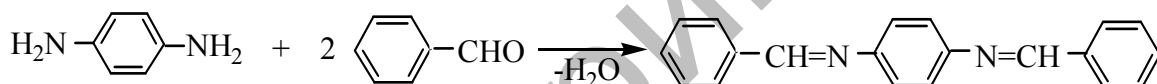
Комплексондар катализдік белсенді металл иондарын байланыстыру қабілетіне қарай тағамдық заттарды алу үрдістерінде және оларды бұзылудан сақтауда реттеуші ретінде қолданылады.

Фосфорқұрамды комплексондарды, біршама қышқылдық қасиеттерге ие болу себебінен, карбонаттық және сульфаттық даттарды тазартуға пайдаланады. Олар кальций иондарымен құрамы, беріктігі және ерігіштігі бойынша әр түрлі комплекстер түзеді.

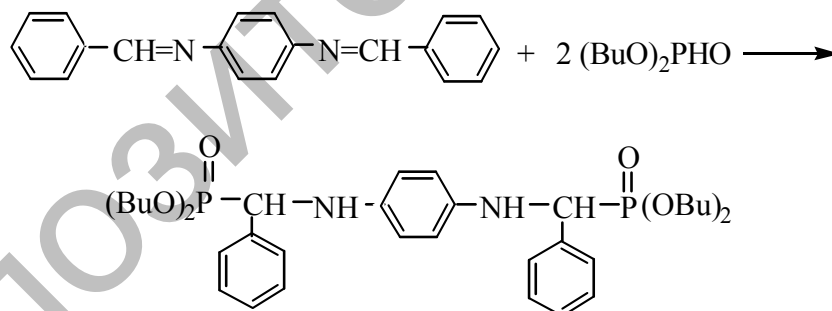
Комплексондар өнеркәсіптің әр түрлі салаларында және медицинада кең қолданыс тапқан. Әсіресе оларды ағзадан улы және радиобелсенді заттарды шығару үшін қолдану саласы маңызды және аз зерттелгеніне байланысты қызығушылық туғызады.

Антидоттар ретінде кең қолданыс тапқан ЭДТА және оның тұздары, мысалы, тетацин (Na, Ca). Фосфорқұрамды комплексондарды металдармен уланған жағдайларда қолданады [7].

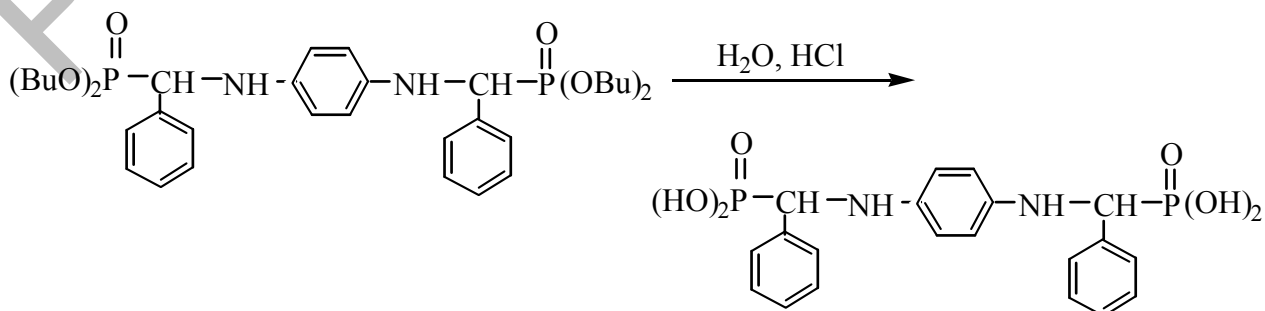
Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінің фосфорорганикалық химия лабораториясында әр түрлі фосфорорганикалық қосылыстардың синтезі және қасиеттерін зерттеу бойынша жүйелі зерттеулер жүргізілуде. Сол жұмыстарды жалғастыра отырып, біз фосфорорганикалық комплексондардың синтезі және қасиеттерін зерттеу жұмыстарын жүргізудеміз. Мысалы, бастапқы зат ретінде Шифф негізін — *N,N'*-добензаль-*n*-фенилендиаминді қолданып,



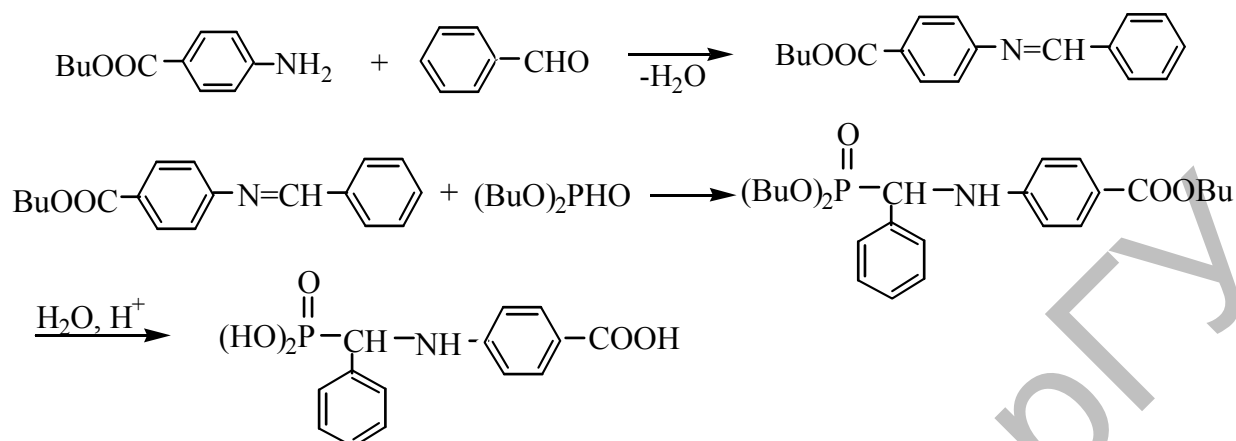
соңынан оны дибутилфосфитпен әрекеттестіріп, біз *N,N'*-бис(дибутилфенилфосфонометил)-*n*-фенилендиамин синтездедік:



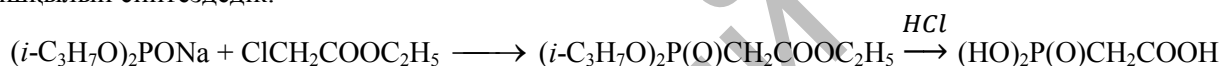
Алынған *N,N'*-бис(фенилдибутилфосфонометил)-*n*-фенилендиаминнің гидролизі нәтижесінде соңғы өнім — *n*-фенилендиамино-*N,N'*-добензилдифосфон қышқылы алынған [8].



Төменде көрсетілген бірқатар химиялық әрекеттесулердің нәтижесінде *n*-N-(бензилфосфо)-аминобензой қышқылы синтезделген [9]:

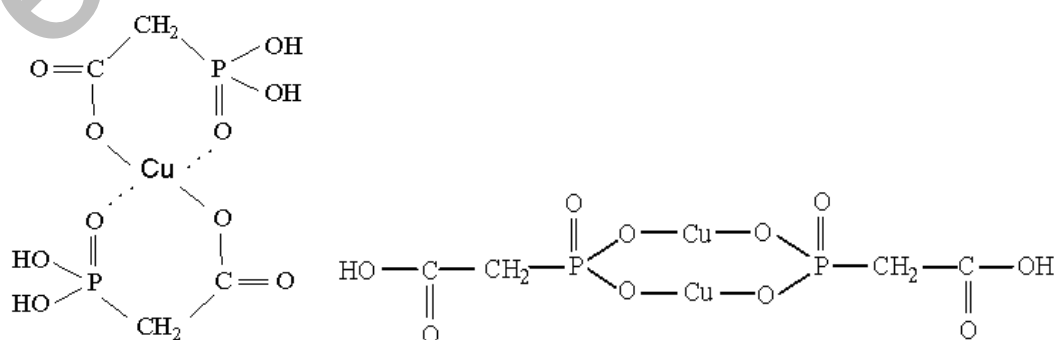


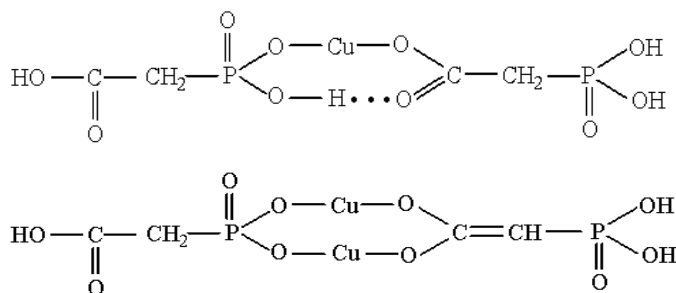
Осы жұмыста біз фосфонсірке қышқылының комплекстүзгіш қасиетін зерттедік. Фосфонсірке қышқылы бұрыннан белгілі болғанымен, әдебиетте оның қолданбалы қасиеттері туралы мәліметтер жоқ. Сондықтан біз диизопропилфосфорлы қышқылдың натрийлық тұзының монохлорсірке қышқылының этилді эфирімен әрекеттесуі, соңынан түзілген өнімнің гидролизі нәтижесінде фосфонсірке қышқылын синтездедік:



Фосфонсірке қышқылының алыну әдістері белгілі болып, оның кейбір химиялық модификациялары зерттелгенімен, комплекс түзгіш қабілеттілігі осы уақытқа дейін қарыстырылмаған және оның тәжірибелік қолдану салалары зерттелмеген. Оның молекуласында бір мезгілде әрі фосфон, әрі карбоксил топтары болғандықтан, біз әдебиеттерге сүйене отырып, бұл қосылыс комплекстүзгіш қасиетке ие болуы мүмкін деп болжадық. Осы болжауымызды тексеру үшін біз фосфонсірке қышқылын әр түрлі тұздармен әрекеттестіріп, комплекс түзу қабілетін зерттедік. Тұздар ретінде мыс (II), қорғасын (II) ацетаттары, никель, кобальт нитраттары алынды. Реакцияны фосфонсірке қышқылын сулы-спирттік ортада 12–14 сағ қайнату арқылы іске асырдық. Бастапқы заттың құрылысына сәйкес біз екі түрлі комплекстердің түзілуін болжадық: карбоксил тобындағы гидроксил және фосфон тобындағы гидроксил топтарымен.

Зерттеу барысында біз тек ауыспалы металдар ацетаттарымен әрекеттесуі нәтижесінде комплекстердің түзілуі байқалатынын таптық, ал никель және кобальт нитраттарымен әрекеттесу тосқан нәтижелерге әкелмеді. Бәлкім, бұл факт тұздардың табиғатымен және ерігіштігімен түсіндіріледі. Мыс ацетатымен жүрген реакцияда көк түсті кристалдық зат бөлінді, қорғасын ацетатымен — ақ зат. ИҚ-спектроскопия мәліметтері (3331 см^{-1} OH, 2360 см^{-1} P(O)–OH, 1071 см^{-1} P–O–C и 1606 см^{-1} C=O) алынған қосылыстарға келесідей құрылымдар ұсынылған, бірақ нақтылы құрылымды және комплекстің құрамын анықтау үшін зерттеулерді жалғастыру қажет:





Эксперименттік бөлім

Фосфонсірке қышқылының тұздармен комплекс түзу әдісі. Кері салқындатқышы бар 100 мл колбаға жеке алдын ала дайындалған 10 мл сулы-спиртті ерітіндіде 0,2 г ($8,93 \cdot 10^{-4}$ моль) фосфонсірке қышқылын ерітеміз және оған дәл сол көлемдегі сулы-спиртті ерітіндіде 0,16 г ($8,93 \cdot 10^{-4}$ моль) мыс ацетатын ерітіп, екі ерітіндіні сол колбаға құямыз. Және оны бір тәулікке құм моншасында қыздырамыз. Реакцияны жұқақабатты хроматография әдісімен бақылап отырдық. Реакция аяқталғаннан кейін түзілген тұнбаны сүземіз.

Дәл сол әдістемелер бойынша қорғасын ацетатымен реакцияны жүргіземіз. Реакцияны фосфонсірке қышқылын сулы-спирттік ортада 12–14 сағ қайнату арқылы іске асырдық. Бастапқы заттың құрылысына сәйкес біз екі түрлі комплекстердің түзілуін болжадық: карбоксил тобындағы гидроксил және фосфон тобындағы гидроксил топтарымен.

References

1. Purdela D., Vylchanu R. Chemistry of Organic Compounds of Phosphorous. — M.: Khimiya, 1972. — 752 p.
2. Tolstikov A.G., Karpyshev N.N. et al. Complexons and complexonates of metals // Journal of Org. Chem. — 2001. — Vol. 37. — P. 193.
3. Zhorov K.N., Gavrilov V.A. et al. Phosphorous Organic Ligands // News of AS of the USSR. — Chemistry, 1990. — P. 1451.
4. Samakaev R.Kh., Djatlova N.M., Driker B.N. Influence of complexons containing phosphonic and oxyethyl groupings on crystallisation of sulphate of calcium // Complex research of mineral raw material. — 1983. — № 10. — P. 124.
5. Veltishchev Yu.O., Yur'eva E.A., Arhipova O.G. Biological active phosphonic acids and their derivatives // Chemical and Pharm. Journal. — 1983. — № 3. — P. 99.
6. Djatlova N.M. Complexons and complexonates of metals. — M: Khimiya, 1988. — P. 544.
7. Yefimov G.V, Makashev Yu.A. Complexons and medicine // Journal of General Chemistry. — 1986. — Vol. 56. — P. 2295.
8. Salkeyeva L.K., Kenzhetaeva S.O. et al. Research of complexing properties of phosphonacetic acid // Materials of the All-Russian Scientific Conference. — M., 2011. — P. 194–195.
9. Salkeyeva L.K., Kenzhetaeva S.O. et al. New possibilities of practical application phosphonacetic acid // Problems of theoretical and experimental chemistry. — Ekaterinburg, 2011. — P. 66–67.