

Оригинальная статья

УДК 546.04

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.2.223-241>**Комплексообразование трехзарядных катионов лантаноидов с амино(О-алкил)метиленфосфоновыми кислотами – ближайшими фосфорорганическими аналогами нитрилотриуксусной кислоты****А.Р. Гарифзянов¹, И.И. Мирзаянов²✉, И.Д. Шурыгин¹, Е.О. Чибирев¹, Ф.В. Девятков¹**¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия²Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия✉ MirzayanovII@corp.knrtu.ru**Аннотация**

Исследованы процессы комплексообразования новых комплексонов – аналогов нитрилотриуксусной ($H_3\text{НТА}$) и нитрилотриметиленфосфоновой ($H_6\text{НТФ}$) кислот, содержащих в качестве кислотных групп одноосновные (О-алкил)метиленфосфоновые фрагменты, с трехзарядными катионами лантаноидов. Методом рН-метрического титрования в сочетании с математическим моделированием определены константы устойчивости и депротонирования комплексов состава 1:1, а также долевое распределение комплексных форм. С использованием принципа линейности свободных энергий проведено сопоставление комплексообразующих свойств $N-[(\text{О-бутил})\text{гидроксифосфорилметил}]\text{иминодиуксусной}$ кислоты с $H_3\text{НТА}$.

Ключевые слова: комплексоны фосфорорганические, НТА, НТФ, кислотно-основные свойства, лантаноиды, редкоземельные элементы, комплексообразование, константы устойчивости.

Для цитирования: Гарифзянов А.Р., Мирзаянов И.И., Шурыгин И.Д., Чибирев Е.О., Девятков Ф.В. Комплексообразование трехзарядных катионов лантаноидов с амино(О-алкил)метиленфосфоновыми кислотами – ближайшими фосфорорганическими аналогами нитрилотриуксусной кислоты // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 2. С. 223–241. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.2.223-241>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.2.223-241>

Complexation of trivalent lanthanide cations with amino(*O*-alkyl)methylenephosphonic acids as the closest organophosphorus analogues of nitrilotriacetic acid

A.R. Garifzyanov¹, I.I. Mirzayanov²✉, I.D. Shurygin¹, E.O. Chibirev¹, F.V. Devyatov¹

¹Kazan Federal University, Kazan, Russia

²Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

✉MirzayanovII@corp.knrtu.ru

Abstract

The complexation of new complexones, analogues of nitrilotriacetic ($H_3\text{NTA}$) and nitrilotrimethylenephosphonic ($H_6\text{NTP}$) acids containing monobasic (*O*-alkyl)methylenephosphonic fragments as donor groups, with trivalent cations of lanthanides was studied. The stability and deprotonation constants of 1:1 complexes and the fractional distribution of complex forms were determined using pH-metric titration in combination with mathematical modeling. The complexation properties of *N*-[(*O*-butyl)hydroxyphosphorylmethyl]iminodiacetic acid were compared with those of $H_3\text{NTA}$ based on the linear free-energy relationships.

Keywords: organophosphorus complexones, NTA, NTP, acid–base properties, lanthanides, rare earths, complexation, stability constants

For citation: Garifzyanov A.R., Mirzayanov I.I., Shurygin I.D., Chibirev E.O., Devyatov F.V. Complexation of trivalent lanthanide cations with amino(*O*-alkyl)methylenephosphonic acids as the closest organophosphorus analogues of nitrilotriacetic acid. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 2, pp. 223–241. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.2.223-241>. (In Russian)

Введение

Нитрилотиуксусная кислота ($H_3\text{NTA}$) – один из первых представителей комплексонов аминополикарбоксилатного ряда, уникальные комплексообразующие свойства которых были установлены еще Шварценбахом [1] – и ее фосфорорганический аналог, нитрилотриметиленфосфоновая кислота ($H_6\text{NTP}$), до настоящего времени вызывают значительный интерес с точки зрения термодинамики комплексообразования в водных растворах [2–16], структуры комплексов [17–24] и различных аспектов практического использования. Эти лиганды применяются в качестве ингибиторов солеотложения в замкнутых системах [25–27], для создания наноматериалов и ионообменников [28–31]. Координационно-ненасыщенные комплексы $H_3\text{NTA}$ проявляют каталитическую активность в процессах окисления воды [32], ацетализации альдегидов и алкоголизе производных этиленоксида [33]. Изучены кислотно-основные и комплексообразующие свойства фосфорорганических комплексонов,

содержащих в качестве кислотных групп (*O*-алкил)метиленфосфоновые фрагменты, по отношению к катионам щелочноземельных переходных элементов [34–38].

В работе [34] впервые получены в виде средних калиевых солей *N*-[(*O*-бутил)гидроксифосфорилметил]иминодиуксусная (H_3L1), *N,N*-бис-[(*O*-бутил)гидроксифосфорилметил]аминоуксусная (H_3L2) и нитрилотрис(*O*-бутил)метиленфосфоновая (H_3L3) кислоты (рис. 1). Цель настоящей работы состоит в оценке характеристик комплексообразования трехзарядными катионами лантаноидов с этими лигандами, которые можно позиционировать как ближайшие фосфорорганические аналоги аминокарбоксилатных комплексонов с точки зрения стехиометрии протолитических равновесий и процессов комплексообразования, поскольку, в отличие от шестиосновной H_6HTF , они являются трехосновными тетрадентатными лигандами.

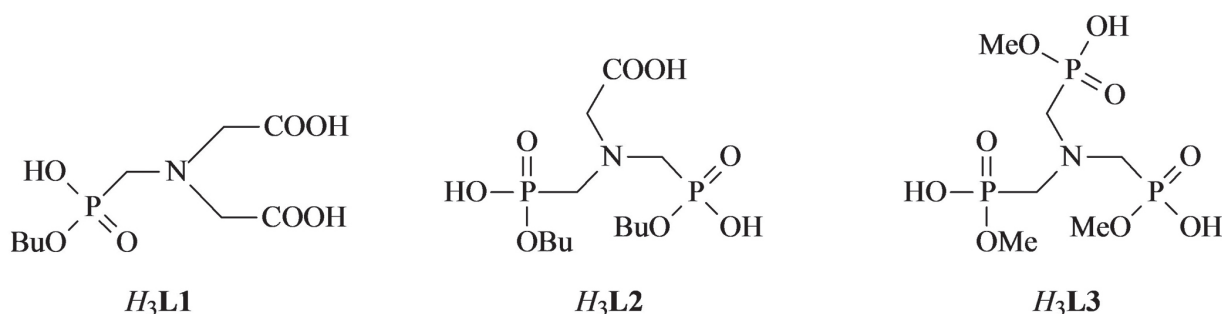


Рис. 1. Структура исследуемых лигандов H_3L1 , H_3L2 , H_3L3

Fig. 1. Structure of the studied H_3L1 , H_3L2 , and H_3L3 ligands

1. Материалы и методы

1.1. Оборудование и реактивы. Спектры ЯМР 1H , ^{31}P и ^{13}C регистрировали с помощью спектрометра Bruker AVANCE III 400 NanoBay (Bruker, США) с рабочей частотой 400, 162 и 100 МГц соответственно. Химические сдвиги определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (D_2O), сигналы ядер фосфора определяли относительно сигнала 85% H_3PO_4 .

ИК спектры регистрировали на приборе Spectrum Two FT-IR Spectrometer (PerkinElmer, США) в интервале волновых чисел 400–4000 cm^{-1} .

Определение температуры плавления (разложения) проводили на приборе Stuart SMP10 (Stuart Scientific, Великобритания) с точностью ± 1 °C.

Элементный анализ на калий проводили на пламенном фотометре PFP7 (Jenway Ltd., Великобритания) с использованием смеси пропан-бутан-воздух методом ограничивающих растворов.

Потенциометрические измерения проводили на приборе «ЭКСПЕРТ-001» (ООО «Эко-никс-Эксперт», Россия) с дискретностью 0.001 ед. pH со стеклянным и хлоридсеребряным электродами (ЭС-10603 и ЭСр-10108 соответственно от НПО «Измерительная техника», Россия), откалиброванными по стандартным буферным растворам с pH 1.65, 4.01, 6.86 и 9.18 (погрешность ± 0.005 ед. pH).

Значения констант равновесий свободных лигандов и их комплексов рассчитывали из данных pH-метрического титрования при ионной силе 0.2 моль/л (KNO_3). Начальные концентрации металла и лиганда составляли $\approx 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Титрование аликвоты комплекса объемом 15.00 мл проводилось стандартным раствором 0.1000 моль/л HNO_3 , содержа-

щим соответствующее количество фонового электролита для доведения значения ионной силы раствора до 0.2 моль/л. Температуру рабочих растворов 25.0 ± 0.1 °C поддерживали термостатированием. Время установления равновесия во всех изучаемых системах не превышало 20 мин. Обработку экспериментальных рН-потенциометрических данных проводили по программе CPESP (Complex formation Parameters of Equilibria in Solutions with Solid Phases) [39], позволяющей обрабатывать данные различных методов исследования (ЯМР, рН-метрии, потенциометрия, поляриметрия, спектрофотометрия и т. д.), характеристический параметр которых подчиняется правилу аддитивности, путем нахождения минимума критерия Фишера в ходе итерационной процедуры [40]. Эффективность программы продемонстрирована при изучении сложных многокомпонентных равновесных систем, включающих протолитические равновесия с учетом самоассоциации лиганда [41], образование гетероядерных (гетерометалльных) [42–44] и гетеролигандных [45] комплексов.

1.2. Синтез калиевой соли нитрилотрис(О-бутил)метиленфосфоновой кислоты. Синтез лиганда H_3L3 в виде средней калиевой соли проводили по ранее разработанной методике [34] взаимодействием диметилфосфита и трис(бутоксиметил) амина при пониженном давлении с последующим щелочным гидролизом гидроксидом калия и перекристаллизацией продукта из смеси этилацетат–метанол (1:1). Выход 31 % (10.50 г), $T_{\text{разл.}}$ 245 °C. Спектр ЯМР 1H (D_2O), δ , м. д. (J , Гц): 3.05 (д, 9H, CH_2 , $^3J_{HH}$ 11.0), 3.56 (д, 6H, PCH_2N , $^3J_{HP}$ 10.2). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (D_2O), δ , м. д. (J , Гц): 51.4 (дт, PCH_2N , $^1J_{CP}$ 149.6, $^3J_{CP}$ 14.9), 51.5 (д, OCH_3 , $^2J_{CP}$ 4.2). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (D_2O), δ , м. д.: 22.4 (с). ИК спектр ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 1045 (P–O–C), 1213 (P=O). Найдено, %: К 25.86. $C_6H_{15}K_3NO_9P_3$. Вычислено, %: К 25.76.

2. Результаты и их обсуждение

Обозначения констант, использованные в работе, представленные в табл. 1.

Табл. 1. Исследуемые равновесия в системах $H_3L - M^{3+}$

Table 1. Investigated equilibria in the $H_3L - M^{3+}$ systems

Равновесие	$\tilde{n}$	Обозначение
$H_3L \rightleftharpoons H^+ + H_2L^-$	1	pK_{H+H_2L}
$H_2L^- \rightleftharpoons H^+ + HL^{2-}$	2	pK_{H+HL}
$HL^{2-} \rightleftharpoons H^+ + L^{3-}$	3	pK_{H+L}
$M^{3+} + HL^{2-} \rightleftharpoons [MHL]^+$	2	lgK_{M+HL}
$M^{3+} + L^{3-} \rightleftharpoons [ML]$	3	lgK_{M+L}

Константы диссоциации свободных лигандов, необходимые для расчета констант устойчивости комплексов, представлены в табл. 2. Для соединений, содержащих в своей структуре (О-алкил)метиленфосфоновую группу, исследованы комплексообразующие свойства с редкоземельными элементами при соотношении металл : лиганд, равном 1 : 1, и получены зависимости функции образования $\tilde{n}$ от рН (рис. 2).

Табл. 2. Значения констант диссоциации для H_3L1 , H_3L2 , H_3L3 ($I = 0.2$ моль/л (KNO_3), $T = 25.0$ °C, ^{a, б, в} – диссоциация карбоксильной, amino- и фосфонатной групп соответственно)

Table 2. Dissociation constant for H_3L1 , H_3L2 , and H_3L3 ($I = 0.2$ mol/L (KNO_3), $T = 25.0$ °C, ^{a, b, c} superscripts correspond to the dissociation of carboxylic, amino, and phosphonate groups, respectively)

Кислота	pK_{H+H_2L}	pK_{H+HL}	pK_{H+L}
H_3L1	1.68 ± 0.04 ^a	2.41 ± 0.02 ^a	8.48 ± 0.03 ^б
H_3L2	1.39 ± 0.06 ^в	2.15 ± 0.04 ^a	7.30 ± 0.04 ^б
H_3L3^*	1.19 ± 0.04 ^в	1.24 ± 0.05 ^в	5.68 ± 0.04 ^б

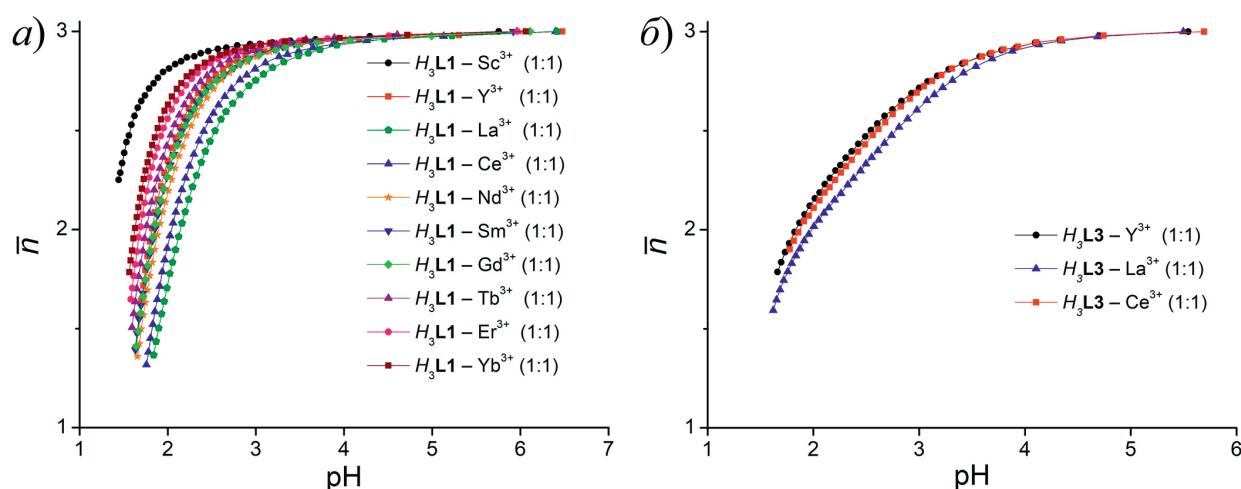


Рис. 2. Зависимости $\bar{n}$ от pH для систем H_3L1 (a) и H_3L3 (б) с M^{3+} ($I = 0.2$ М (KNO_3) / $T = 25.0$ °C)

Fig. 2. pH-dependent $\bar{n}$ for the H_3L1 (a) and H_3L3 (b) systems with M^{3+} ($I = 0.2$ M (KNO_3) / $T = 25.0$ °C)

На основе экспериментальных данных с помощью метода математического моделирования по программе CPESSP [39] установлена стехиометрия образующихся комплексов, рассчитаны их константы устойчивости ($\lg K_{M+L}$ или $\lg K_{M+HL}$) и константы депротонирования ($\lg K_{H+ML}$) (табл. 3). Здесь и далее для простоты обозначения заряды не указаны. Отметим, что в матрицу исследуемых равновесий включались гидроксоформы типа $M(OH)_n^{3-n}$ и $[M(OH)_nL]^{-n}$, однако их накопление оказалось статистически незначимым. В случае лиганда H_3L2 во всех системах наблюдалось образование малорастворимых комплексных соединений во всем изученном диапазоне pH, поэтому точное определение констант устойчивости комплексов оказалось затрудненным.

В отличие от остальных исследуемых ди- и трифосфорилированных аналогов $H_3НТА$ лиганд H_3L1 образует только растворимые комплексные формы в области pH 1.5–7, поэтому системы $M^{3+} - H_3L1$ изучены более полно. В этом случае происходит образование высокопрочных комплексных соединений с депротонированной формой лиганда, которые переходят в протонированную форму $[MHL]^+$ только в сильноокислой области pH. В качестве примера описанных тенденций представлено мольно-долевое распределение комплексных форм для системы $Nd^{3+} - H_3L1$ (рис. 3).

Табл. 3. Состав, константы равновесия ($\lg K_p$), устойчивости ($\lg K_{M+L}$ или $\lg K_{M+HL}$) и депротонирования ($\lg K_{H+ML}$) комплексов катионов редкоземельных элементов с H_3L1 и H_3L3 и аналогичных комплексов с H_3NTA и H_6NTP (в формулах комплексных частиц заряды опущены)

Table 3. Composition and equilibrium ($\lg K_p$), stability ($\lg K_{M+L}$ or $\lg K_{M+HL}$), and deprotonation ($\lg K_{H+ML}$) constants for the rare-earth cation complexes with H_3L1 and H_3L3 , as well as analogous complexes with H_3NTA and H_6NTP (charges in the complexes are not shown)

M ³⁺	Лиганд	Комплекс	lgK _p	lgK _{H+ML} (δ ≤ 0.05)	lgK _{M+L} /lgK _{M+HL} (δ ≤ 0.05)	lgK _{M+L} /lgK _{M+HL} для H ₃ НТА [46, 47]	lgK _{M+L} /lgK _{M+HL} для H ₆ НТФ [16, 46]
Sc ³⁺	H ₃ L1	[MHL]	1.39 ± 0.09	1.13	5.48		
		[ML]	0.27 ± 0.07	—	12.83	12.7	
Y ³⁺	H ₃ L3	[MHL]	0.37 ± 0.02	2.30	2.80		
		[ML]	−1.94 ± 0.02	—	6.18		
	H ₃ L1	[MHL]	1.27 ± 0.03	1.84	5.35		
		[ML]	−0.59 ± 0.02	—	11.99	11.42	
La ³⁺	H ₃ L3	[MHL]	0.97 ± 0.06	2.65	3.40		
		[ML]	−1.68 ± 0.05	—	6.43	10.40	
	H ₃ L1	[MHL]	−1.11 ± 0.07	2.08	2.97	4.14	6.68
		[ML]	−3.19 ± 0.04	—	9.37	10.4	12.84
Ce ³⁺	H ₃ L3	[MHL]	0.71 ± 0.07	2.44	3.15		
		[ML]	−1.72 ± 0.05	—	6.39		
Ce ³⁺	H ₃ L1	[MHL]	−0.37 ± 0.06	2.10	3.70	4.15	5.77
		[ML]	−2.19 ± 0.06	—	10.08	10.62	12.80
Nd ³⁺		[MHL]	0.31 ± 0.07	1.99	4.40	4,02	5.24
		[ML]	−1.68 ± 0.05	—	10.89	11.17	13.18
Sm ³⁺		[MHL]	1.23 ± 0.05	1.97	5.32	4.12	5.20
		[ML]	−0.74 ± 0.04	—	11.83	11.35	13.83
Gd ³⁺		[MHL]	1.35 ± 0.08	1.98	5.44	4.12	5.48
		[ML]	−0.63 ± 0.07	—	11.94	11.41	13.87
Tb ³⁺		[MHL]	1.43 ± 0.07	1.70	5.40	4.51	5.70
		[ML]	−0.12 ± 0.02	—	12.10	11.60	13.20
Er ³⁺		[MHL]	1.27 ± 0.07	1.60	5.36	4.80	6.12
		[ML]	−0.33 ± 0.02	—	12.24	12.02	12.48
Yb ³⁺		[MHL]	1.42 ± 0.08	1.55	5.51	5.30	6.19
		[ML]	−0.12 ± 0.02	—	12.44	12.20	12.62

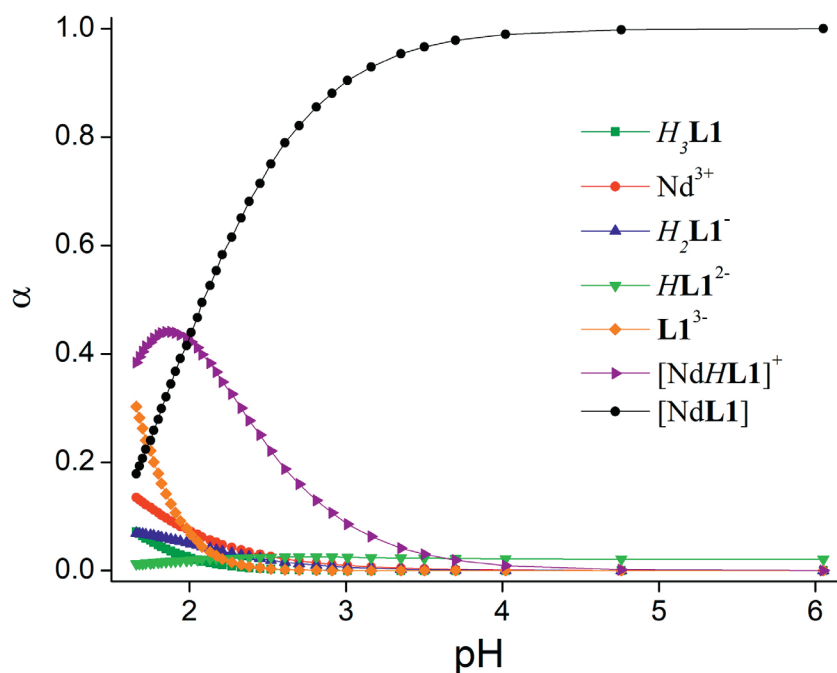


Рис. 3. Распределение комплексных форм для системы $\text{Nd}^{3+} - \text{H}_3\text{L1}$ ($c(\text{H}_3\text{L1}) = 0.01468 \text{ M}$, $c(\text{Nd}^{3+}) = 0.01437 \text{ M}$, $I = 0.2 \text{ M (KNO}_3\text{)}$, $T = 25.0 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 3. Distribution of complex forms for the $\text{Nd}^{3+} - \text{H}_3\text{L1}$ system ($c(\text{H}_3\text{L1}) = 0.01468 \text{ M}$, $c(\text{Nd}^{3+}) = 0.01437 \text{ M}$, $I = 0.2 \text{ M (KNO}_3\text{)}$, $T = 25.0 \text{ }^\circ\text{C}$)

Для $\text{H}_3\text{L1}$ характерны те же изменения констант устойчивости в ряду лантаноидов, что и для H_3HTA : понижение прочности комплексов при переходе от скандия(III) к лантану(III) и возрастание от лантана(III) к иттербию(III). Однако в отличие от H_3HTA , для которой изменение носит относительно монотонный характер в ряду лантаноидов, для $\text{H}_3\text{L1}$ можно выделить два участка на графике зависимости $\lg K_{\text{M+L}}$ от природы M^{3+} . Для «легких» лантаноидов от лантана до самария наблюдается резкий рост констант устойчивости. При этом различие в константах устойчивости депротонированных комплексов лантана(III) и самария(III) составляет ~ 2.5 логарифмических единицы, в то время как для аналогичных комплексов H_3HTA она меньше одного порядка и имеет значение 0.9 логарифмических единиц. Последующие увеличение атомного номера и переход от самария(III) к «тяжелым» лантаноидам приводит к меньшим изменениям констант устойчивости комплексов $[\text{ML1}]$ и $\Delta \lg K_{\text{M+L}}$ для комплексов иттербия(III) и самария(III) составляет 0.8 логарифмических единиц. При этом комплексы $[\text{ML1}]$ оказываются в среднем на 0.4 логарифмических единицы прочнее аналогичных комплексов H_3HTA .

Уменьшение pH приводит к образованию комплексов с протонированной формой лиганда. Как и в случае трифосфорилированного аналога $\text{H}_3\text{L3}$, доля таких частиц невелика, а область pH значимого накопления ($> 5\%$) составляет 2.0–2.5 единицы pH и ниже, и они сосуществуют в растворе с комплексами $[\text{ML}]$. Анализ констант протонирования $\lg K_{\text{H+ML}}$ для частиц $[\text{MHL1}]^+$, значения которых существенно меньше $pK_{\text{H+L}}$, показывает, что присоединение протона происходит по карбоксильной группе. Это сопровождается разрывом одного из хелатных циклов и приводит к резкому снижению констант устойчивости $[\text{MHL1}]^+$ по сравнению с $[\text{ML1}]$ в среднем на 6.5 порядков. Однако общие тенденции, характерные для депротонированных комплексов, сохраняются и у монопротонированных частиц: снижение устойчивости комплексов от скандия(III) к лантану(III), ее резкое повышение в ряду «лег-

ких» лантаноидов от лантана(III) к самарию(III) и практически неизменная устойчивость комплексов $[MHL1]^+$ от самария(III) к иттербию(III).

Для сравнения комплексообразующих свойств лиганда H_3L1 и H_3HTA использован принцип линейности свободных энергий в классическом варианте, предложенном еще Гамметом и Тафтом, и нашедший затем применение в анализе устойчивости комплексов металлов (в том числе для ионов лантаноидов) [48]. При этом в качестве стандартной реакционной серии закономерно использовать данные по константам устойчивости координационных соединений ионов металлов с нитрилотриуксусной кислотой, которые надежно определены и интерпретированы. Как показано ранее в работе [34], в ряду двухзарядных катионов щелочноземельных и переходных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , H^+) наблюдается четкая линейная корреляция между логарифмами констант устойчивости комплексов H_3L1 и H_3HTA :

$$\lg K_{M+L}[ML1] = 0.87 \lg K_{M+L}[MHTA] - 0.11;$$

$$S = 0.05; r = 0.996; n = 11.$$

Использование этого подхода к результатам, полученным в настоящей работе, показало, что на графике корреляционной зависимости проявляются два четко выраженных линейных участка (рис. 4).

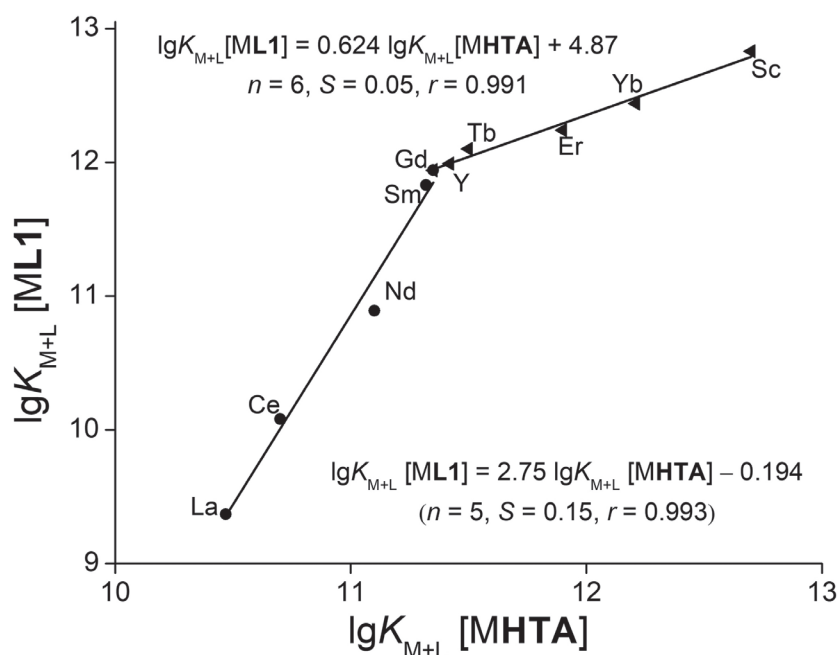


Рис. 4. Корреляционная зависимость между логарифмами констант устойчивости депротонированных форм координационных соединений катионов редкоземельных элементов с H_3L1 и H_3HTA

Fig. 4. Correlation between the stability constant logarithms for the deprotonated forms of coordination compounds of rare-earth cations with H_3L1 and H_3HTA

Начальный, более крутой участок формируется точками, соответствующими «легким» лантаноидам с большими значениями ионных радиусов, а второй, более пологий – скандием(III), иттрием(III) и «тяжелыми» лантаноидами, имеющими меньший ионный радиус. При этом реакционная константа для первого участка существенно выше единицы (2.75), то есть в ряду «легких» редкоземельных элементов $La^{3+} - Ce^{3+} - Nd^{3+} - Sm^{3+}$ замена карбоксильной группы в молекуле H_3HTA на (O-алкил)фосфоновый фрагмент приводит к росту

различий в константах устойчивости, в то время как для ионов с меньшим ионным радиусом, стоящих после гадолиния(III) ($r_{\text{иона}} 1.19 \text{ \AA}$ (координационное число 8) и ($r_{\text{иона}} 1.25 \text{ \AA}$ (координационное число 9) [49]) проявляется обратная тенденция. Подобное явление хорошо известно в химии координационных соединений под термином «гадолиниевый излом» [50–53]. Несмотря на большую фундаментальную работу физиков-теоретиков, абсолютная ясность в понимании этого явления, по сути, отсутствует. Однако химики считают, что изменения устойчивости комплексов одного состава в ряду лантаноидов определяются четырьмя факторами: изменением ионного радиуса, стерическими, ион-дипольными и диполь-дипольными эффектами в межлигандном взаимодействии в первой координационной сфере. То есть причина явления, отраженного на рис. 4, связана с проявлением стерических затруднений образования оптимального по геометрии координационного полиэдра, образованного донорными атомами, при введении в молекулу лиганда тетраэдрического объемного фосфонатного фрагмента вместо плоской и компактной карбоксильной группы, и, как следствие, при закономерном уменьшении ионного радиуса лантаноида(III) (усугубляющем влияние «объемного» эффекта) наблюдается уменьшение координационного числа с 9 до 8.

Интересно отметить, что изменение констант устойчивости в ряду координационных соединений лантаноидов(III) (за исключением Sc^{3+} и Y^{3+} , для которых отсутствуют данные о константах устойчивости комплексов с $H_6\text{НТФ}$) с исследуемым лигандом удовлетворительно описывается двухпараметрической корреляцией, в которой вторым независимым параметром выступают значения $\lg K_{\text{M+L}}$ комплексов редкоземельных элементов с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой:

$$\lg K_{\text{M+L}}[\text{ML1}] = 1.73 \lg K_{\text{M+L}}[\text{МНТА}] + 0.54 \lg K_{\text{M+L}}[\text{МНТФ}] - 0.15;$$

$$S = 0.23; r = 0.985; n = 8.$$

Это указывает на возможность прогностического использования значений $\lg K_{\text{M+L}}[\text{МНТФ}]$ в качестве параметра, учитывающего «термодинамические возмущения», возникающие при замене карбоксильной группы в лиганде на фосфонатную ацидо-группу.

В случае лиганда $H_3\text{L2}$ во всех системах наблюдалось образование малорастворимых комплексных соединений во всем изученном диапазоне pH. В системах $\text{M}^{3+} - H_3\text{L3}$ было отмечено образование нерастворимых форм при $\text{pH} < 4.5$ для всех элементов, кроме иттрия(III), лантана(III) и церия(III).

В системах с $H_3\text{L3}$ и M^{3+} образуются самые прочные комплексы состава $[\text{ML}]$ для данного лиганда из всего ряда изученных катионов металлов, которые по устойчивости соизмеримы с аналогичными комплексами меди(II) [34]. При этом для иттрия(III), лантана(III) и церия(III) не наблюдается селективность связывания с лигандом $H_3\text{L3}$: значения $\lg K_{\text{M+L}}$ для $[\text{ML3}]$ имеют один порядок и мало отличаются друг от друга. Аналогичный факт был отмечен в работе [54], в которой рассмотрены комплексообразующие свойства редкоземельных элементов с $H_6\text{НТФ}$: различие в константах устойчивости La^{3+} и Ce^{3+} составляет всего 0.04 логарифмических единицы (то есть не превышает значение ошибки определения). В качестве примера на рис. 5. приведено мольно-долевое распределение комплексных форм для системы $\text{La}^{3+} - H_3\text{L3}$ (1:1).

При $\text{pH} < 3$ происходит значимое накопление ($> 10\%$) комплексов $[\text{MHL3}]^+$, константы устойчивости которых в среднем на три порядка ниже, чем для $[\text{ML3}]$. Значение $\lg K_{\text{H+ML}}$ для монопротонированных частиц меньше, чем $\text{p}K_{\text{H+L}}$, соответствующее протонированию атома азота лиганда $H_3\text{L3}$, что свидетельствует о присоединении протона к одной из фосфоновых

групп. Дальнейшее уменьшение pH приводит к полному разрушению комплексов в изученных системах и переходу комплексообразователя в акваион.

В целом, тенденции изменения констант устойчивости комплексов в ряду исследованных лигандов приведены на рис. 6.

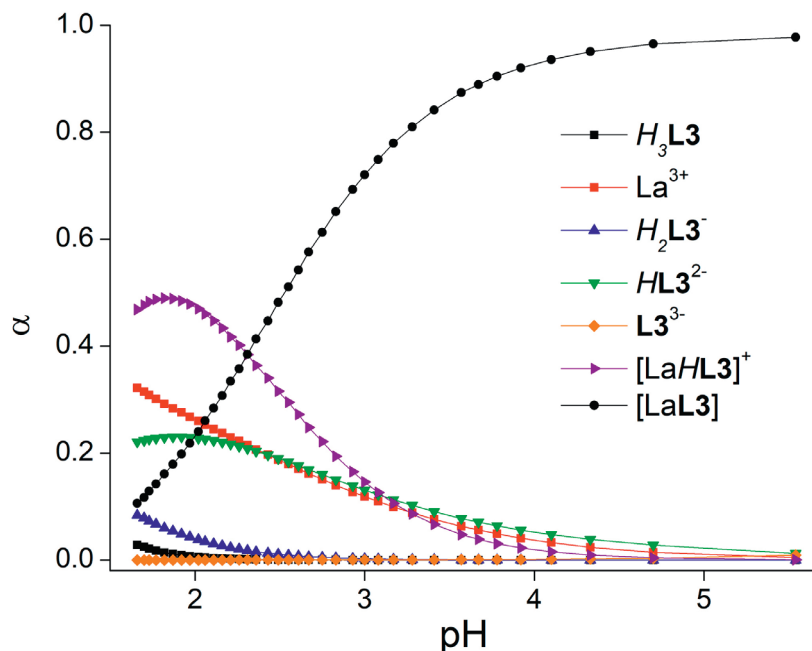


Рис. 5. Распределение комплексных форм для системы $\text{La}^{3+} - \text{H}_3\text{L3}$ ($c(\text{H}_3\text{L3}) = 0.01558 \text{ M}$, $c(\text{La}^{3+}) = 0.01528 \text{ M}$, $I = 0.2 \text{ M (KNO}_3\text{)}$, $T = 25.0 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 5. Distribution of complex forms for the $\text{La}^{3+} - \text{H}_3\text{L3}$ system ($c(\text{H}_3\text{L3}) = 0.01558 \text{ M}$, $c(\text{La}^{3+}) = 0.01528 \text{ M}$, $I = 0.2 \text{ M (KNO}_3\text{)}$, $T = 25.0 \text{ }^\circ\text{C}$)

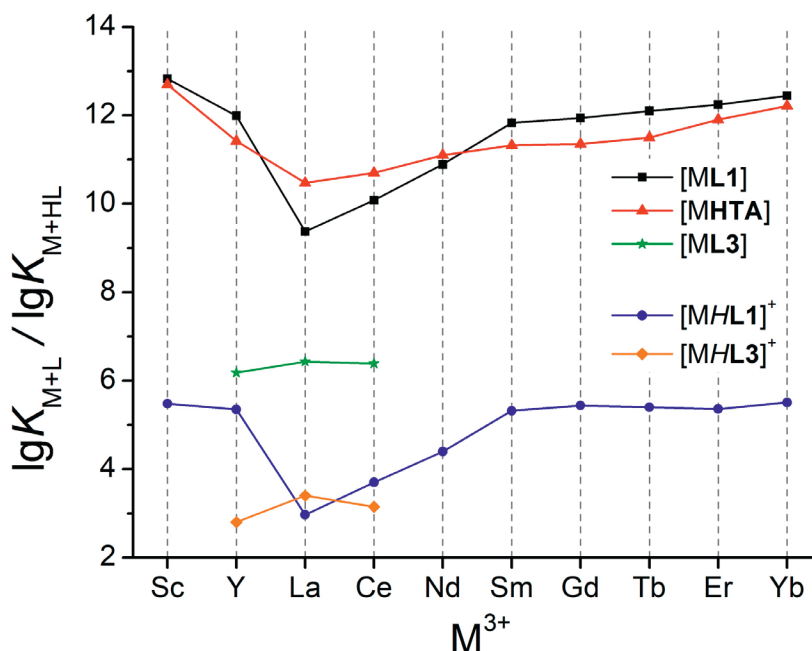


Рис. 6. Изменение констант устойчивости ($\lg K_{\text{M+L}}$ или $\lg K_{\text{M+HL}}$) комплексов в ряду исследованных ионов редкоземельных элементов

Fig. 6. Variations in the stability constants ($\lg K_{\text{M+L}}$ or $\lg K_{\text{M+HL}}$) for the complexes in the series of the studied rare-earth ions

Заключение

На основе детального анализа экспериментальных данных можно сделать общие выводы о комплексообразовании ионов редкоземельных элементов с H_3L1 , H_3L2 и H_3L3 . Изменение устойчивости комплексов при сравнении как с H_3NTA , так и между собой по ряду комплексообразователей Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} определяется ионным радиусом и вариативностью координационного числа со стороны комплексообразователя, стерическими (объем координирующейся группы при неизменном координационном числе) и электростатическими (ион-дипольными и диполь-дипольными) взаимодействиями внутри координационной сферы по мере замещения карбоксильной группы на $RO-P(=O)-OH$, где $R = -Bu$ ($-Me$), со стороны лигандов. Итоговый энергетический баланс (ΔG) определяет устойчивость комплексов. Следует отметить, что наличие алкильной группы у донорной группы лигандов дает аргументированную возможность прогноза селективной экстракции катионов.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. *Schwarzenbach G., Biedermann W.* Komplexe VII. Titration von Metallen mit Nitrilotriessigsäure H_3X . Endpunktindikation durch p_H -Effekte // *Helv. Chim. Acta*. 1948. Bd. 31, H. 2. S. 331–340. <https://doi.org/10.1002/hlca.19480310204>.
2. *Корнев В.И., Булдакова Н.С.* Протолитические и координационные равновесия в водных растворах комплексонов никеля(II) // *Журн. неорг. химии*. 2015. Т. 60, № 3. С. 453–457. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15030101>.
3. *Пырзу Д.Ф., Гридчин С.Н.* Образование смешанно-лигандных комплексов металлов(II) с моноаминными комплексонами и аминокислотами в растворе // *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92, № 5. С. 741–750. <https://doi.org/10.7868/S0044453718050126>.
4. *Пырзу Д.Ф., Груздев М.С., Кумеев Р.С.* Образование смешанных комплексов ртути(II) с моно- и диаминными комплексонами в водном растворе // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93, № 3. С. 325–331. <https://doi.org/10.1134/S0044453719030154>.
5. *Пырзу Д.Ф., Алексеева Е.С., Симагина Т.А., Груздев М.С., Кумеев Р.С., Гридчин С.Н.* Смешанолигандное комплексообразование комплексонов цинка и кобальта(II) с аминокислотами в водном растворе // *Журн. неорг. химии*. 2018. Т. 63, № 2. С. 170–179. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18020071>.
6. *De Stefano C., Foti C., Giuffrè O., Milea D.* Complexation of Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , Sn^{2+} and $(CH_3)_2Sn^{2+}$ with phosphonic NTA derivatives // *New J. Chem.* 2016. V. 40, No 2. P. 1443–1453. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02531A>.
7. *Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Волков А.В., Крутова Е.Д.* Термодинамика растворения нитрилотриметилфосфоновой кислоты в воде // *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92, № 12. С. 1944–1946. <https://doi.org/10.1134/S0036024418120282>.
8. *Pyreu D., Gridchin S.* Thermodynamics of mixed ligand complex formation of metal(II) iminodiacetates and nitrilotriacetates with dipyridyl and phenanthroline in solution // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 139, No 2. P. 1435–1441. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08453-9>.
9. *Cordaro M., Foti C., Giacobello F., Giuffrè O., Sammartano S.* Phosphonic derivatives of nitrilotriacetic acid as sequestering agents for Ca^{2+} in aqueous solution: A speciation study for application in natural waters // *ACS Earth Space Chem.* 2019. V. 3, No 9. P. 1942–1954. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00183>.

10. Алабдулла Г.Ф., Корнев В.И. Разнолигандные гетерополиядерные этилендиаминтетраацетаты кобальта(II) и никеля(II) в водных растворах нитрилотриуксусной кислоты // Химическая физика и мезоскопия. 2016. Т. 18, № 2. С. 272–280.
11. Шилов В.П., Федосеев А.М., Гоголев А.В. Реакция Np(VI) с нитрилотриуксусной кислотой в хлорнокислых растворах // Радиохимия. 2017. Т. 59, Вып. 3. С. 201–203.
12. Shankar V., Singh D., Verma S., Krishna V. Mixed metal mixed ligand complexation equilibria of transition metal ions involving nitrilotriacetic acid (NTA) and L-2-amino-3-methyl butanoic acid (valine) // Natl. Acad. Sci. Lett. 2016. V. 39, No 3. P. 185–189. <https://doi.org/10.1007/s40009-016-0432-6>.
13. Козловский Е.В., Александрова С.А., Чеснокова Л.Н., Пырзу Д.Ф. Применение корреляционного анализа для описания устойчивости комплексных соединений ионов лантаноидов с H[3]Nta и H[6]Ntph в водном растворе // Журн. общей хим. 2010. Т. 80, № 7. С. 1066–1069.
14. Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Степанова Н.В. Термодинамическая и кинетическая устойчивость комплексов церия(IV) с рядом аминополиуксусных кислот // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89, № 11. С. 1375–1385.
15. Козловский Е.В., Пырзу Д.Ф., Хоченкова Т.Б. Термохимическое исследование реакций образования смешанолигандных комплексов в системе M^{2+} -Nta³⁻-En (M = Ni, Cu, Zn, Cd) в водном растворе // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53, № 7. С. 1244–1247.
16. Козловский Е.В., Александрова С.А., Чеснокова Л.Н. Потенциометрическое исследование комплексообразования Ln(III) с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой в водном растворе // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47, № 9. С. 1566–1568.
17. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Петров В.Г., Шумилова М.А. Кристаллическая структура тетра- и пентанатриевых солей нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63, № 1. С. 46–53. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18010063>.
18. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Ломова Н.В., Закирова Р.М., Петров В.Г., Жиров Д.К., Шумилова М.А. Координационные соединения иттрия с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой // Коорд. химия. 2019. Т. 45, № 5. С. 311–320. <https://doi.org/10.1134/S0132344X19030095>.
19. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В. Синтез, структура и свойства комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты с никелем $[Ni(H_2O)_3N(CH_2PO_3H)_3]$ и $Na_4[Ni(H_2O)_3N(CH_2PO_3)_3] \cdot 11H_2O$ // Кристаллография. 2016. Т. 61, № 2. С. 238–246. <https://doi.org/10.7868/S0023476116020260>.
20. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Петров В.Г., Шумилова М.А., Александров В.А. Синтез и структура тригидрата бис-нитрило-трис-метиленфосфонатодекааквамоногидрогексанатрий-лантаната бис-гексаакванатрия $[Na(H_2O)_6]_2[LaNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot 3H_2O$ // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 6. С. 369–375. <https://doi.org/10.7868/S0132344X1706010X>.
21. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. Синтез и структура цезиевых комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты $[Cs-\mu^6-NH(CH_2PO_3)_3H_4]$ и $[Cs_2-\mu^{10}-NH(CH_2PO_3)_3] \cdot H_2O$ // Кристаллография. 2017. Т. 62, № 4. С. 587–594. <https://doi.org/10.7868/S0023476117040245>.
22. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Ломова Н.В., Гильмутдинов Ф.З., Шабанова И.Н., Петров В.Г., Шумилова М.А., Жиров Д.К. Дигидронитрилотрисметиленфосфонатодиртуть(I) ртуть(II) $[(Hg^I_2)Hg^{II}N(CH_2PO_3)_3H_2]$: синтез и структура. // Коорд. химия. 2018. Т. 44, № 1. С. 20–27. <https://doi.org/10.7868/S0132344X18010036>.
23. Чаусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Ломова Н.В., Шабанова И.Н., Закирова Р.М., Петров В.Г., Шумилова М.А. Электронная структура и природа химической связи переходного металла с неинноцентным лигандом в комплексе $Na_3[Mo(NO)(NH_2O)\{N(CH_2PO_3)_3H\}] \cdot 8H_2O$ // Изв. РАН, сер. физ. 2018. Т. 82, № 7. С. 983–985. <https://doi.org/10.1134/S0367676518070141>.
24. Wang J., Zhang X.D., Zhang Y., Jia W.G., Liu Zh.R. Coordinate structures of Pr^{III}, Gd^{III}, Tm^{III}, and Yb^{III} complexes with nitrilotriacetic acids // J. Struct. Chem. 2004. V. 45, No 1. P. 114–123. <https://doi.org/10.1023/B:JORY.0000041509.59005.d6>.

25. Ощепков М.С., Рудакова Г.Я., Ткаченко С.В., Ларченко В.Е., Попов К.И., Тушева М.А. Современное состояние теории действия ингибиторов солеотложений (обзор) // Теплоэнергетика. 2021. № 5. С. 43–55. <https://doi.org/10.1134/S0040363621040056>.
26. Попов К.И., Ковалева Н.Е., Рудакова Г.Я., Комбарова С.П., Ларченко В.Е. Современное состояние разработок биоразлагаемых ингибиторов солеотложений для различных систем водопользования (обзор) // Теплоэнергетика. 2016. № 2. С. 46–53. <https://doi.org/10.1134/S0040363616010094>.
27. Luchini C., Leguay S., Aupiais J., Cannes C., Le Naour C. Complexation of protactinium(V) with nitrilotriacetic acid: A study at the tracer scale // New J. Chem. 2018. V. 42, No 10. P. 7789–7795. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04683A>.
28. Wang S.-Y., Dong X., Chen J.-F. Zhou Z.-H. Iron molybdenum nitrilotriacetate and iminodiacetate-spectroscopy, structural characterization and CO₂ adsorption // New J. Chem. 2018. V. 42, No 23. P. 18526–18532. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03475C>.
29. Ерохина Е.В., Галашина В.Н., Дымникова Н.С., Морыганов А.П. Синтез бикомпонентных наночастиц меди и серебра в присутствии нитрилотриметиленфосфоновой кислоты // Российский хим. Журн. 2018. Т. 60, № 5–6. С. 9–16.
30. Kropacheva T.N., Antonova A.S., Kornev V.I. Organophosphonate-functionalized nanosized magnetic iron oxides as sorbents for heavy metal cations // Mendeleev Commun. 2019. V. 29, No 3. P. 358–360. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.05.040>.
31. Шевченко Г.П., Журавков В.А., Третьяк Е.В., Новиков А.Г., Королик О.В. Синтез и исследование гидрозолей серебра в присутствии комплексонов ряда карбоксиалкилированных аминов // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63, № 1. С. 19–25. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18010026>.
32. Ekebas E., Cetin A., Önal A.M., Esenturk E.N. Magnesium substituted cobalt spinel nanostructures for electrocatalytic water oxidation // J. Appl. Electrochem. 2019. V. 49, No 3. P. 315–325. <https://doi.org/10.1007/s10800-018-01285-9>.
33. Mendes R.F., Antunes M.M., Silva P., Barbosa P., Figueiredo F., Linden A., Rocha J., Valente A.A., Almeida Paz F.A. A lamellar coordination polymer with remarkable catalytic activity // Chem. – Eur. J. 2016. V. 22, No 37. P. 13136–13146. <https://doi.org/10.1002/chem.201602157>.
34. Гарифзянов А.Р., Шурыгин И.Д., Черкасов Р.А. Комплексообразующие свойства фосфорорганических аналогов нитрилтриуксусной кислоты – аминоксис(О-алкил)метилфосфоновых кислот // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 9. С. 1517–1523. <https://doi.org/10.1134/S0044460X18090160>.
35. Гарифзянов А.Р., Шурыгин И.Д., Мирзаянов И.И., Девятков Ф.В. Синтез, кислотно-основные и комплексообразующие свойства этилендиаминтетра(О-алкил)метилфосфоновых фосфорорганических аналогов этилендиаминтетрауксусной кислоты // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2022. Т. 164, кн. 1. С. 5–21. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2022.1.5-21>.
36. Шурыгин И.Д., Гарифзянов А.Р., Черкасов Р.А., Ившин К.А., Катаева О.Н. Синтез, кислотно-основные и комплексообразующие свойства N,N,N',N'-тетракис(О-бутил-гидроксифосфорилметил)-1,2-диаминоэтана // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87, № 9. С. 1534–1537.
37. Мирзаянов И.И., Гарифзянов А.Р., Девятков Ф.В. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства N,N-бис(карбоксиметил)-О,О'-диизопропиламинометилфосфоната // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 10. С. 1609–1616. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21100188>.
38. Шурыгин И.Д., Гарифзянов А.Р., Черкасов Р.А. Синтез, кислотно-основные и комплексообразующие свойства бис(О-бутилгидроксифосфорилметил)глицина // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87, № 8. С. 1396–1397. <https://doi.org/10.1134/S1070363217080394>.
39. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. Казань: Издательство Казанского университета, 1989. 288 с.
40. Богатырев О.В., Ямалудинова А.Ф., Девятков Ф.В. Комплексообразование 1-гидрокси-1,1-бисфосфоновой кислоты (HEDP) с марганцем(II) в водном растворе // Учен. Зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2016. Т. 158, кн. 1. С. 44–54.

41. Мусин Д.Р., Рубанов А.В., Девятков Ф.В. Кисотно-основные свойства 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) в водных растворах // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2011. Т. 153, кн. 3. С. 40–47.
42. Корнев В.И., Алабдулла Г.Ф., Кропачева Т.Н., Батуева Е.В. Гетерополиядерные этилендиаминетраацетаты кобальта(II) и никеля(II) в водных растворах аминокетановой кислоты // Журн. неорг. химии. 2016. Т. 61, № 5. С. 692–697. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1605010X>.
43. Девятков Ф.В., Богатырев О.В., Игнатъева К.А. Образование гомо- и гетероядерных комплексов 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновой кислоты с Mn^{II} и Fe^{III} в водных растворах // Изв. АН, сер. хим. 2018. Т. 67, № 8. С. 1369–1375.
44. Девятков Ф.В., Мусин Д.Р. Изучение гомо- и гетероядерного комплексообразования в системах 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (HEDP)-эрбий(III) и (HEDP)-эрбий(III)-кальций(II) в водном растворе // Изв. АН, сер. хим. 2015. Т. 64, № 8. С. 1866–1870.
45. Корнев В.И., Семенова М.Г. Комплексные соединения никеля(II) с 2-гидроксиэтилиминодиуксусной кислотой в водных растворах дикарбоновых кислот // Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57, № 4. С. 681–686.
46. Чеснокова Л.Н. Потенциометрическое изучение процессов комплексообразования ионов лантаноидов (H1) с нитрилотриуксусной и нитрилотриметиленфосфоновой кислотами в водном растворе: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2003. 16 с.
47. Anderegg G. Critical survey of stability constants of NTA complexes // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54, No 12. P. 2693–2758. <https://doi.org/10.1351/pac198254122693>.
48. Lee J.H., Byrne R.H. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56, No 3. P. 1127–1137. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90050-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90050-S).
49. Heheey J. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. 3rd ed. New York, NY: Harper & Row, 1983. xvi, 936 p.
50. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов. М.: Изд-во Московского университета, 1979. 254 с.
51. Sinha S.P. A systematic correlation of the properties of the f-transition metal ions // Rare Earths. Structure and Bonding. V. 30. Berlin, Heidelberg: Springer, 1976. P. 1–64. https://doi.org/10.1007/3-540-07887-8_1.
52. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантаноидов и актиноидов. М.: Наука, 1990. 240 с.
53. Мартыненко Л.И. Особенности комплексообразования редкоземельных элементов(III) // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 9. С. 1969–1999. <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n09ABEH001125>.
54. Sawada K., Kuribayashi M., Suzuki T., Miyamoto H. Protonation equilibria of nitrilotris(methylene-phosphonato)- and ethylenediamine-tetrakis(methylenephosphonato)-complexes of scandium, yttrium, and lanthanoids // J. Solution Chem. 1991. V. 20, No 8. P. 829–839. <https://doi.org/10.1007/bf00675114>.

References

1. Schwarzenbach G., Biedermann W. Komplexe VII. Titration von Metallen mit Nitrilotriessigsäure H₃X. Endpunktsindikation durch p_H-Effekte. *Helv. Chim. Acta*, 1948, Bd. 31, H. 2, S. 331–340. <https://doi.org/10.1002/hlca.19480310204>. (In German)
2. Kornev V.I., Buldakova N.S. Protolytic and coordination equilibria in aqueous solutions of nickel(II) complexones. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 3, pp. 398–402. <https://doi.org/10.1134/S0036023615030109>.
3. Pyreu D.F., Gridchin S.N. Formation of mixed-ligand complexes of metals(II) with monoamine complexones and amino acids in solution. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2018, vol. 92, no. 5, pp. 909–917. <https://doi.org/10.1134/S0036024418050254>.

4. Pyreu D.F., Gruzdev M.S., Kumeev R.S. Formation of mixed-ligand complexes of mercury(II) with mono- and diamine complexone ligands in aqueous solution. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2019, vol. 93, no. 3, pp. 401–406. <https://doi.org/10.1134/S0036024419030154>.
5. Pyreu D.F., Alekseeva E.S., Simagina T.A., Gruzdev M.S., Kumeev R.S., Gridchin S.N. Mixed-ligand complexation of zinc and cobalt(II) complexonates with amino acids in an aqueous solution. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 2, pp. 180–190. <https://doi.org/10.1134/S0036023618020183>.
6. De Stefano C., Foti C., Giuffrè O., Milea D. Complexation of Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , Sn^{2+} and $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ with phosphonic NTA derivatives. *New J. Chem.*, 2016, vol. 40, no. 2, pp. 1443–1453. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02531A>.
7. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Volkov A.V., Krutova E.D. Thermodynamics of the dissolution of nitrilotrimethylphosphonic acid in water. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2018, vol. 92, no. 12, pp. 2485–2487. <https://doi.org/10.1134/S0036024418120282>.
8. Pyreu D., Gridchin S. Thermodynamics of mixed ligand complex formation of metal(II) iminodiacetates and nitrilotriacetates with dipyritydil and phenanthroline in solution. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2020, vol. 139, no. 2, pp. 1435–1441. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08453-9>.
9. Cordaro M., Foti C., Giacobello F., Giuffrè O., Sammartano S. Phosphonic derivatives of nitrilotriacetic acid as sequestering agents for Ca^{2+} in aqueous solution: A speciation study for application in natural waters. *ACS Earth Space Chem.*, 2019, vol. 3, no. 9, pp. 1942–1954. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00183>.
10. Alabdulla G.F., Kornev V.I. Heteropolynuclear mixed-ligand ethylenediaminetetraacetates of cobalt(II) and nickel(II) in aqueous solutions of nitrilotriacetic acid. *Khim. Fiz. Mezosk.*, 2016, vol. 18, no. 2, pp. 272–280. (In Russian)
11. Shilov V.P., Fedoseev A.M., Gogolev A.V. Reaction of Np(VI) with nitrilotriacetic acid in perchloric acid solutions. *Radiochemistry*, 2017, vol. 59, no. 3, pp. 229–232. <https://doi.org/10.1134/S1066362217030031>.
12. Shankar V., Singh D., Verma S., Krishna V. Mixed metal mixed ligand complexation equilibria of transition metal ions involving nitrilotriacetic acid (NTA) and L-2-amino-3-methyl butanoic acid (valine). *Natl. Acad. Sci. Lett.*, 2016, vol. 39, no. 3, pp. 185–189. <https://doi.org/10.1007/s40009-016-0432-6>.
13. Kozlovskii E.V., Aleksandrova S.A., Chesnokova L.N., Pyreu D.F. Application of correlation analysis to description of stability of complex compounds of lanthanoid ions with H_3Nta and H_6Ntph in aqueous solution. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, vol. 80, no. 7, pp. 1232–1235. <https://doi.org/10.1134/S1070363210070029>.
14. Voskresenskaya O.O., Skorik N.A., Stepanova N.V. Thermodynamic and kinetic stability of cerium(IV) complexes with a series of aminopolyacetic acids. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, no. 11, pp. 1747–1756. <https://doi.org/10.1134/S1070427216110033>.
15. Kozlovskii E.V., Pyreu D.F., Khochenkova T.B. Thermochemical study of mixed-ligand complex formation in the system $\text{M}^{2+}\text{--Nta}^{3-}\text{--En}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{or Cd}$) in aqueous solution. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 53, no. 7, pp. 1158–1161. <https://doi.org/10.1134/S0036023608070309>.
16. Kozlovskii E.V., Aleksandrova S.A., Chesnokova L.N. A potentiometric study of lanthanides(III) complexing by nitrilotrimethylenephosphonic acid in an aqueous solution. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2002, vol. 47, no. 9, pp. 1434–1436.
17. Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M., Petrov V.G., Shumilova M.A. Crystal structure of tetra- and pentasodium salts of nitrilotris(methylenephosphonic acid). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 1, pp. 40–47. <https://doi.org/10.1134/S0036023618010199>.
18. Somov N.V., Chausov F.F., Lomova N.V., Zakirova R.M., Petrov V.G., Zhiron D.K., Shumilova M.A. Yttrium coordination compounds with nitrilotris(methylenephosphonic acid). *Russ. J. Coord. Chem.*, 2019, vol. 45, no. 5, pp. 361–370. <https://doi.org/10.1134/S1070328419030096>.
19. Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M., Fedotova I.V. Synthesis, structure, and properties of nickel complexes with nitrilotris(methylenephosphonic acid) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$

- and $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$. *Crystallogr. Rep.*, 2016, vol. 61, no. 2, pp. 216–224. <https://doi.org/10.1134/S1063774516020243>.
20. Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M., Petrov V.G., Shumilova M.A., Alexandrov V.A. Synthesis and structure of bis-hexaaquasodium bis-nitrilotris(methylenephosphonato)decaaquamonohydro-hexasodiumlanthanate trihydrate $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{LaNa}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2017, vol. 43, no. 6, pp. 373–379. <https://doi.org/10.1134/S1070328417060082>.
 21. Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. Synthesis and structure of cesium complexes of nitrilotris(methylenephosphonic) acid $[\text{Cs}-\mu^6\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_4]$ and $[\text{Cs}_2-\mu^{10}\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$. *Crystallogr. Rep.*, 2017, vol. 62, no. 4, pp. 572–579. <https://doi.org/10.1134/S1063774517040241>.
 22. Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M., Lomova N.V., Gil'mutdinov F.Z., Shabanova I.N., Petrov V.G., Shumilova M.A., Zhirov D.K. Dihydroneitrilotris(methylenephosphonato)dimercury(II) mercury(I) $[(\text{Hg}^{\text{I}})_2\text{Hg}^{\text{II}}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_2]$: Synthesis and structure. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2018, vol. 44, no. 2, pp. 109–116. <https://doi.org/10.1134/S1070328418020100>.
 23. Chausov F.F., Somov N.V., Lomova N.V., Shabanova I.N., Zakirova R.M., Petrov V.G., Shumilova M.A. Electronic structure and nature of the chemical bonds of a transition metal with a non-innocent ligand in coordination complex $\text{Na}_3[\text{Mo}(\text{NO})(\text{NH}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}\}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.*, 2018, vol. 82, no. 7, pp. 892–894. <https://doi.org/10.3103/S1062873818070146>.
 24. Wang J., Zhang X.D., Zhang Y., Jia W.G., Liu Zh.R. Coordinate structures of Pr^{III} , Gd^{III} , Tm^{III} , and Yb^{III} complexes with nitrilotriacetic acids. *J. Struct. Chem.*, 2004, vol. 45, no. 1, pp. 114–123. <https://doi.org/10.1023/B:JORY.0000041509.59005.d6>.
 25. Oshchepkov M.S., Rudakova G.Ya., Tkachenko S.V., Larchenko V.E., Popov K.I., Tusheva M.A. Recent state-of-the-art of antiscalant-driven scale inhibition theory (review). *Therm. Eng.*, 2021, vol. 68, no. 5, pp. 370–380. <https://doi.org/10.1134/S0040601521040054>.
 26. Popov K.I., Kovaleva N.E., Rudakova G.Ya., Kombarova S.P., Larchenko V.E. Recent state-of-the-art of biodegradable scale inhibitors for cooling-water treatment applications (review). *Therm. Eng.*, 2016, vol. 63, no. 2, pp. 122–129. <https://doi.org/10.1134/S0040601516010092>.
 27. Luchini C., Leguay S., Aupiais J., Cannes C., Le Naour C. Complexation of protactinium(V) with nitrilotriacetic acid: A study at the tracer scale. *New J. Chem.*, 2018, vol. 42, no. 10, pp. 7789–7795. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04683A>.
 28. Wang S.-Y., Dong X., Chen J.-F., Zhou Z.-H. Iron molybdenum nitrilotriacetate and iminodiacetate-spectroscopy, structural characterization and CO_2 adsorption. *New J. Chem.*, 2018, vol. 42, no. 23, pp. 18526–18532. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03475C>.
 29. Erokhina E.V., Galashina V.N., Dymnikova N.S., Moryganov A.P. Synthesis of copper-silver bicomponent nanoparticles in the presence of nitrilotrimethylenephosphonic acid. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, no. 9, pp. 1951–1957. <https://doi.org/10.1134/S1070363218090359>.
 30. Kropacheva T.N., Antonova A.S., Kornev V.I. Organophosphonate-functionalized nanosized magnetic iron oxides as sorbents for heavy metal cations. *Mendeleev Commun.*, 2019, vol. 29, no. 3, pp. 358–360. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.05.040>.
 31. Shevchenko G.P., Zhuravkov V.A., Tret'yak E.V., Novikov A.G., Korolik O.V. Synthesis and characterization of silver hydrosols in the presence of carboxyalkylated amine complexones. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 1, pp. 16–21. <https://doi.org/10.1134/S0036023618010163>.
 32. Ekebas E., Cetin A., Önal A.M., Esenturk E.N. Magnesium substituted cobalt spinel nanostructures for electrocatalytic water oxidation. *J. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 49, no. 3, pp. 315–325. <https://doi.org/10.1007/s10800-018-01285-9>.
 33. Mendes R.F., Antunes M.M., Silva P., Barbosa P., Figueiredo F., Linden A., Rocha J., Valente A.A., Almeida Paz F.A. A lamellar coordination polymer with remarkable catalytic activity. *Chem. – Eur. J.*, 2016, vol. 22, no. 37, pp. 13136–13146. <https://doi.org/10.1002/chem.201602157>.

34. Garifzyanov A.R., Shurygin I.D., Cherkasov R.A. Complexing properties of organophosphorus analogs of nitrilotriacetic acid: Aminotris(*O*-alkyl methylenephosphonic acids). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, no. 9, pp. 1860–1866. <https://doi.org/10.1134/S1070363218090165>.
35. Garifzyanov A.R., Shurygin I.D., Mirzayanov I.I., Devyatov F.V. Synthesis, acid-base, and complexing properties of ethylenediaminetetra(*O*-alkyl)methylenephosphonic acids – the closest organophosphorus analogs of ethylenediaminetetraacetic acid. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2022, vol. 164, no. 1, pp. 5–21. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2022.1.5-21>. (In Russian)
36. Shurygin I.D., Garifzyanov A.R., Cherkasov R.A., Ivshin K.A., Kataeva O.N. Synthesis, acid-base and complexing properties of *N,N,N',N'*-tetrakis(*O*-butylhydroxyphosphorylmethyl)-1,2-diaminoethane. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 9, pp. 2089–2092. <https://doi.org/10.1134/S1070363217090274>.
37. Mirzayanov I.I., Garifzyanov A.R., Devyatov F.V. Acid-base and complexing properties of 2,2'-[[(diisopropoxyphosphoryl)methyl]azanediy]diacetic acid. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2021, vol. 91, no. 10, pp. 2045–2051. <https://doi.org/10.1134/S1070363221100182>.
38. Shurygin I.D., Garifzyanov A.R., Cherkasov R.A. Synthesis, acid-base properties, and complexing properties of *N,N*-bis[butoxy(hydroxy)phosphinoylmethyl]glycine. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 8, pp. 1882–1883. <https://doi.org/10.1134/S1070363217080394>.
39. Sal'nikov Y.I., Glebov A.N., Devyatov F.V. *Poliyadernnye komplekсы v rastvorakh* [Polynuclear Complexes in Solutions]. Kazan, Izd. Kazan. Univ., 1989. 288 p. (In Russian)
40. Bogatyrev O.V., Yamaltdinova A.F., Devyatov F.V. Complexation of 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) and manganese(II) in aqueous solution. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2016, vol. 158, no. 1, pp. 44–54. (In Russian)
41. Musin D.R., Rubanov A.V., Devyatov F.V. Acid-base properties of the aqueous 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid (HEDPA). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2011, vol. 153, no. 3, pp. 40–47. (In Russian)
42. Kornev V.I., Alabdullah G.F., Kropacheva T.N., Batueva E.V. Heteropolynuclear cobalt(II) and nickel(II) ethylenediaminetetraacetates in aqueous solutions of aminoethanoic acid. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 5, pp. 660–665. <https://doi.org/10.1134/S0036023616050107>.
43. Devyatov F.V., Bogatyrev O.V., Ignat'eva K.A. Formation of homo- and heteronuclear complexes of 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid with Mn^{II} and Fe^{III} in aqueous solutions. *Russ. Chem. Bull.*, 2018, vol. 67, no. 8, pp. 1369–1375. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2226-0>.
44. Devyatov F.V., Musin D.R. Study of homo- and heteronuclear complex formation in 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP)–erbium(III) and HEDP–erbium(III)–calcium(II) systems in an aqueous solution. *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol. 64, no. 8, pp. 1866–1870. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-1085-1>.
45. Kornev V.I., Semenova M.G. Nickel(II) complexes with 2-hydroxyethyliminodiacetic acid in aqueous solutions of dicarboxylic acids. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 4, pp. 616–621. <https://doi.org/10.1134/S0036023612040146>.
46. Chesnokova L.N. Potentiometric study of complexation between lanthanide ions (H1) and nitriloacetic and nitrilotrimethylenephosphonic acids in water solution. *Extended Abstract of Cand. Sci. (Chemistry) Diss.* Ivanovo, 2003. 16 p. (In Russian)
47. Anderegg G. Critical survey of stability constants of NTA complexes. *Pure Appl. Chem.*, 1982, vol. 54, no. 12, pp. 2693–2758. <https://doi.org/10.1351/pac198254122693>.
48. Lee J.H., Byrne R.H. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, vol. 56, no. 3, pp. 1127–1137. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90050-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90050-S).
49. Huheey J.E. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. New York, NY, Harper & Row, 1983. xvi, 936 p.

50. Spitsyn V.I., Martynenko L.I. *Koordinatsionnaya khimiya redkozemel'nykh elementov* [Coordination Chemistry of Rare-Earth Elements]. Moscow, Izd. Mosk. Univ., 1979. 254 p. (In Russian)
51. Sinha S.P. A systematic correlation of the properties of the f-transition metal ions. In: *Rare Earths. Structure and Bonding*. Vol. 30. Berlin, Heidelberg, Springer, 1976, pp. 1–64.
https://doi.org/10.1007/3-540-07887-8_1.
52. Ionova G.V., Vokhmin V.G., Spitsyn V.I. *Zakonomernosti izmeneniya svoistv lantanoidov i aktinoidov* [Regularities of Changes of Lanthanide and Actinide Properties]. Moscow, Nauka, 1990. 240 p. (In Russian)
53. Martynenko L.I. Features of the complexation of trivalent rare earths. *Russ. Chem. Rev.*, 1991, vol. 60, no. 9, pp. 1008–1022. <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n09ABEH001125>.
54. Sawada K., Kuribayashi M., Suzuki T., Miyamoto H. Protonation equilibria of nitrilotris(methylenephosphonato)- and ethylenediamine-tetrakis(methylenephosphonato)-complexes of scandium, yttrium, and lanthanoids. *J. Solution Chem.*, 1991, vol. 20, no. 8, pp. 829–839.
<https://doi.org/10.1007/bf00675114>.

Информация об авторах

Айрат Ризванович Гарифзянов, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: agar56@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6613-8788>

Ильдар Ирекович Мирзаянов, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества Института нефти, химии и нанотехнологий, Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: MirzayanovII@corp.knrtu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4204-201X>

Игорь Дмитриевич Шурыгин, аспирант кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: idshurygin@gmail.com

Егор Олегович Чибирев, ассистент кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: chibirevegor@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9509-0664>

Федор Владимирович Девятков, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: feddev54@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2985-1920>

Author Information

Airat R. Garifzyanov, Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: agar56@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6613-8788>

Ildar I. Mirzayanov, Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management, Institute of Petroleum, Chemistry and Nanotechnologies, Kazan National Research Technological University

E-mail: MirzayanovII@corp.knrtu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4204-201X>

Igor D. Shurygin, Postgraduate Student, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: *idshurygin@gmail.com*

Egor O. Chibirev, Assistant Professor, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: *chibirevegor@mail.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9509-0664>

Fedor V. Devyatov, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Department of Inorganic Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: *feddev54@gmail.com*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2985-1920>

Поступила в редакцию 19.12.2024

Received December 19, 2024

Принята к публикации 31.01.2025

Accepted January 31, 2025