

УДК 541.49 : 547.182.3

**ПРИМЕНЕНИЕ ПРОТОННОГО РЕЗОНАНСА  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОНОВ**

***Н. А. Костромина***

Дан обзор имеющихся в литературе данных по исследованию протонирования и комплексообразования диа- и парамагнитных ионов металлов с комплексонами. Проведена систематизация и обобщение данных по исследованию равновесий и кинетики комплексообразования и по исследованию строения комплексов. Представлены характерные спектры ПМР комплексонов и их комплексов с металлами; качественные характеристики, полученные по данным ПМР (химический сдвиг, константы спин-спинового взаимодействия, константы устойчивости, константы скоростей реакций), сведены в таблицы.

Библиография — 99 наименований.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	585
II. Исследование строения комплексонов методом ПМР . . . . .	586
III. Исследование комплексообразования металлов с комплексонами методом ПМР	589

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время комплексоны находят широкое применение в различных областях народного хозяйства. Их применение основано на высокой устойчивости и хорошей растворимости большинства комплексо-

**Список сокращений**

Метилглицин	MGL
Дигидроксизтилглицин	DGL
Имино- <i>N,N</i> -диацетат	IMDA
Метилимино- <i>N,N</i> -диацетат	MIMDA
Гидроксизтилимино- <i>N,N</i> -диацетат	HIMDA
$\beta$ -Аминоэтилимино- <i>N,N</i> -диацетат	AEIDA
Нитрилтриацетат	NTA
Этилендиамин- <i>N,N'</i> -диацетат	EDDA
С, С'-Диметилэтилендиамин- <i>N,N'</i> -диацетат	DMeEDDA
С, С'-Дизтилэтилендиамин- <i>N,N'</i> -диацетат	DEtEDDA
Этилендиамин- <i>N,N',N'</i> -триацетат	ED3A
<i>N,N</i> -гидроксизтилилендиамин- <i>N,N',N'</i> -триацетат	HEDTA
Этилендиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетат	EDTA
2-Пропилендиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетат	PDTA
2,3-Бутилендиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетат	BDTA
Бис-2-Аминоэтиловый эфир <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетата	EEDTA
1,2-бис- $\beta$ -Аминоэтокси- <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетат	EGTA
транс-Циклогександиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетат	CDTA
Дизтилентриамин- <i>N,N',N'',N''</i> -пентаацетат	DTPA
Тетраметилсилан	<i>tms</i>
3-(Триметилсилан)-пропан-сульфонат натрия	<i>tms*</i>
Ядерный магнитный резонанс	ЯМР
Протонный магнитный резонанс	ПМР

натов, на особенностях их строения, обуславливающих избирательные свойства комплексонов по отношению к различным металлам. Поэтому исследование строения комплексов с комплексонами является одной из актуальных задач при создании новых комплексонов с заранее заданными свойствами<sup>1</sup>.

Использование ИК-спектроскопии позволило получить много сведений о строении протонированных форм комплексонов, а также комплексонатов металлов в кристаллическом состоянии, значительно меньше сведений о строении комплексонов в растворах. Однако, из-за сложности спектров и, в ряде случаев, неоднозначности отнесения полос, полученные сведения нуждаются в проверке другим методом.

Методом, который дает наиболее полные сведения о строении соединений в растворах, является метод ядерного магнитного резонанса. Имеется большое число работ, в которых проведено исследование протонирования комплексонов и строения комплексонатов в растворах по резонансу протонов. В настоящем обзоре будут рассмотрены полученные этим методом данные о строении комплексов, о равновесиях и кинетике процессов комплексообразования и протонирования.

Поскольку методика исследования основана на сопоставлении спектров комплексона в связанном и свободном состоянии, в первой части статьи будут рассмотрены спектры ПМР комплексонов, сведения о строении протонированных форм комплексонов и о микроравновесиях в растворах в зависимости от pH раствора.

## II. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОНОВ МЕТОДОМ ПМР

Комплексонами обычно называют соединения, содержащие атом азота, связанный с кислородсодержащими группами\*, легко отщепляющими и присоединяющими протоны. Во всех комплексонах имеется два типа протонов: 1) лабильные протоны функциональных групп, которые быстро обмениваются с протонами воды и протонами других функциональных групп; 2) нелабильные протоны, входящие в  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}$ - или  $\text{CH}_3$ -группы комплексонов.

Если исследования проводят в водном растворе, то резонансные сигналы протонов первого типа, благодаря быстрому обмену, сливаются с сигналом протонов воды. В этом случае исследование изменений в спектрах ПМР при протонировании проводится по резонансу нелабильных протонов<sup>2</sup>. Число резонансных сигналов в спектре зависит от числа незэквивалентных протонов в комплексоне. Положение сигналов зависит от групп, с которыми связаны исследуемые  $\text{CH}$ -,  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -группы.

Подробно исследовано изменение положения сигналов  $\text{CH}_2$ -группы при присоединении донорных групп ( $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ), их протонировании и диссоциации<sup>2</sup>.

Формулы и обозначения изученных комплексонов, обозначения нелабильных протонов ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e\dots l$ ) и донорных групп ( $1$ ,  $2$ ,  $3$ ,  $4\dots L$ ), а также спектры ПМР анионов (калиевые или тетраметиламмониевые соли) приведены на рис. 1. Для отнесения сигналов в спектрах использованы соотношение площадей и приблизительный расчет положений сигналов по константам замещения, приведенным в работе<sup>2</sup>.

Если к аниону, в котором имеется несколько функциональных групп, способных присоединять протоны, добавлять кислоту, в растворе уста-

\* В данном обзоре будут рассматриваться только комплексоны, содержащие метилкарбоксильные группы, так как данных по исследованию ЯМР для других типов комплексонов не имеется.

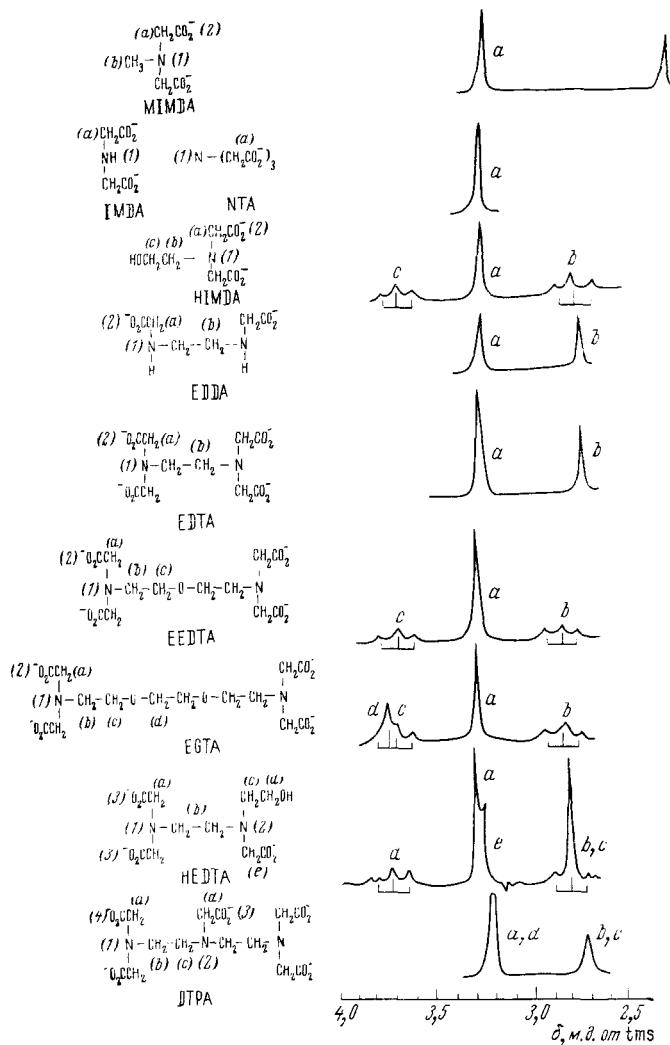


Рис. 1. Характерные спектры протонного резонанса комплексонов

навливаются микроравновесия, которые включают все возможные комбинации протонированных и непротонированных форм. Таким образом, при добавлении одного эквивалента кислоты, каждая функциональная группа комплексона может быть протонирована в определенной степени. При этом происходит дезэкранирование и смещение в слабые поля метиленовых протонов, находящихся в непосредственной близости от протонирующейся функциональной группы (рис. 2). Величина смещения зависит от природы донорного атома, его электроотрицательности, расположения по отношению к  $\text{CH}_2$ -группе и от времени, которое протон находится у донорного атома, т. е. от степени протонирования каждой группы<sup>2</sup>.

В области  $\text{pH}$ , в которой наблюдается смещение сигналов, имеется смесь протонированных и диссоциированных форм. Отсутствие расщепления сигналов указывает на то, что между этими формами происходит быстрый обмен протонов.

Положение сигнала определяется уравнением:

$$\delta_{\text{ср.}} = N_A \delta_A + N_B \delta_B \quad (1)$$

где  $N_A$ ,  $N_B$  и  $\delta_A$ ,  $\delta_B$  — соответственно мольные доли ( $N$ ) и химический сдвиг ( $\delta$ ) для протонированной (A) и непротонированной (B) формы.

В точке перегиба, где  $\delta_{\text{ср.}} = \frac{\delta_A + \delta_B}{2}$ , концентрации протонированной и непротонированной формы равны.

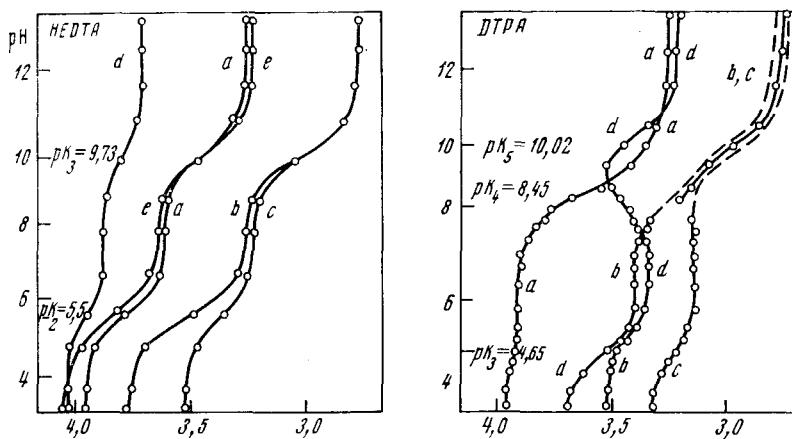


Рис. 2. Смещение сигналов протонов HEDTA и DTPA в зависимости от pH.

Из уравнения для константы диссоциации:

$$\left( K = \frac{N_B [\text{H}^+]}{N_A} \right) \quad (2)$$

следует, что при  $N_A = N_B$  величина константы диссоциации равна концентрации водородных ионов. Определенные по зависимости pH — δ константы диссоциации соответствуют приведенным в литературе<sup>3</sup>.

Так как присоединение протона вызывает наибольшее смещение сигналов  $\text{CH}_2$ -групп, непосредственно связанных с донорными атомами, по зависимости pH — δ можно установить последовательность протонирования этих групп. Одновременное смещение сигналов *a* и *b* в комплексонах, производных моно- и диаминов при присоединении первого протона к аниону (рис. 2) указывает на то, что в первую очередь протонируются преимущественно атомы азота, последнее согласуется с исследованиями ИК-спектров<sup>1</sup>. Исследование спектров DTPA позволяет определить последовательность присоединения протонов к атомам азота: сначала протонируется средний атом азота, затем два крайних, при этом протон от среднего атома азота переходит к крайнему, после чего снова протонируется средний атом азота<sup>4</sup>.

Метод ПМР позволяет получить также количественные данные о степени протонирования каждой донорной группы<sup>2, 5</sup>.

Рассчитанные степени протонирования донорных групп комплексонов приведены в табл. 1.

Для всех исследованных комплексонов при добавлении числа эквивалентов кислоты, равного числу атомов азота в комплексоне, протонируются преимущественно атомы азота. Однако наблюдается также ча-

ТАБЛИЦА 1

Степень протонирования донорных групп комплексонов<sup>2,5</sup>

$f_I$	MGI <sup>+</sup>		IMDA <sup>2+</sup>		MIMDA <sup>2+</sup>		NTA <sup>3+</sup>	
	$n=1$	$n=1$	$n=1$	$n=1$	$n=1$	$n=1$	$n=1$	$n=1$
$f_1$	75±6		93±3		91±5		82±2	
$f_2$	20±5		7±3		6±3		18±2	
$f_I$	EDTA <sup>4-</sup>		EEDTA <sup>4-</sup>		EGTA <sup>4-</sup>		HEDTA <sup>3-</sup>	
	$n=1$	$n=2$	$n=2$	$n=2$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=2$
$f_1$	53±5	96±2	96±11	96±6	42±7	87±6	26±1	85±5
$f_2$	—2±3	2±1	2±5	3±3	52±6	97±5	41±1	15±6
$f_3$	—	—	—	—	3±18	0±15	7±2	64±13
								76±23

стичное протонирование  $-\text{COO}^-$ -групп. При наличии двух атомов азота наблюдается быстрый обмен протонов между ними (HEDTA, EDTA, EGTA, EEDTA). Если имеются три атома азота (DTPA), то обмен медленный между средним и крайними атомами азота и быстрый — между крайними атомами азота.

Несколько особыми свойствами обладает CDTA, комплексон очень близкий по строению к EDTA, отличающийся наличием циклогексанового кольца. Формула CDTA, обозначения протонов и спектр аниона приведены на рис. 3. АВ-квадруплет<sup>7</sup>, который наблюдается в слабых полях, относится к протонам метилкарбоксильных групп. Два протона каждой метилкарбоксильной группы становятся неэквивалентными и дают АВ-квадруплет, так как иминодиацетатная группа связана с асимметричным атомом углерода<sup>7\*</sup>. Присоединение первых двух протонов вызывает смещение квадруплета (сигналы  $a$ ,  $b$ ) и метиновых протонов ( $c$ ), причем сигналы ( $c$ ) смещаются больше, чем ( $a$ ,  $b$ ). Следовательно, и в этом случае в первую очередь протонируются атомы азота. Происходит дополнительное расщепление сигналов  $a$ ,  $b$  при присоединении первого протона, что объясняют образованием мостиковой структуры  $\geqslant \text{N}-\text{H}-\text{N} <$  возможно, с включением ацетатных групп<sup>8</sup>.

Такое отличие от EDTA обусловлено особенностями расположения иминодиацетатных групп в CDTA. На основании данных о полуширине сигнала метиновых протонов, которая определяется константой спин-спинового взаимодействия и зависит от расположения взаимодействующих протонов, установлено, что в CDTA иминодиацетатные группы занимают диэкваториальное положение. При таком расположении расстояние между атомами азота равно 2,2 Å, что благоприятствует образованию мостиковой структуры. Наличием связи с двумя атомами азота в монопротонированной форме можно объяснить резкое увеличение эндо-термичности реакции при отрыве этого протона, по сравнению с аналогичной реакцией EDTA<sup>6</sup>.

### III. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ С КОМПЛЕКСОНАМИ МЕТОДОМ ПМР

При комплексообразовании в спектрах ПМР комплексонов происходят изменения, которые могут заключаться как в смещении, так и в расщеплении полос. Для количественной характеристики изменений, проис-

\* Аналогичное расщепление на один или два АВ-квадруплета наблюдается в других комплексонах, содержащих асимметричный углеродный атом (рис. 3).

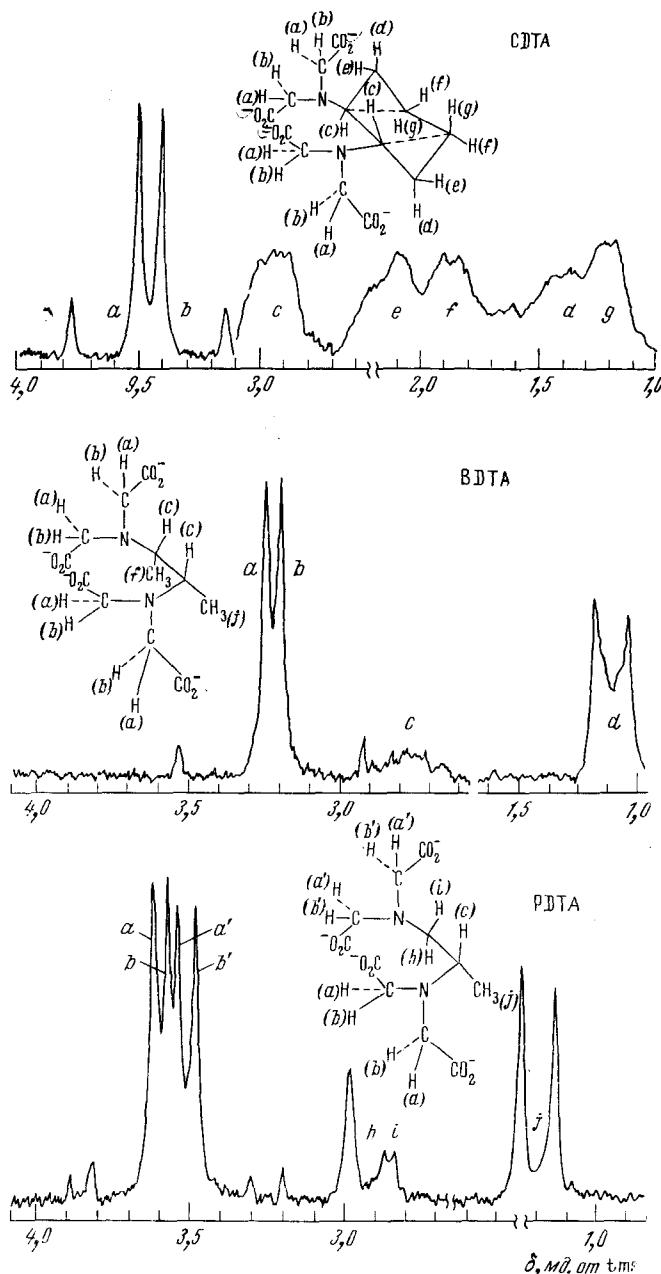


Рис. 3. Характерные спектры CDTA, BDTA и PDTA.

ходящих в спектрах при комплексообразовании с диамагнитными ионами, используются четыре основных параметра: 1) площадь сигнала; 2) химический сдвиг; 3) полуширина линии, 4) константа спин-спинового взаимодействия. Для парамагнитных комплексов основные параметры — время релаксации, контактный и псевдоконтактный сдвиг.

Поскольку методика исследования и получаемая информация для диамагнитных и парамагнитных комплексов существенно различны, эти комплексы будут рассмотрены отдельно.

### 1. Диамагнитные комплексы

На основании исследования спектров ПМР нелабильных протонов комплексонов выделены три группы комплексов: 1) комплексы, в которых связи  $M-N$  и  $M-O$  лабильны; 2) связи  $M-N$  инертны, связи  $M-O$  лабильны; 3) связи  $M-N$  и  $M-O$  инертны<sup>9</sup>.

В первом случае спектр комплекса имеет такой же вид, как спектр свободного лиганда (рис. 1).

Такие комплексы образуют большинство двухзарядных металлов (кроме  $Pt^{II}$  и  $Pd^{II}$ ) с производнымиmonoаминов и EDTA<sup>10, 19</sup>, Al, La с EDTA<sup>11, 17, 18</sup>, Ca, La с HEDTA<sup>20, 21</sup>, щелочные металлы с HEDTA<sup>22</sup>.

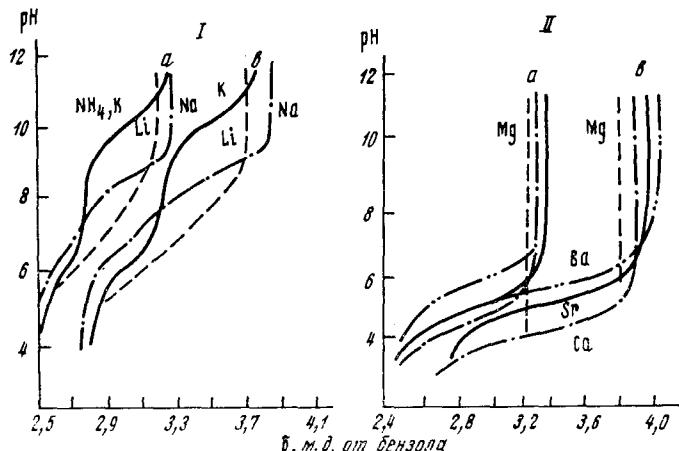


Рис. 4. Зависимость  $\delta$  — pH для комплексов EDTA со щелочными (I) и щелочноземельными (II) металлами.

Для таких комплексов по смещению сигналов и по исследованию зависимости  $\delta$  — pH получены сведения о наличии комплексообразования в системе, о составе и устойчивости комплексов и об их строении.

В качестве примера на рис. 4 приведены зависимости  $\delta$  — pH для комплексов EDTA со щелочными ( $M:EDTA=4:1$ ) и щелочноземельными металлами ( $1:1$ ). Кривая  $\delta$  — pH для калиевой соли совпадает с соответствующей кривой для тетраметиламмониевой соли, следовательно, калий не образует комплекса с EDTA. Для Na, Li, Ca, Sr, Ba зависимости  $\delta$  — pH указывают на наличие комплексообразования при  $pH > 4$ .

Наличие двух скачков на кривой зависимости для натриевой и литиевой соли указывает на образование монопротонированных комплексов (нейтральная область). Смещение сигналов в слабые поля в кислой области обусловлено разрушением комплексов. Значения pH, соответствующие разрушению комплексов, характеризуют устойчивость комплексов. По формуле (1), в которой индексы A и B относятся к связанному и несвязанному лиганду, рассчитаны константы устойчивости комплексов Li, Ca, Sr, Ba<sup>11</sup>. Аналогичные расчеты констант проведены для комплексов La и Lu с Mg<sup>14</sup>, MIMDA<sup>12</sup>, DGI<sup>15</sup> и для комплексов Cd, Zn, Pb с NTA<sup>16</sup>.

Рассчитанные константы устойчивости и их сопоставление с величинами, полученными другими методами, приведено в табл. 2.

Заниженные значения констант устойчивости комплексов Li, Ca, Sr, Ba с EDTA, полученных методом ПМР, можно объяснить тем, что при

ТАБЛИЦА 2

Константы устойчивости ( $\lg K_1$ ,  $K_2$ ) комплексов металлов с комплексонами

Формула	ПМР по <sup>11</sup>	9.Д.с.* по <sup>3</sup>	Формула	ПМР по <sup>12,14,15</sup>	рН* по <sup>23,24</sup>	Формула	ПМР по <sup>16</sup>	рН* по <sup>3</sup>
Li <sub>2</sub> (EDTA) <sup>2-</sup>	2,5	2,79	La (hMGI) <sup>3+</sup>	0,6	—	Cd (NTA) <sup>-</sup>	9,4	9,8
Ca (EDTA) <sup>2-</sup>	9,4	10,6	Lu (hMGI) <sup>3+</sup>	0,9	—	Cd (NTA) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	4,9	5,7
Ca <sub>2</sub> (EDTA)	—1	—	—	—	—	—	—	—
Sr (EDTA) <sup>2-</sup>	7,6	8,6	La (MIMDA) <sup>+</sup>	5,7	5,7	Zn (NTA) <sup>-</sup>	10,0	10,4
Sr <sub>2</sub> (EDTA)	1	—	Lu (MIMDA) <sup>+</sup>	7,07	7,1	Zn (NTA) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	3,5	—
Ba (EDTA) <sup>2-</sup>	6,2	7,8	La (DGI) <sup>2+</sup>	4,8	4,39	Pb (NTA) <sup>-</sup>	11,4	11,39
LaH (EDTA) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	1,3	—	Lu (DGI) <sup>2+</sup>	5,2	5,01	Pb (NTA) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	2,0	—

\* Литературные данные, пересчитанные на  $\mu = 1$ .

ТАБЛИЦА 3

Химический сдвиг протонов комплексонов в комплексах с металлами \*

Соединение	$\delta_a$	$\delta_b$	Ссылки на литературу	Соединение	$\delta_a$	$\delta_b$	$\delta_c$	Ссылки на литературу
K <sub>4</sub> (EDTA)	3,44	2,61	26	K <sub>2</sub> (MIMDA)	2,94	2,09	—	19
Na <sub>4</sub> (EDTA)	3,03	2,55	11	Mg (MIMDA)	3,09	2,28	—	19
Li <sub>4</sub> (EDTA)	3,20	2,64	11	Ca (MIMDA)	3,06	2,15	—	19
Cs <sub>4</sub> (EDTA)	3,33	2,82	11	Sr (MIMDA)	2,84	1,99	—	19
Mg (EDTA) <sup>2-</sup>	3,20	2,67	26	Ba (MIMDA)	2,86	1,99	—	19
Ca (EDTA) <sup>2-</sup>	3,13	2,55	26	La (MIMDA) <sup>+</sup>	3,14	2,18	—	12
Sr (EDTA) <sup>2-</sup>	3,11	2,49	26	Lu (MIMDA) <sup>+</sup>	3,18	2,25	—	12
Ba (EDTA) <sup>2-</sup>	3,09	2,44	26	K <sub>2</sub> (HIMDA)	3,09	2,60	3,45	19
Hg (EDTA) <sup>2-</sup>	3,34	2,85	26	Mg (HIMDA)	3,25	2,82	3,56	19
Al (EDTA) <sup>-</sup>	3,56	3,14	11	Ca (HIMDA)	3,05	2,49	3,53	19
Pb (EDTA) <sup>2-</sup>	3,55	3,15	11	Sr (HIMDA)	3,06	2,47	3,53	19
Zn (EDTA) <sup>2-</sup>	3,36	2,85	26	La (HIMDA) <sup>+</sup>	3,34	2,85	3,67	15
La (EDTA) <sup>-</sup>	3,40	2,69	17	Lu (HIMDA) <sup>+</sup>	3,32	2,70	3,70	15
K <sub>4</sub> EGTA	3,30	2,65	19	K (DGI)	3,45	2,65	3,65	15
Mg (EGTA) <sup>2-</sup>	3,43	2,75	19	La (DGI) <sup>2+</sup>	3,35	2,70	3,86	15
Ca (EGTA) <sup>2-</sup>	3,35	2,68	19	Lu (DGI) <sup>2+</sup>	3,35	2,75	3,88	15
Sr (EGTA) <sup>2-</sup>	3,24	2,55	19	H (MGI)	3,51	2,67	—	14
Ba (EGTA) <sup>2-</sup>	3,22	2,49	19	La (HMG) <sup>3+</sup>	3,60	2,65	—	14
				Lu (HMG) <sup>3+</sup>	3,55	2,55	—	14

\* В этой и во всех последующих таблицах значения химсдвигов диамагнитных комплексов даны в м. д. по отношению к  $tms^*$ , обозначения протонов в DGI, MGI такие же, как для HIMDA и MIMDA (рис. 1).расчете не принималось во внимание образование протонированных комплексов в кислой области<sup>11</sup>.

Образование протонированного комплекса, в котором протон присоединяется к карбоксильной группе (смещается только сигнал  $a$ ), было обнаружено при исследовании спектров ПМР комплекса лантана с EDTA при  $pH < 3$ <sup>17</sup>. В щелочной области установлено образование смешанных гидрокомплексов Zn с EDTA<sup>25</sup>. Резкое смещение сигнала  $d$  HEDTA в комплексе с лантаном в сильные поля при  $pH$  раствора, соответствующем  $pK$  гидролиза комплекса эквимолекулярного состава, указывает на то, что в данном случае в щелочной области образуется комплекс с отщеплением водорода спиртовой группы HEDTA<sup>21</sup>.

Исследование зависимости  $\delta$  —  $pH$  для прочных комплексов (комpleксы Mg, Ca, Sr, Ba, Hg, Al, Pb, Zn, La с EDTA<sup>4-</sup>, Ca, La с HEDTA,

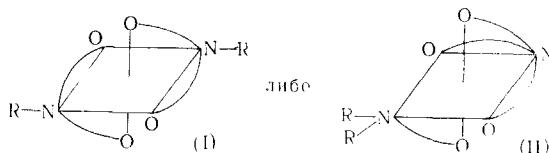
Mg, Ca, Sr, Ba с EGTA) дает сведения об областях существования комплексов: в области pH, в которой существует один комплекс, сохраняется постоянное положение сигналов<sup>10, 11, 17, 19, 21</sup>.

Значения химических сдвигов в комплексах эквимолекулярного состава приведены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что при комплексообразовании происходит смещение сигналов как в слабые, так и в сильные поля. Последнее наблюдается в комплексах щелочных и щелочноземельных металлов с большим ионным радиусом<sup>26</sup>. Смещение сигналов протонов CH<sub>2</sub>-групп, связанных с OH-группами DGl и IMDA, указывает на наличие связей металла с OH-группой.

Исследование спектров ПМР комплексов щелочноземельных металлов, Cd, Zn, Pb, Hg, Al, La при соотношениях компонентов, отличных от эквимолярных, показало, что кальций и стронций при наличии избытка металла (2:1) образуют соединения, в которых на один остаток EDTA приходится два иона металла, каждый из которых связан с одной иминодиацетатной группой<sup>27</sup>. При избытке лиганда (соотношения 1:2, 1:3, 1:5) установлено образование комплексов Cd, Zn, Pb, La, содержащих два остатка NTA на металл<sup>16, 13</sup> и комплекса лантана с двумя остатками EDTA<sup>28</sup>. Рассчитаны константы устойчивости комплексов (табл. 2).

Комpleксы металлов, координационные числа которых не выше шести (Pb, Zn, Cd), при образовании соединений с двумя остатками NTA могут давать две структуры:



Для выяснения структуры этих соединений было использовано спин-спиновое взаимодействие между протонами лиганда и магнитными ядрами Cd и Pb. В комплексах эквимолекулярного состава такое взаимодействие наблюдается, что выражается в уширении линий в спектрах. В комплексах с двумя лигандами не наблюдается спин-спинового взаимодействия, т. е. скорость диссоциации увеличивается. Это можно объяснить уменьшением дентатности при переходе от комплекса 1:1 к 1:2, т. е. образованием структуры (I).

Для комплекса лантана с двумя остатками EDTA установлена несимметричная структура, в которой второй остаток EDTA присоединяется одной иминодиацетатной группировкой, причем присоединяется та форма EDTA, которая является доминирующей в растворе (протонированный остаток при pH 6—9 и четырехзарядный при pH > 9)<sup>28</sup>.

Для остальных исследованных металлов с EDTA обнаружены только комплексы эквимолекулярного состава<sup>11</sup>.

В системах, содержащих два полидентатных лиганда EDTA и IMDA или NTA и ион РЗЭ, было установлено образование смешанных комплексов, включающих остаток EDTA и остаток IMDA или NTA<sup>29—31</sup>.

В смешанных комплексах лантана химические сдвиги сигналов *a* и *b* EDTA остаются такими же, как в комплексе эквимолекулярного состава, т. е. исходный комплекс не меняется, а входящий остаток вытесняет молекулы воды из внутренней сферы. В аналогичных комплексах лютения сигналы *b* EDTA смещаются в сильные поля, что можно объяснить ослаб-

ТАБЛИЦА 4

Константы устойчивости смешанных комплексов Р39<sup>31</sup>  $\mu = 1,0$ ;  $t = 25^\circ$ 

Комплекс	$\lg K^*$	$\lg \beta$	Комплекс	$\lg K$	$\lg \beta$
La (EDTA) (IMDA) <sup>3-**</sup>	$2,5 \pm 0,05$	16,6	LaY (NTA) <sup>4-</sup>	$2,2 \pm 0,1$	16,3
NdY (IMDA) <sup>3-</sup>	$3,8 \pm 0,1$	19,2	NdY (NTA) <sup>4-</sup>	$4,8 \pm 0,1$	20,2
EuY (IMDA) <sup>3-</sup>	$5,0 \pm 0,1$	21,3	EuY (NTA) <sup>4-</sup>	$5,1 \pm 0,1$	21,6
ErY (IMDA) <sup>3-</sup>	$3,4 \pm 0,1$	20,7	LuY (NTA) <sup>4-</sup>	$2,3 \pm 0,1$	20,4
LuY (IMDA) <sup>3-</sup>	$2,2 \pm 0,2$	20,3			

\*  $K$  — последовательная,  $\beta$  — полная константа.

\*\* EDTA = Y.

лением связей M—N при увеличении координационного числа в этих комплексах по сравнению с исходным Lu(EDTA)<sup>-</sup>.

В комплексе лютения Lu(EDTA) (NTA)<sup>4-</sup> наблюдается медленный обмен между связанным и несвязанным в комплексе NTA, в комплексах La(EDTA) (NTA)<sup>4-</sup> и Ln(EDTA) (IMDA)<sup>3-</sup> обмен быстрый. По относительным площадям сигналов в первом и по смещению сигналов во втором случае рассчитаны константы образования смешанных комплексов (табл. 4). Для сопоставления в табл. 4 приведены соответствующие константы комплексов неодима, европия и эрбия, рассчитанные спектро-графическим методом<sup>32-34</sup>.

Спектры ПМР комплексов металлов первой группы при наличии избытка лиганда можно разделить на три группы, характеризующиеся скоростью обмена между связанными и несвязанными в комплексе лигандом: 1. *Быстрый обмен*: число сигналов не изменяется, сигналы уширены, их положение зависит от pH раствора и определяется формулой (1) — комплексы EDTA с Ba, Sr, Al (pH < 6), Ca, Hg в сильнощелочной области и комплексы NTA с Cd, Zn, Pb, La, IMDA, MIMDA с La, Y, Lu. 2. *Медленный обмен*: два набора уширившихся сигналов, один из которых относится к связанному, а второй к несвязанному лиганду — Mg, Pb (pH < 11), Ca, Hg, Al, La с EDTA при pH < 9,5; 9; 6,5; 7, соответственно. 3. *Промежуточный обмен*: два набора сигналов уширены, сближены и частично перекрываются.

В каждом из этих случаев время жизни координированного лиганда ( $\tau$ ) может быть выражено следующими уравнениями.

Для быстрого обмена:

$$\tau = \frac{\omega_{Y,MY} - N_Y \omega'_Y - N_{MY} \omega'_{MY}}{4\pi^2 N_Y^2 N_{MY} \Delta v_0^2} \quad (3)$$

где  $\omega$  и  $\omega'$ , соответственно, наблюдаемая ширина линии и ширина линии в отсутствие обмена,  $N$  — мольные доли,  $\Delta v_0$  — различие положений свободного и связанного лиганда в отсутствие обмена, MY, Y — комплекс и свободный лиганд.

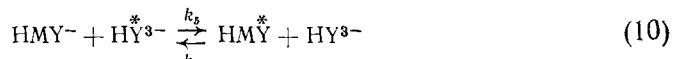
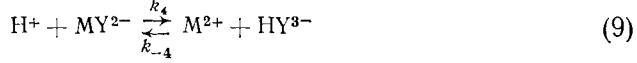
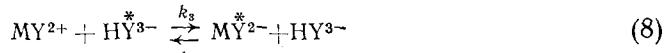
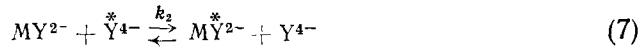
В случае медленного и промежуточного обмена:

$$1/\tau_{MY} = \pi (\omega_{MY} - \omega'_{MY}) \quad (4)$$

$$1/\tau_{MY} = \pi \sqrt{1/2 (\Delta v_0^2 - \Delta v^2)} \quad (5)$$

где  $\Delta v$  — различие положений сигналов свободного и связанного лиганда в исследуемом образце.

Изучена кинетика обмена лигандами в системах Ca и Sr с EDTA, Ca с HEDTA и Zn, Pz, Cd с NTA в широких пределах pH<sup>16, 20, 35</sup>. В системах Ca и Sr с EDTA рассматривались следующие процессы:



Скорость обмена можно представить уравнением:

$$\begin{aligned} -\frac{d[MY^{2-}]/dt}{[MY^{2-}]} = 1/\tau_{MY} = & k_1 + k_2 [Y^{4-}] + k_3 [HY^{3-}] + \\ & + k_5 [HY^{3-}] \frac{[HMY^-]}{[MY^{2-}]} + k_7 \frac{[HMY^-]}{[MY^{2-}]} \end{aligned} \quad (13)$$

Определение величин  $1/\tau_{MY}$  в зависимости от концентрации лиганда при различных pH раствора позволило рассчитать константы скорости ( $k$ ) реакций. Полученные величины приведены в табл. 5. В этой же

ТАБЛИЦА 5

Константы скорости обмена в комплексах металлов с комплексонами<sup>16, 20</sup>

$k_n$	$Ca(EDTA)^{2-}$	$Sr(EDTA)^{2-}$	$Ca(HEDTA)^-$	$k_n$	$Cd(NTA)^-$	$Zn(NTA)^-$
$k_1, \text{сек}^{-1}$	1	$3 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^1$	$k_1, \text{сек}^{-1}$	$<1$	$<1$
$k_{-1}, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^9$	$8,1 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^8$	$k_2, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$2,9 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$
$k_2, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$k_{-2}, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$2,1 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^5$
$k_3, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	5	$1,6 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^2$	$k_3, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$2,9 \cdot 10^2$	$5,3 \cdot 10^2$
$k_4, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$2 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^8$	—	$k_4, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$1,8 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^6$
$k_5, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	—	$k_5, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$1,3 \cdot 10^7$	$6,0 \cdot 10^5$
$k_7, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$1 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^5$	—	$k_6, \text{сек}^{-1}$	$2,2 \cdot 10^2$	$6,3 \cdot 10^2$
$k_{-1} \text{сек}^{-1}$	$5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	—	$k_7, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$1,4 \cdot 10^2$	—
				$k_8, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^3$	—

таблице приведены константы скорости аналогичных реакций обмена в системе  $Ca(HEDTA)^-$ . Константа скорости диссоциации  $Sr(EDTA)^{2-}$  больше, чем  $Ca(EDTA)^{2-}$ , что согласуется с термодинамическими устойчивостями этих комплексов<sup>3</sup>. Константы скорости ассоциации соответствуют константам ассоциации комплексов соответствующих металлов с другими лигандами<sup>37</sup>, что подтверждает механизм Эйгена<sup>36</sup>.

Процесс обмена между связанным и несвязанным лигандом в комплексах Ca и Sr может быть либо одноступенчатым без образования промежуточного продукта, либо многоступенчатым с образованием промежуточного продукта, в котором оба лиганда одновременно связаны с металлическим ионом<sup>38</sup>. На основании данных, имеющихся в работах<sup>20, 35</sup>, предложены схемы для реакций обмена (10) и (11) с образованием промежуточных продуктов, образование которых является лимитирующей стадией реакции:

Схема 1

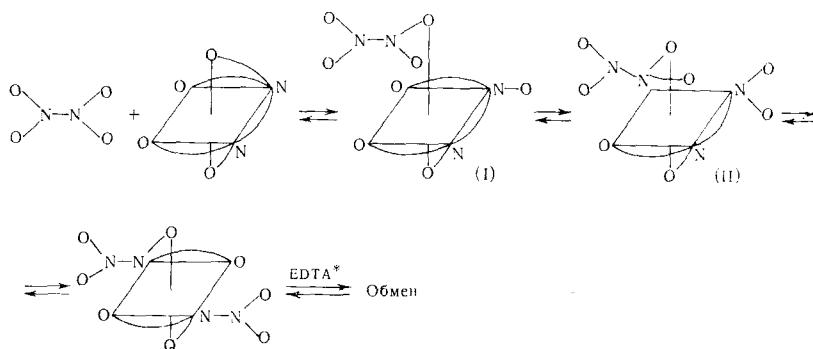
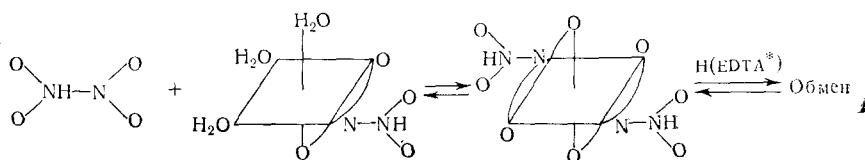


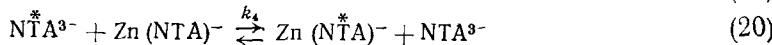
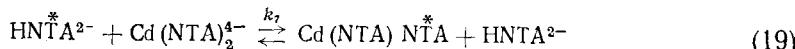
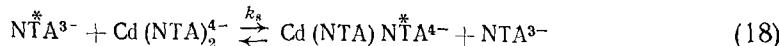
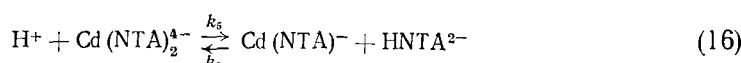
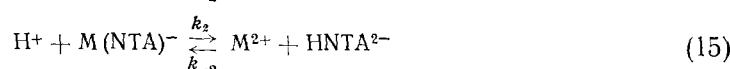
Схема 2



В схеме (2) предполагается, что в протонированных комплексах кальция и стронция остаток EDTA связан с одной иминодиацетатной группировкой. В этом случае константа скорости обмена протонированного комплекса EDTA должна быть такой же, как для комплексов соответствующих металлов с IMDA. Такое совпадение наблюдалось для комплексов стронция<sup>20</sup>.

В работе<sup>16</sup> изучена кинетика и механизм образования комплексов NTA с кадмием и цинком.

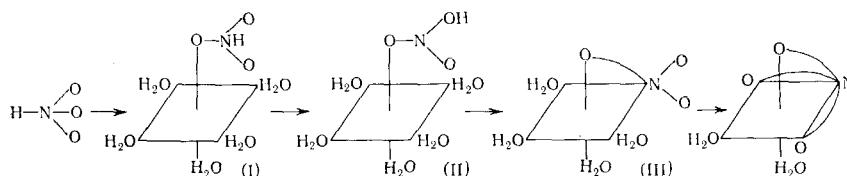
Определены константы скорости обмена для следующих реакций:



Полученные константы приведены в табл. 5.

На основании полученных данных показано, что в реакции обмена  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  с HNTA лимитирующей стадией является не диссоциация воды аквоиона и что скорость реакции определяет переход протона от азота к карбоксильной группе, который может происходить либо через обмен с молекулами воды, либо непосредственно от N к O<sup>39</sup>.

Предложен механизм образования комплексов:



в котором лимитирующей стадией является образование интермедиата (II).

К соединениям с лабильными M—O- и нелабильными M—N-связями можно отнести комплексы лютения с NTA<sup>13</sup> и комплексы  $\text{Mo}^{\text{V}}$  и  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  с IMDA, MIMDA, NTA<sup>40-42</sup>, комплексы кадмия<sup>19</sup>, молибдена<sup>40, 43, 44</sup>, циркония, гафния<sup>45</sup>, иттрия, лютения<sup>17</sup> с EDTA, комплексы иттрия, лютения с HEDTA<sup>21</sup>, лантана с DTPA<sup>46</sup>, и большинство комплексов BDTA и CDTA<sup>26</sup>.

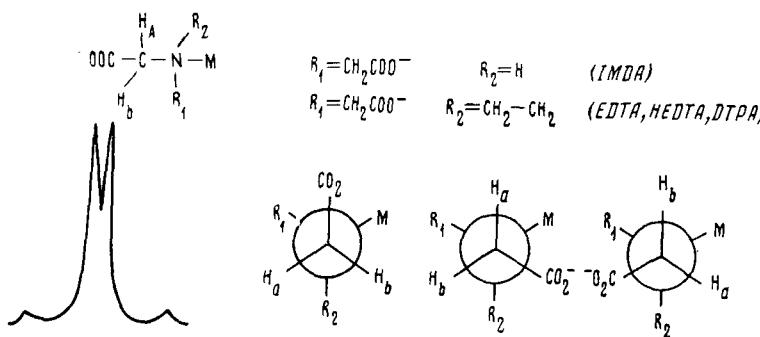


Рис. 5. Характерный спектр протонов  $\text{CH}_2$ -группы при наличии нелабильных связей M—N.

Если атом азота комплексона связан с различными заместителями (IMDA, MIMDA, EDTA, HEDTA, DTPA), при образовании нелабильной связи M—N два протона ацетатной группы становятся неэквивалентными ( $\text{H}_\text{A}$  и  $\text{H}_\text{B}$ ). Ситуация не изменяется при вращении: имеется три вращательных конфигурации (рис. 5), в каждой из которых протоны  $\text{H}_\text{A}$  и  $\text{H}_\text{B}$  находятся в различном окружении, что приводит к расщеплению протонов этой группы на AB-квадруплет<sup>47</sup>. В производных диаминов, благодаря вращению  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$  группы, этиленовые протоны усредняются и дают синглет.

Типичный спектр протонов  $\text{CH}_2\text{COO}^-$ -группы в комплексах EDTA, HEDTA, IMDA, DTPA при наличии инертных M—N и лабильных M—O связей приведен на рис. 5.

В спектрах ПМР таких комплексов появляются новые характеристики: константа спин-спинового взаимодействия ( $J$ ) и химический сдвиг между неэквивалентными протонами  $\text{H}_\text{A}$  и  $\text{H}_\text{B}$  ( $\delta_\text{A}-\delta_\text{B}$ ).

Второй отличительной чертой комплексов с нелабильными  $M-N$ - и лабильными  $M-O$ -связями является медленный межхелатный обмен: обмен между связанным и свободным лигандами или лигандами, входящими в комплексы различного состава или строения. Эта особенность позволяет определить число и состав комплексов, образующихся в системах  $M$ —лиганд в зависимости от условий комплексообразования и получить сведения о строении этих комплексов.

При исследовании спектров комплексов  $Mo^{VI}$  с IMDA, MIMDA<sup>41-43</sup> было установлено одновременное образование различных комплексов (монаомеры, димеры) эквимолекулярного состава в растворах, определен состав при нестехиометрических соотношениях (по площадям сигналов), в некоторых случаях определены константы и построены диаграммы равновесий комплексообразования (рис. 6).

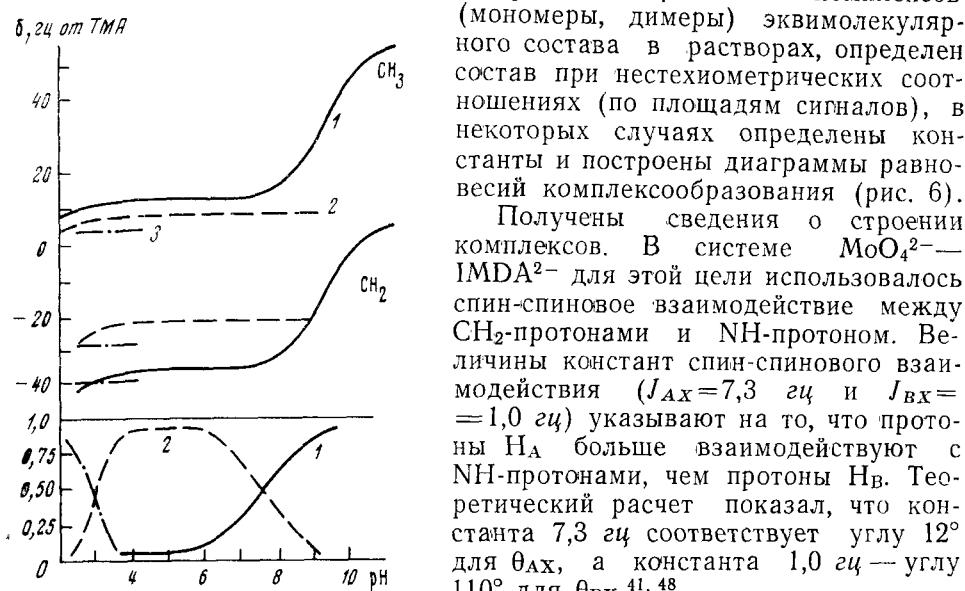


Рис. 6. Диаграмма равновесий комплексообразования в системе  $Mo - MIMDA$  по данным ПМР: 1 — свободный комплексон; 2 — мономерный комплекс; 3 — димер.

такого взаимодействия стандартным методом<sup>49</sup> дал совпадение с экспериментальными данными<sup>42</sup>.

Выявлены различия между комплексами молибдена с MIMDA и IMDA: 1) Величина химсдвига между протонами А и В в комплексе IMDA равна 0,65 м. д. в отличие от 0,27 м. д. в комплексе MIMDA и 0,17—0,30 м. д., характерной для всех изученных комплексов с  $NR_3$ -группой. Это можно объяснить тем, что замещение протона при атоме азота алкильной группой уменьшает различия в магнитном окружении  $H_A$  и  $H_B$ . 2) В комплексах молибдена с IMDA наблюдается увеличение скорости обмена (при высоких pH резонансные сигналы различных образцов усредняются ( $k = 1,6 \cdot 10^2$  моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>) по сравнению с комплексами MIMDA. Причиной этого может быть уменьшение стерических препятствий, что облегчает атаку свободного лиганда.

В комплексах EDTA с нелабильными  $M-N$ - и лабильными  $M-O$ -связями по соотношению площадей сигналов связанныго и несвязанного лиганда установлено, что при избытке лиганда все изученные металлы, кроме иттрия, образуют только комплексы эквимолекулярного состава. В системах  $Y$ —EDTA при соотношениях 1:2 и 1:5 происходит образование комплекса 1:2, в котором второй остаток EDTA присоединяется

Получены сведения о строении комплексов. В системе  $MoO_4^{2-}$ —IMDA<sup>2-</sup> для этой цели использовалось спин-спиновое взаимодействие между  $CH_2$ -протонами и  $NH$ -протоном. Величины констант спин-спинового взаимодействия ( $J_{Ax} = 7,3$  Гц и  $J_{Bx} = 1,0$  Гц) указывают на то, что протоны  $H_A$  больше взаимодействуют с  $NH$ -протонами, чем протоны  $H_B$ . Теоретический расчет показал, что константа 7,3 Гц соответствует углу 12° для  $\theta_{Ax}$ , а константа 1,0 Гц — углу 110° для  $\theta_{Bx}$ <sup>41, 48</sup>.

Комплексы  $Mo^{VI}$  с MIMDA дают сложный спектр, обусловленный спин-спиновым взаимодействием между протонами одной ацетатной ветви с протонами другой ацетатной ветви. Расчет спектров в предположении та-

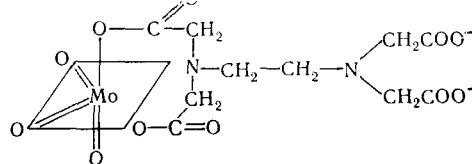
кого взаимодействия стандартным методом<sup>49</sup> дал совпадение с экспериментальными данными<sup>42</sup>.

одной иминодиацетатной группой. При этом происходит увеличение подвижности связей  $M-N$ : исчезает АВ-квадруплет, сигнал этиленовых протонов ( $b$ ) сдвигается в сильные поля<sup>28</sup>.

В системах  $Lu-EDTA$ ,  $Zr-EDTA$ ,  $Hf-EDTA$  обнаружены только комплексы эквимолекулярного состава. Положение сигналов комплекса  $LuY$  не изменяется в широких пределах рН (от 3 до 12), выше рН 11 происходит образование смешанного гидроксокомплекса. При этом увеличивается подвижность связей  $Lu-N$  (АВ-квадруплет исчезает, сигналы  $a$  и  $b$  сдвигаются в сильные поля<sup>28</sup>). Комплексы  $Zr$  и  $Hf$  с  $EDTA$  дают различное положение сигналов в зависимости от рН раствора, что соответствует двум типам образующихся комплексов: один — при  $pH \leq 3,5$  (I), второй — при  $pH > 6$  (II). В промежуточной области между 3,5 и 6 наблюдается постепенный переход от формы I к форме II. Сравнение с данными потенциометрического титрования<sup>50</sup> позволяет установить, что в области  $pH \sim 3$  образуется простой хелат, около  $pH 3,5$  присоединяется  $OH$ -группа с возможной полимеризацией.

Исследованы равновесия комплексообразования в системе  $Mo^{VI}-EDTA$  в зависимости от рН раствора при соотношении  $Mo : EDTA \geq 1$ <sup>40, 44</sup>. В системе образуется несколько комплексов, соотношение между которыми и несвязанной в комплекс  $EDTA$  изменяется. Число комплексов в растворе определяли по числу сигналов и их изменению в зависимости от рН раствора: обнаружен комплекс эквимолекулярного состава, комплекс с соотношением  $Mo : EDTA = 2 : 1$ , полимерный комплекс в кислой области. По относительным площадям сигналов построена диаграмма распределения молибдена между комплексами в зависимости от рН раствора, определены константы устойчивости комплексов ( $\lg K_{Mo_3Y} = 10,7 \pm 0,3$ ,  $\lg K_{(Mo_3O_3)_2Y} = 19,5 \pm 0,3$ ).

Наличие в комплексе эквимолекулярного состава сигналов двух несвязанных метилацетатных групп позволило установить его строение:



Комплекс протонируется при  $pH < 8$  с образованием  $MoO_3HY^{3-}$ . В комплексе с двумя группами  $MoO_3$ , каждая из этих групп связана с иминодиацетатной группировкой.

Исследованы также комплексы  $Mo^V$  с MIMDA, NTA, EDTA. Этот парамагнитный ион образует диамагнитные комплексы, что можно объяснить образованием димеров либо с линейной координацией  $Mo-O-Mo$ , либо образованием диоксомостиковых комплексов<sup>43</sup>.

При исследовании комплексов  $Y$  и  $Lu$  с HEDTA обнаружены два типа комплексов с нелабильными связями  $M-N$  и лабильными  $M-O$ : комплексы с трехзарядным остатком HEDTA в области рН от 2 до 6–7 и с четырехзарядным остатком HEDTA при  $pH > 7$ . Как и в случае лантана, указанием на образование комплекса с отщеплением водорода спиртовой группы являлось смещение сигнала  $CH_2$ -группы, связанной с  $OH$ -группой, в сильные поля<sup>21</sup>, причем во всех случаях рН точки перегиба на кривой соответствовал  $pK$  образования гидроксокомплекса<sup>51</sup>.

В комплексе лантана с DTPA установлено наличие нелабильных равнозначенных связей с тремя атомами азота (симметрия  $C_3$ ) и лабильных связей с метилкарбоксильными группами (один сигнал этиленовых протонов)<sup>46</sup>.

Спектральные параметры некоторых комплексов с нелабильными  $M-N$  и лабильными  $M-O$  связями приведены в табл. 6.

Из табл. 6 следует, что во всех случаях, когда связи  $M-O$  в комплексах лабильны, величина  $J$  близка к  $17 \text{ гц}$ , что соответствует ненапряженным связям.

ТАБЛИЦА 6

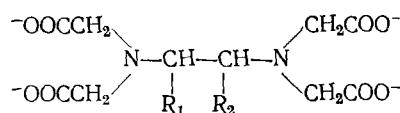
## Спектральные параметры комплексов металлов с нелабильными $M-N$ и лабильными $M-O$ -связями

Соединение	$\delta_a^*$	$\delta_b^*$	$J$	$\sigma_A - \delta_B$	Ссылки на литературу
$(Mo^V - NTA)_n^{**}$	4,35	—	—	—	43
$Lu(NTA)_2^{3-}$	3,38	—	—	—	13
$MoO_3 (IMDA)^{2-}$	3,73	—	17,3	0,65	41
$MoO_3 (MIMDA)^{2-}$	3,55	3,05	16,5	0,27	42
$Cd(EDTA)^{2-}$	3,11	2,64	17,1	0,17	45
$Y(EDTA)^{-}$	3,38	2,76	16,8	0,19	17
$Lu(EDTA)^{-}$	3,41	2,81	17,0	0,30	17
$Zr(EDTA)$	3,84	3,22	17,1	0,26	45
$Hf(EDTA)$	3,83	3,18	17,1	0,20	45
$MoO_2(EDTA)^{3-}$	3,57	3,73	16,7	0,31	45
$(MoO_3)_2(EDTA)^{4-}$	3,43	2,64	17,6	0,30	45
$La(DTPA)^{2-}$	3,47	2,92	17	0,20	46

\* При расщеплении сигналов приводится центр мультиплета,  $\delta$  в  $\text{мд}$ ,  $J$  в  $\text{гц}$ .

\*\* Состав комплекса не установлен.

Очень близкими к EDTA являются гексадентатные лиганды общей формулы:



(CDTA, PDTA, BDTA, рис. 3).

Все эти лиганды отличаются от EDTA тем, что введение заместителей в этиленовую цепочку затрудняет интерконверсию, что, в свою очередь, должно выражаться в затруднении обмена  $M-O$ . Особенно резко это проявляется при наличии жесткого циклогексанового кольца (CDTA). Кроме того, наличие  $CH_3$ -групп в PDTA и BDTA может приводить к появлению изомерных форм комплексов, отличающихся расположением этих групп.

Спектры комплексов различных металлов с BDTA представлены на рис. 7<sup>26</sup>.

В спектрах большинства комплексов\* двухвалентных металлов наблюдаются сигналы двух типов ацетатных групп — 2АВ-квадруплета и дублет метильных групп, что согласуется с наличием нелабильных  $M-N$ - и лабильных  $M-O$ -связей. Изомерные формы комплексов не обнаружены.

Из-за стереохимических требований кольца в CDTA метиновые протоны могут иметь только одну конфигурацию. Инверсия атомов азота невозможна, поэтому ацетатные группы не обмениваются. Если две группы занимают положение в плоскости, а две — на вертикали к плоскости,

\* Исключением являются комплексы  $\text{Ba}$  и  $\text{Sr}$ , в которых  $\text{M}-\text{N}$ -связи лабильны, и  $\text{Co}$ , в которых связи  $\text{M}-\text{N}$  и  $\text{M}-\text{O}$  недабильны.

должно быть два типа ацетатных групп независимо от времени жизни связи  $M-O$ . Для получения сведений о подвижности связей используется либо величина  $J_{AB}$ : при лабильных связях они ненапряжены и  $J$  должно быть близко к 17 гц. Однако ненапряженные связи могут быть и при долгом времени жизни. Поэтому применялся добавочный метод — уширение линий лабильных связей при добавлении парамагнитного

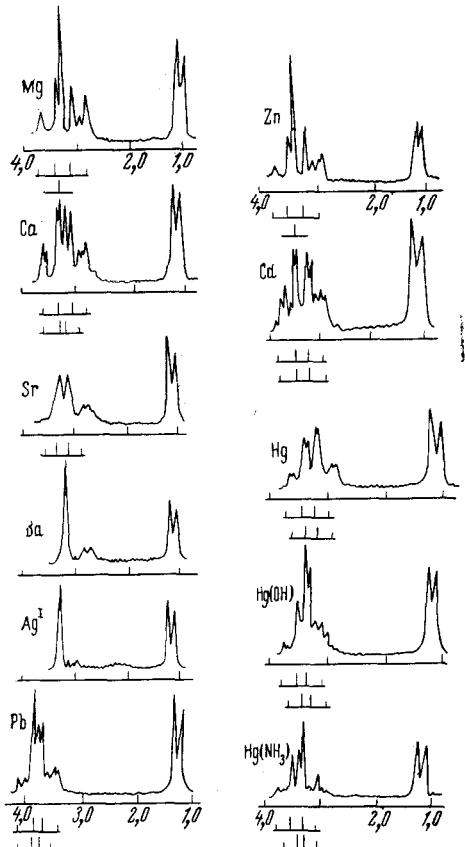


Рис. 7. Характерные спектры комплексов металлов с BDTA.

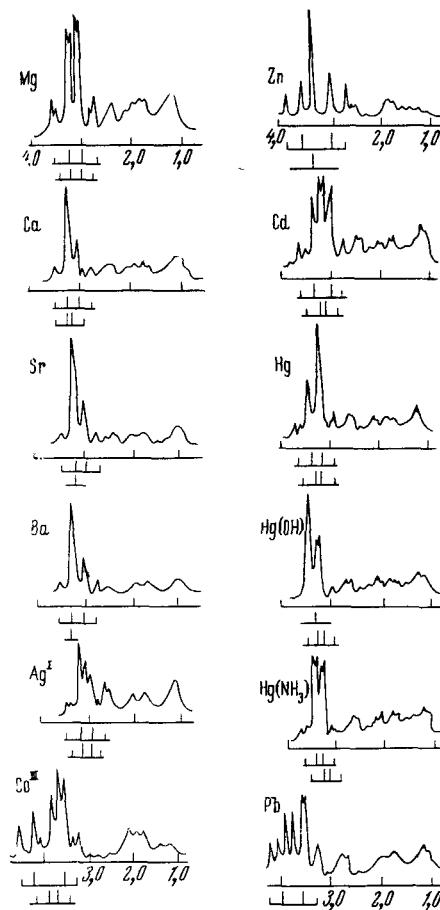


Рис. 8. Характерные спектры комплексов металлов с CDTA.

иона<sup>26</sup>. Установлено, что  $Ag^+$ , все двухвалентные металлы, лантан<sup>26, 52</sup> дают комплексы, в которых  $M-N$ -связи инертны, а  $M-O$ -связи лабильны (рис. 8),  $J_{AB} \sim 17$  гц.

Вырождение АВ-квадруплета в синглет наблюдается для Sr, Ba, Zn, Hf<sup>II</sup> и La. Это означает, что разница в химсдвиге  $< 0,1$  м. д.

Спектральные параметры комплексов ряда металлов с BDTA и CDTA приведены в табл. 7.

В третьей группе комплексов (связи  $M-N$  и  $M-O$  инертны) происходит дополнительное расщепление сигналов протонов, обусловленное неравноценностью групп и затруднением обмена и инверсии. Число АВ-квадруплетов ацетатных протонов меняется от одного (если все ацетаты эквивалентны), до двух, трех или четырех (если все ацетаты неэквивалентны).

Наблюдается также АВ или  $A_2B_2$  расщепление.

К этой группе относится большинство комплексов с  $Co^{III}$ ,  $Rh^{III}$ ,  $Pt^{II}$ ,  $Pd^{II}$ . Для всех комплексов третьей группы наблюдается медленный обмен между связанным и несвязанным лигандом, а также между лигандами, связанными в различные комплексы. Поэтому при наличии в растворе двух комплексов или комплекса и свободного лиганда спектр сильно усложняется. Такие спектры дают ценные сведения о строении комплексов, о дентатности лиганда, расположении донорных групп, наличии *цикло-транс*-изомерии, а также о равновесиях и кинетике обмена изомерных форм.

ТАБЛИЦА 7  
Спектральные параметры комплексов металлов с BDTA и CDTA<sup>26</sup>

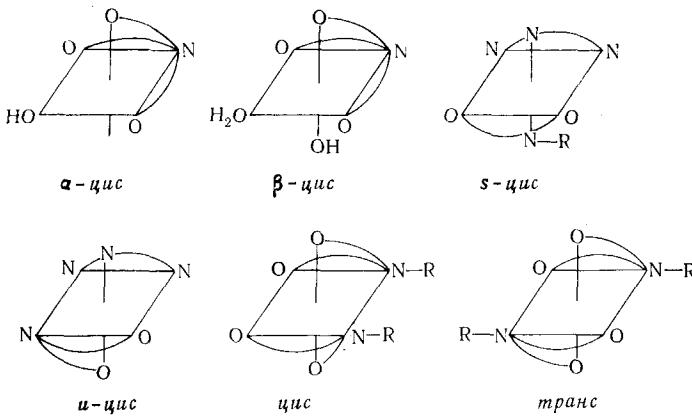
$M^{2+}$	BDTA						CDTA			
	Метиленовые			Метиновые		Метильные		Метиленовые		
	$\delta$	$\delta_{AB}$	$J_{AB}^*$	$\delta$	$\delta$	$J$	$\delta$	$\delta_{AB}$	$J_{AB}$	$\delta$
$K_4$	3,19	0,14	15,9	2,82	1,12	6,3	3,19	0,24	16,4	2,60
$Mg$	3,22	0,52	0,1	2,86	1,05	6,8	3,10	0,30	16,2	2,36
	3,27	0,1	—	—	—	—	3,11	0,39	17,2	—
$Ca$	3,21	0,44	17,4	2,81	1,09	6,6	3,11	0,37	16,3	2,41
	3,24	0,25	16,5	—	—	—	3,19	0,14	16,8	—
$Sr$	3,18	0,38	17,5	2,75	1,08	6,6	3,12	0,37	16,2	2,45
							3,22	0,1	—	—
$Ba$	3,16	0,1	—	2,72	1,08	6,8	3,12	0,39	16,1	2,54
							3,25	0,1	—	—
$Zn$	3,32	0,51	17,7	2,97	1,09	6,9	3,25	0,82	17,9	2,55
	3,39	0,1	—	—	—	—	3,35	0,1	—	—
$Cd$	3,19	0,44	17,3	2,9	1,13	6,8	3,12	0,18	16,4	2,44
	3,22	0,43	16,6	—	—	—	3,14	0,51	16,9	—
$Pb$	3,73	0,32	17,4	3,51	1,22	7,0	3,68	0,40	16,3	2,77
	3,77	0,20	16,5	—	—	—	3,72	0,60	16,4	—
$Hg$	3,26	0,35	17,5	3,04	1,15	6,8	3,17	0,1	16,0	2,57
	3,30	0,36	16,4	—	—	—	3,32	0,4	—	—
$Ag$	3,24	0,1	—	2,98	1,10	6,9	3,03	0,48	17,4	2,56
							3,07	0,27	25,5	—

\*  $J$  здесь и в дальнейшем в  $\text{Hz}$ .

Изучены комплексы  $Co^{III}$  и  $Rh^{III}$  с производнымиmonoаминов (MIMDA, IMDA, NTA)<sup>53-57</sup>, производнымидиаминов (EDDA, ED3A, HEDTA, EDTA, PDTA, BDTA, CDTA)<sup>58-67</sup> и DTPA<sup>99</sup>. С каждым лигандом эти металлы образуют комплексы сходного строения. В соответствии с этим сходны их спектры ПМР.

В спектрах комплексов с производнымиmonoаминов<sup>53-56</sup> наблюдаются АВ-квадруплеты протонов ацетатных групп. В спектрах комплексов с IMDA АВ-квадруплеты уширены или расщеплены благодаря наличию спин-спинового взаимодействия с NH-протонами. Сигналы NH-групп обнаруживаются сразу после приготовления растворов. После обмена с дейтерием ( $D_2O$ ) эти сигналы исчезают, спектр упрощается.

Формулы выделенных комплексов Rh и Co и их спектральные параметры приведены в табл. 8. Обозначения конфигураций:

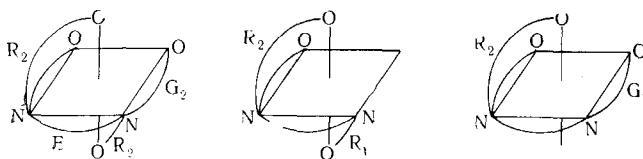


В *транс*-конфигурациях для комплексов 1:2 и *s-цис* для 1:1 наблюдается только один АВ-квадруплет, в *цис*- и *α-цис*-конфигурациях — два АВ-квадруплета. В комплексах 1:2 синглет соответствует несвязанной карбоксильной группе. На это указывает сдвиг синглета в сильные поля при повышении рН раствора. Комплексы, в которых имеется третичный атом азота (NTA, MIMDA), дают только *транс*-конфигурации, что обуславливается стерическими требованиями.

Тенденцию в сдвигах протонов А и В в замещенных IMDA можно объяснить на основе магнитной анизотропии связей С—N<sup>57</sup>.

В транскомплексах замещение аминного протона CH<sub>3</sub>-группой приводит к большему экранированию H<sub>A</sub> и меньшему — H<sub>B</sub> протона. *Цис*-комплекс дает сигнал в более высоких полях, чем соответствующий *транс*-комплекс.

В комплексах кобальта с производными диаминов глицинатные кольца могут быть двух типов: полярные (out-of-plane) и экваториальные (in-plane). В зависимости от того, одна или две метилацетатные группы при атоме азота связаны в комплекс, принимают обозначения R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> для полярных и G<sub>1</sub> и G<sub>2</sub> для экваториальных групп. Кольцо, связывающее 2 атома азота обозначается буквой Е.



Были синтезированы комплексные соединения Co с ED3A, содержащие остаток монодентатного лиганда (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub>)<sup>58</sup>, изомерные формы комплексов, содержащих остаток EDDA и AEIDA<sup>X</sup> и остатки бидентатных лигандов: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, этилендиамина (en), оксалата (ox), малоната (mal)<sup>59-63</sup>, комплексы типа Co(HY)X, Co(Y)X, где Y=EDTA, PDTA, HEDTA<sup>26, 64</sup>.

Исследование спектров ПМР позволило установить число полярных и экваториальных глицинатных колец по числу полос в спектре<sup>60, 62, 65</sup> и обмену протон — дейтерий в CH<sub>2</sub>-группе<sup>61</sup> и произвести отнесение полос в спектрах.

ТАБЛИЦА 8

Химсдвиги для комплексов  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{III}}$ , с NTA, MIMDA, IMDA<sup>55, 56</sup>

Комплекс	$\delta_A$	$\delta_B$	$\delta_R$	$J_{AB}$	$J_{\text{NH}-\text{H}_A}$	$J_{\text{NH}-\text{H}_B}$
$\alpha\text{-K} [\text{Co}(\text{NTA})(\text{OH})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,60	3,89	3,97	16,1	—	—
$\beta\text{-K} [\text{Co}(\text{NTA})(\text{OH})(\text{OH}_2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,34	3,75	3,91	16,1	—	—
$\text{Co}(\text{NTA})(\text{OH}_2)_2$	4,41	3,79	4,11	16,5	—	—
$\text{Rh}(\text{NTA})(\text{OH}_2)_2$	4,46	4,11	4,23	16,3	—	—
$\text{транс-Н} [\text{Co}(\text{HNTA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,34	4,11	4,51	17,6	—	—
$\text{транс-Н} [\text{Rh}(\text{HNTA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,30	4,16	4,55	17,5	—	—
$\text{транс-Со}(\text{IMDA})_2^-$	4,42	3,61	9,0	17	—	—
$\text{транс-Н} [\text{Rh}(\text{IMDA})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,25	3,55	8,25	17,4	7,6	1,5
после обмена	4,23	3,34	—	17,5	—	—
$\text{транс-}[\text{Co}(\text{MIMDA})_2]^-$	4,25	3,86	3,17	17	—	—
$\text{транс-Н} [\text{Rh}(\text{MIMDA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,09	3,82	3,25	17,1	—	—
$\text{цик-}[\text{Co}(\text{IMDA})_2]^{2-}$	4,24	3,26	7,6	17	—	—
	4,00	3,27	—	17	—	—
$\text{цик-Н} [\text{Rh}(\text{IMDA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,98	3,47	—	16,8	—	—
	4,28	3,44	—	17,9	—	—
$S\text{-цик-}[\text{Co}(\text{dien})(\text{IMDA})]^+$	4,29	3,45	—	17	—	—
$S\text{-цик-}[\text{Co}(\text{dien})(\text{MIMDA})]^+$	4,19	3,69	2,99	17	—	—
$U\text{-цик-}[\text{Co}(\text{dien})(\text{IMDA})]^+$	4,45	3,47	7,0	17	—	—
	4,35	3,41	—	17	7,8	1

ТАБЛИЦА 9

Положение  $\text{CH}_2$ -протонов различных колец в комплексах  $\text{Co}^{\text{III}}$  и  $\text{Rh}^{\text{III}}$  с производными диаминов \*

Комплекс	$\text{H}_A$	$\text{R}_1$	$\text{H}_B$	$\text{H}_A$	$\text{G}_1$	$\text{H}_B$	$\text{E}^{**}$	Ссылки на литературу
$\text{транс-}[\text{Co}(\text{en})\text{EDDA}]^+$	4,19		3,37	—		—	3,10	62
$\text{транс-}[\text{Co}(\text{ox})\text{EDDA}]^-$	4,28		3,33	—		—	—	59
$\text{транс-}[\text{Co}(\text{mal})\text{EDDA}]^-$	4,20		3,25	—		—	—	59
$\text{цик-}[\text{Co}(\text{en})\text{EDDA}]^+$	4,02		3,15	—	3,71	—	—	59
$\text{цик-}[\text{Co}(\text{ox})\text{EDDA}]^-$	3,92		3,09	—	3,56	—	—	59
$\text{цик-}[\text{Co}(\text{mal})\text{EDDA}]^-$	3,99		3,09	—	3,48	—	—	59
$[\text{Co}(\text{EDDA})\text{NO}_2]^-$	4,16		3,42	3,96	$\text{G}_2$	3,88	—	59
$[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Cl}]^2-$	4,27		3,28	4,02		3,82	—	26
$[\text{Rh}(\text{EDTA})\text{Cl}]^2-$	4,50		3,85	4,14		3,89	—	67
$[\text{Rh}(\text{EDTA})\text{Cl}]^3-$	4,23		3,75	4,20		4,09	—	67
$\text{транс-}[\text{Co}(\text{en})(\text{DMeEDDA})]^+$	4,11		3,69	—		—	2,83	62
$\text{транс-}[\text{Co}(\text{en})(\text{DEtEDDA})]^+$	4,10		3,62	—		—	2,78	62
$[\text{CoEDTA}]^-$	3,96	$\text{R}_2$	3,88	3,91		3,58	3,85	67
$[\text{RhEDTA}]^-$	4,07		3,97	4,00		3,83	3,71	67
$[\text{Co}(\text{EDTA})\text{NO}_2]^{2-}$		4,12		4,11		3,86	—	59
		4,2		4,26		3,78	—	59
$[\text{Co}(\text{HEDTA})\text{NO}_2]^-$		4,13		4,09		3,87	—	59
				4,36		3,46	—	
$\text{цик-}[\text{Co}(\text{AEIDA})\text{en}]^+$	4,21		4,05	4,18		4,02	—	59
$\text{Co}(\text{PDTA})^-$	4,11		3,41	—	3,70	—	—	26
			3,91	3,53	4,03	3,82	—	
$[\text{CoBDTA}]^-$		4,02	3,36	3,87		3,59	—	26
		4,14	3,43	3,96		3,86	—	
$[\text{CoCDTA}]^-$		4,25	3,37	3,83		3,52	—	26

\*  $\delta$ , м. д.,  $J=11-19$  цц.

\*\* Для остальных комплексов химсдвиги этиленовых протонов в работах не приводятся.

В табл. 9 приведены возможные формы комплексов с производными диаминов, смещения протонов  $H_A$  и  $H_B$  в кольцах различного типа и положение этих сигналов в гекса- и пентадентатных комплексах EDTA и HEDTA.

Проведенное сопоставление показывает, что в комплексах  $Co^{III}$  протоны  $H_A$  и  $H_B$  в каждом типе глицинатных колец имеют характеристическое положение полос; колеблющееся в пределах 4—4,2 и 3,1—3,4 для  $R_1$ , 4,2—4 и 4—3,9 для  $R_2$  и 4,2—3,9 и 4—3,7 для  $G_2$ . Причем различия между химическими сдвигами  $H_A$  и  $H_B$  сохраняются примерно постоянными: 0,7—0,9 для  $R_1$ , 0—0,2 для  $R_2$  и 0—0,2 для  $G_2$ . Для  $R_2$  и  $G_2$  колец спектры подобны.

Эти значения могут быть полезны для выяснения строения в том случае, когда могут образоваться изомеры. Так, в комплексе с пентадентатными остатками EDTA и HEDTA обнаруживается два глицинатных кольца типа  $G_2$  и одно кольцо  $R_2$  ( $\delta_{AB} = 0$ ), что подтверждает *транс*-расположение  $NO_2$ -группы по отношению к ацетатной группе в этих соединениях. Вырождение квадруплета  $CH_2$ -протонов кольца  $R_2$  в синглет обусловлено малым химсдвигом между протонами  $A$  и  $B$ <sup>66</sup>. В аналогичном комплексе EDTA с ионом хлора последний располагается в плоскости (обнаруживается кольцо  $R_1$ ).

Исследовались комплексы EDDA и его С-замещенных производных с кобальтом и нейтральными лигандами.

При *транс*-координации EDDA ацетатные группы идентичны, имеется один AB-квадруплет (кольца  $R_1$ ), в *цик*-изомере два типа ацетатных колец ( $R_1$  и  $G_1$ ), AB-квадруплет и синглет.

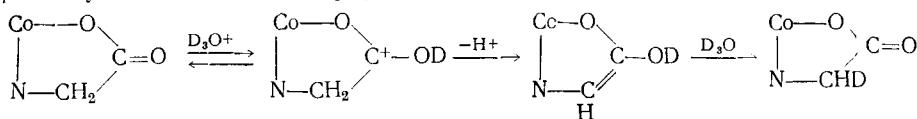
Е-кольцо *транс*-комплекса имеет два эквивалентных протонных набора, каждый из которых содержит экваториальные (eq) и аксиальные (ax) протоны, которые дают  $A_2B_2$ -расщепление. Химические сдвиги в этих соединениях объясняны с помощью магнитной анизотропии связи C—N<sup>57</sup>. Применение молекулярных моделей для комплексов кобальта показало, что углы между связями C— $H_{eq}$  и C— $H_{ax}$  и осью различные и изменяются при алкильном замещении от 80° для  $H_{eq}$  и 40° для  $H_{ax}$  в комплексе EDDA до 65 и 85° для соответствующих протонов в комплексах DMeEDDA и DEtEDDA, что приводит к изменению химического сдвига этиленовых протонов от 3,10—3,12 м. д. до 2,83—2,78 м. д.

Можно также изучать влияние C—N-связей на протоны глицинатного кольца. При этом протоны, которые находятся с той же стороны кольца, что аминный протон или заместитель обозначают  $H_A$ , а протон с другой стороны —  $H_B$ . Эти протоны симметричны по отношению к C—N-связи в R-кольце и экранированы в равной степени этой связью, но  $H_B$  расположен выше C—N-связи в кольце, в то время, как  $H_A$  протон под углом 40° к оси C—N. Поэтому протон  $H_B$  должен быть более экранированным, чем  $H_A$ . Такая ситуация осуществляется в комплексе EDDA. Если протон, связанный с атомом азота, замещается алкильной группой, протоны R-кольца располагаются иначе:  $H_A$  под прямым углом,  $H_B$  около 35° по отношению к оси связи. При этом  $H_A$  экранируется,  $H_B$  дезэкранируется. Действительно, в комплексах DMeEDDA и DEtEDDA сигнал протонов  $H_A$  сдвигается в более высокие поля, а протонов  $H_B$  — в более низкие.

Вероятно, изменением расположения  $H_A$  и  $H_B$  протонов обусловлено также увеличение разности  $\delta_A - \delta_B$  в комплексах  $Co$  с PDTA, BDTA и CDTA.

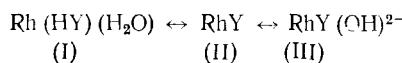
Для выяснения строения комплексов используется также свойство протонов ацетатных групп, расположенных на вертиали, обмениваться в кислой среде при высоких температурах с дейтерием тяжелой воды, которое приводит к постепенному понижению интенсивности и исчезновению сигналов этих протонов<sup>67</sup>.

Исследование кинетики протонного обмена ацетатных групп позволило дать предположительную схему механизма обмена с образованием промежуточной энольной формы комплекса:



Эти исследования позволяют также определить относительное расположение протонов  $\text{CH}_2$ -группы в комплексах<sup>58</sup>.

Исследование спектров ПМР комплексов родия с EDTA позволило установить схему комплексообразования в зависимости от pH раствора и установить дентатность EDTA в комплексах  $\text{Rh}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Rh}(\text{EDTA})\text{X}$  и  $\text{RhH}_2(\text{EDTA})\text{X}_2^-$ , где  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ <sup>68</sup>. В первом комплексе при повышении pH изменяется состав комплексов и дентатность EDTA:



Дентатность пять для (I) и (III) комплексов и шесть для (II) подтверждалась наличием в первых двух случаях сигналов свободной ацетатной группы, которые смешались при изменении pH раствора. Число несвязанных и связанных групп определяли по соотношению площадей сигналов (1 : 3). В области, близкой к нейтральной, сигналы свободной ацетатной группы не обнаруживались.

В комплексах  $\text{Rh}(\text{HY})\text{X}^-$  и  $\text{Rh}(\text{H}_2\text{Y})\text{X}_2^-$ , также обнаруживались сигналы свободных ацетатных групп, в первом случае соотношение связанных: свободная 3 : 1, во втором — 2 : 2, что соответствует пента- и тетра-дентатному остатку EDTA. В последнем случае наличие только двух АВ-квадруплетов указывает на то, что атомы кислорода EDTA находятся в *транс*-положении. Это согласуется с наличием  $\text{R}_1$  колец в комплексах  $[\text{Rh}(\text{EDTA})\text{Cl}]^{2-}$  и  $[\text{Rh}(\text{EDTA})\text{Cl}_2]^{3-}$ .

Комплексы Pt<sup>II</sup> и Pd<sup>II</sup> отличаются от комплексов Co<sup>III</sup> и Rh<sup>III</sup> тем, что в них координационное число металла равно четырем. В спектрах ПМР большинства соединений Pt и Pd также наблюдаются АВ-квадруплеты<sup>69-71</sup>. Дентатность изученных комплексонов (IMDA, MIMDA, NTA) в соединениях Pt и Pd эквимолекулярного состава не превышает трех: кислороды ацетатных групп располагаются в *транс*-положении и являются равнозначными (один АВ-квадруплет). На основе химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия протонов А и В определены углы между связями C—H<sub>AB</sub> и C—N:  $\theta_{\text{HA}}=80^\circ$ ,  $\theta_{\text{HB}}=155^\circ$ .

При добавлении аммиака к соединениям Pd с IMDA и MIMDA сначала замещается одна молекула воды, потом один и второй кислород комплексона.

Для комплексов состава 1 : 2 обнаружены *цис*- и *транс*-изомеры с IMDA и только *транс*-изомеры с MIMDA и NTA.

Химические сдвиги изученных комплексов Pt и Pd приведены в табл. 10. В этой же таблице приведены константы спин-спинового взаимодействия с магнитными ядрами платины.

Спектры ПМР комплексов Pt практически не изменяются с изменением температуры, в спектрах Pd с NTA наблюдается только один сигнал ацетатных протонов, что можно объяснить усреднением этих сигналов благодаря быстрому обмену (лабильностью M—O-связей). Увеличение лабильности связей от Pt<sup>II</sup> к Pd<sup>II</sup> находится в соответствии с из-

\*  $\text{RhY}(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Rh}(\text{HY})\text{X}$  и  $\text{Rh}(\text{H}_2\text{Y})\text{X}_2^-$

ТАБЛИЦА 10

Спектральные параметры комплексов Pt и Pd с IMDA, MIMDA и NTA<sup>69-71</sup>

Комплекс	$\delta_A$	$\delta_B$	$\delta_R$	$J_{AB}$	$J_{PtH_A}$	$J_{PtH_B}$	$J_{Pt-R}$
[H <sup>+</sup> Pt(MIMDA)Cl] <sup>+</sup> ·2HCl	4,53	4,08	3,17	17,1	5,5	33,5	27,1
[KPt(IMDA)Cl] <sup>+</sup> ·2HCl	4,5	3,76	—	17,5	5,5	35,5	—
Pd (MIMDA) OH · H <sub>2</sub> O	4,31	3,35	2,86	16,1	—	—	—
Pd (MIMDA) NH <sub>3</sub>	4,25	3,42	2,83	16,1	—	—	—
Pd (IMDA) (OH <sub>2</sub> ) · H <sub>2</sub> O	3,93	3,42	—	16,0	—	—	—
Pd (IMDA) (NH <sub>3</sub> )	3,71	3,48	—	16,1	—	—	—
Pt (NTA)	4,58	4,44	4,69	16,5	18,0	37,0	10,5
Pt (H <sub>2</sub> NTA) <sub>2</sub>	3,87	3,78	4,02	15,9	28,0	18,5	26,5
Pd (H <sub>2</sub> NTA) <sub>2</sub>	—	—	3,78	—	—	—	—
PtH <sub>2</sub> (IMDA) <sub>2</sub>	3,78	3,42	—	16,8	43,0	22,0	—
PdH <sub>2</sub> (IMDA) <sub>2</sub>	3,56	3,39	—	16,7	22,0	18,0	—
	3,64	3,46	3,27	16,5	—	—	—

вестными скоростями реакций замещения в комплексах этих металлов<sup>72</sup>, и может быть обусловлено ослаблением этих связей в комплексе Pd<sup>II</sup>. Последнее согласуется со сдвигом ацетатных протонов в сильные поля по сравнению с сигналами соответствующих платиновых комплексов.

Изучены соединения кобальта<sup>73-78</sup> и Pt<sup>II</sup><sup>79</sup> в смешанных комплексах, содержащих в качестве одного из лигандов аминокислоту. Целью этих работ являлось установление абсолютной конфигурации комплексов, исследование скорости протонного обмена и мутаротации хелатированных аминокислот.

Некоторые сведения о строении комплексов и делокализации электронов при комплексообразовании можно получить при анализе величин химсдвигов.

Величина химического сдвига определяется константой экранирования, которую можно представить формулой:

$$\sigma = \sigma_{\text{дна}} + \sigma_{\text{пара}} + \Delta\sigma + \sigma_{\text{цикл.}} \quad (21)$$

где  $\sigma_{\text{дна}}$  — локальный диамагнитный член,  $\sigma_{\text{пара}}$  — локальный парамагнитный член,  $\Delta\sigma$  — влияние анизотропии соседей,  $\sigma_{\text{цикл.}}$  — межатомные кольцевые токи<sup>80</sup>. При исследовании протонного резонанса нециклических соединений следует учитывать первый и третий члены.

Если рассматривать ряд комплексов различных металлов с одним и тем же лигандом, можно выделить три случая: 1)  $\sigma_{\text{дна}} > \Delta\sigma$ , химический сдвиг определяется  $\sigma_{\text{дна}}$ , который является функцией электронной плотности. Поскольку при комплексообразовании происходит делокализация электронов с уменьшением электронной плотности на лиганде, должна наблюдаться корреляция между  $z/r$ , или потенциалами ионизации и сдвигом в слабые поля. 2)  $\sigma_{\text{дна}} \approx \Delta\sigma$ , корреляция между химическим сдвигом и электроотрицательностью нарушается, смещение сигналов при комплексообразовании может быть близким к нулю, если знаки  $\sigma_{\text{дна}}$  и  $\Delta\sigma$  противоположны. 3)  $\sigma_{\text{дна}} < \Delta\sigma$ , химический сдвиг определяется симметрией комплекса и при одинаковой симметрии не зависит от  $z/r$  или  $I$ .

Сопоставление величин химсдвига аниона комплексона и комплексов различных металлов показывает, что в комплексонах некоторых металлов (Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba) не наблюдается смещения сигналов или происходит небольшое смещение в сильные поля. Это можно объяснить тем, что величина дезэкранирования при образовании комплексов этих

металлов вызвана изменением расположения  $^{81}$  атомов комплексона при комплексообразовании.

В большинстве комплексов остальных металлов наблюдаются смещения сигналов в слабые поля. Если образуются комплексы одинаковой симметрии, то член  $\Delta\delta$  должен оставаться примерно постоянным и увеличение смещения в слабые поля обуславливается увеличением делокализации электронов при образовании связей.

Для комплексов NTA обнаружена корреляция между химическим сдвигом и силовой постоянной связи C—H (рис. 9)<sup>82</sup>. Для комплексов родия и кобальта одинакового строения наблюдается увеличение химсдвига

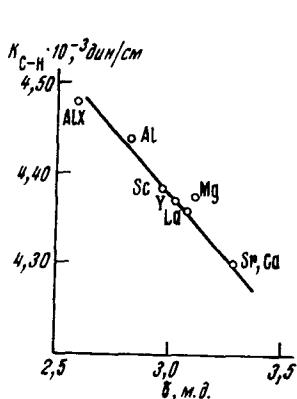


Рис. 9

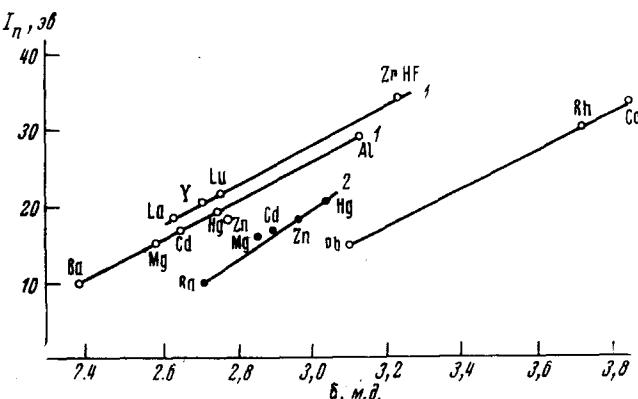


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость между химическим сдвигом и валентно-силовой постоянной связей C—H для комплексов AlX и MX<sub>2</sub> (M=Al, Mg, Ca, Sr, Sc, Y, La).

Рис. 10. Зависимость между потенциалом ионизации металла и химсдвигом для комплексов EDTA (1) и BDTA (2)

ацетатных протонов в производных моноаминов и этиленовых — в производных диаминов от родия к кобальту, что соответствует увеличению ионных потенциалов и потенциалов ионизации.

Найдены три корреляционные зависимости между потенциалом ионизации  $I_n$ , где  $n$  — заряд металла, и химическим сдвигом этиленовых протонов EDTA для трех групп металлов: 1) Pb, Rh, Co; 2) La, Y, Lu, Zr, Hf, 3) Ba, Mg, Hg, Zn, Cd (рис. 10).

Наличие корреляции указывает на одинаковую симметрию комплексов в пределах каждой группы и на изменение симметрии (с изменением  $\Delta\delta$  на постоянную величину) при переходе от одной группы металлов к другой.

В первой группе осуществляется октаэдрическая симметрия с расположением двух атомов азота и двух атомов кислорода карбоксильных групп в одной плоскости с ионом металла и двух атомов кислорода ацетатных групп — на вертикали к этой плоскости (координационное число шесть). Для второй группы металлов характерно образование полиэдров низкой симметрии ( $C_1$ ,  $C_2$ ) с координационным числом больше шести<sup>83, 84</sup>, в которых в одной плоскости с металлом находятся только атомы азота. В третью группу входят металлы с внешней благородногазовой оболочкой, в комплексах которых координационное число может быть меньше шести. Для этих комплексов можно предположить транс-структуру с быстро обменивающимися атомами азота на вертикальной оси и атомами кислорода карбоксильных групп в плоскости с ионом металла.

Корреляция между константами устойчивости и химическим сдвигом наблюдается не всегда. Не наблюдается также линейной корреляции между устойчивостью комплексов EDTA и скоростью внутри- и межхелатного обмена: при увеличении констант устойчивости происходит как увеличение, так и уменьшение скорости обмена.

Линейная корреляция между устойчивостью комплексов двухвалентных металлов и скоростью обмена наблюдается для замещения протонов дейтерием в  $\text{CH}_2$ -группе ацетатных остатков, катализируемого щелочью: скорость протонного обмена увеличивается с увеличением устойчивости комплексов и увеличением потенциала ионизации (рис. 11).<sup>85</sup>

При образовании смешанных гидроксокомплексов с замещением одной ацетатной группы ионом гидроксила скорость протонного обмена уменьшается ( $\text{Zn}(\text{EDTA}) \cdot (\text{OH})^{2-}$ ). Если образование смешанного гидроксокомплекса происходит без разрыва связи с ацетатной группой ( $\text{Cd}(\text{EDTA}) \cdot (\text{OH})^{2-}$ ) скорость протонного обмена не изменяется. Таким образом, скорость протонного обмена является индикатором, позволяющим установить строение смешанных гидроксокомплексов.

Величины химсдвигов ацетатных протонов и их изменения в ряду комплексов BDTA с различными металлами примерно такие же, как для комплексов EDTA (рис. 10).

В комплексах CDTA химический сдвиг практически не зависит от металла (кроме комплексов Pb). Отсутствие зависимости от  $z/r$  или потенциалов ионизации металлов можно объяснить примерно равным вкладом индукционного (бдя) и дальнодействующего ( $\Delta\delta$ ) эффекта. Это подтверждается близкими величинами химсдвига между протонами A и B, последний из которых определяется дальнодействующим экранированием.<sup>26</sup>

## 2. Парамагнитные комплексы

Парамагнитные комплексы отличаются от диамагнитных наличием больших контактных и псевдоконтактных сдвигов и значительными изменениями времени релаксации при комплексообразовании.<sup>47</sup> Исследованы комплексы  $\text{Ni}^{II}$ ,  $\text{Co}^{II}$  и  $\text{Cu}^{II}$  с аминокислотами и комплексонами и комплексы  $\text{U}^{IV}$  и парамагнитных ионов РЗЭ с EDTA.

В соединениях с лигандами, содержащими  $\text{NH}_2^-$  и  $\text{NH}^-$ -группы, наблюдаются линии в сильных полях (от +50 до +200 м. д.), которые приписываются протонам этих групп. Показано, что эти протоны обмениваются с протонами воды со скоростью  $1 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ . Молекулы воды, связанные с ионом, не дают отдельной линии (быстрый обмен). Большинство линий в слабых полях приписываю протонам  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{CH}_2^-$ ,  $\text{CH}^-$ .

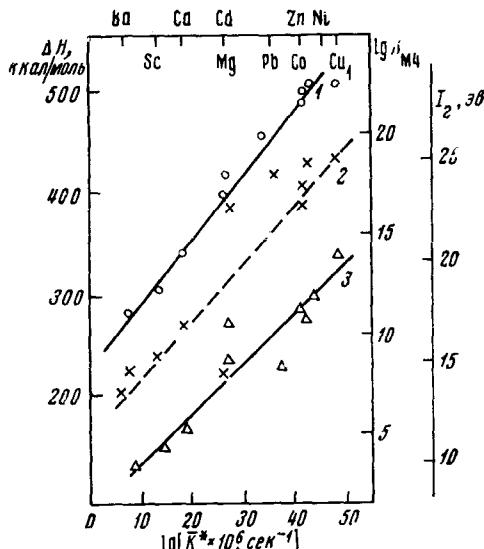


Рис. 11. Корреляция между термодинамическими характеристиками (1 — теплоты образования газообразных ионов  $\text{MY}$ , 2 —  $\lg K_{\text{MY}}$ , потенциалами ионизации 3) и скоростью протонного обмена.

групп, связанных с атомом азота. Сигналы протонов  $\text{CH}_2$ -групп, связанных с  $\text{COO}^-$ -группой, сдвигаются в сильные поля. Наблюдаемые направления сдвигов можно объяснить контактным взаимодействием при образовании ковалентной связи<sup>47, 86</sup>.

Однако значительную роль играет также псевдоконтактное взаимодействие (эффект анизотропии). Наличие  $\text{CH}_3$ -группы в саркозиновых комплексах никеля приводит к такому расположению хелатного кольца, что две метиленовых  $\text{C}-\text{N}$ -связи дают различные углы с плоскостью  $\text{Ni}-\text{N}-\text{C}$ , следствием чего является расщепление сигнала метиленовых протонов на две линии ( $-100$  и  $-40$  м. д.). В соответствующем глицинатном комплексе имеется только один резонанс  $\text{CH}_2$ -групп, что можно объяснить планарностью глицинатного кольца<sup>86</sup>.

В комплексах с полидентатными лигандами может происходить образование жесткой структуры, включающей несколько колец, которые не являются планарными, что должно приводить к расщеплению сигналов  $\text{CH}_2$ -протонов.

В работах<sup>86, 87</sup> проведено исследование протонного резонанса комплексов  $\text{Ni}^{II}$  с тридентатными и комплексов  $\text{Ni}^{II}$  и  $\text{Co}^{II}$  с тетра- и гексадентатными комплексонами.

Для соединений эквимолекулярного состава с иминодиуксусными кислотами и NTA установлена *цис*-конфигурация. В комплексах с двумя лигандами найдены следующие соотношения *цис-транс*-конфигураций: IMDA 80 : 20, MIMDA 40 : 60, NTA < 10 : 90<sup>88</sup> \*. В комплексах с двумя тетрадентатными лигандами (IMDA, NTA) дентатность лиганда уменьшается до трех. Получены сведения о времени жизни  $\text{Ni}-\text{N}$ - и  $\text{Ni}-\text{O}$ -связей. В комплексах с одним остатком NTA обмен более быстрый, чем в комплексах с двумя остатками NTA, это можно объяснить тем, что замещение молекул воды более быстрый процесс, чем замена ацетатной группы. Величина константы скорости порядка  $10^5$  сек<sup>-1</sup>. В  $\text{Ni}(\text{IMDA})_2^{2-}$  и  $\text{Ni}(\text{MIMDA})_2^{2-}$  скорость обмена меньше, чем в NTA комплексе, что связано с отсутствием свободной ацетатной группы<sup>56</sup>,  $k < 10^3$  сек<sup>-1</sup><sup>88</sup>.

В комплексах  $\text{Ni}^{II}$  и  $\text{Co}^{II}$  с гексадентатными лигандами наблюдается зависимость спектра от pH раствора: полосы смещаются и изменяется ширина полос. В комплексах кобальта линии более острые и структура спектра более сложная, что можно объяснить замедлением скорости обмена в этих комплексах<sup>86</sup>.

Во всех изученных соединениях с комплексонами происходит расщепление сигналов  $\text{CH}_2$ -группы, связанной с атомом азота, на два сигнала, что объясняется анизотропией связи (различные углы между плоскостью  $\text{Ni}-\text{N}-\text{C}$  и протонами  $\text{CH}_2$ -группы). Сдвиг между протонами  $\text{CH}_2$ -группы увеличивается в комплексах с шестичленными кольцами по сравнению с комплексами, включающими пятивалентные кольца. Последнее можно объяснить большим различием углов между плоскостью  $\text{Ni}-\text{N}-\text{C}$  и вектором  $\text{C}-\text{H}$  при образовании шестичленных циклов. Все эти заключения согласуются с рентгеноструктурными исследованиями<sup>89, 90, 91</sup>, с исследованием спектров ПМР диамагнитных комплексов (см. стр. 605).

Найдена корреляция между сдвигом  $\text{N}-\text{CH}_2$ -протонов и углами между плоскостью  $\text{Ni}-\text{N}-\text{C}$  и вектором  $\text{C}-\text{H}$  (рис. 12).

Исследование смешанных комплексов, содержащих остаток EDDA и аминокислоту позволило установить конформацию глицинового кольца в простых и метилзамещенных глицинатных комплексах, уменьшении

\* *Цис*- и *транс*- по отношению к атомам кислорода.

ние дентатности тридентатных аминокислот в смешанных комплексах, стереохимию смешанных комплексов, наличие стереоселективной координации аминокислот в смешанных комплексах<sup>92</sup>.

В смешанных комплексах асимметричных аминокислот появляются диастереоизомеры, которые обнаруживаются по спектрам ПМР.

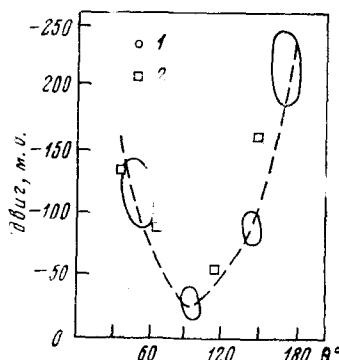


Рис. 12. Корреляция между сдвигом  $\delta_{CH_2}$ -протонов и углом  $\theta$  (градусов). 1 — углы, определенные по модели, 2 — рентгеноструктурные данные.

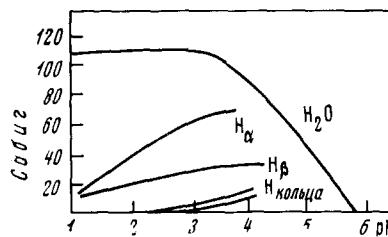
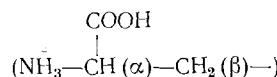


Рис. 13. Изменение контактных сдвигов протонов воды и гистидина (H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, H кольца) при изменении pH раствора.

Интересны исследования равновесий комплексообразования с одновременным исследованием строения комплексов, которые проводились для системы  $\text{Co}^{II}$  — гистидин<sup>93</sup>. На рис. 13 показано изменение контактных сдвигов протонов воды и гистидина



при изменении pH раствора. При низких pH наблюдается большой контактный сдвиг протонов воды, протоны гистидина не смещаются по отношению к свободному лиганду, т. е. комплексообразования нет. При повышении pH раствора смещаются H<sub>α</sub> и H<sub>β</sub> протоны гистидина, что указывает на координацию через N и COO<sup>-</sup> группу. При pH > 4 начинает уменьшаться контактный сдвиг протонов воды, одновременно увеличивается контактный сдвиг протонов имидазольного кольца и при pH > 6 положение сигнала протонов воды становится таким же, как в чистой воде. Последнее указывает на то, что в этих условиях вода не входит во внутреннюю сферу комплекса.

В системе обнаружено четыре комплекса, в которых имеются связи либо только с COO<sup>-</sup>-группой, либо с COO<sup>-</sup>-группой, одним и двумя атомами азота. В последнем случае происходит переход из октаэдрической конфигурации в тетраэдрическую<sup>93</sup>.

В работе<sup>94</sup> изучена гидратация и структура некоторых аминокарбоксилатных комплексов  $\text{Cu}^{II}$ . По времени релаксации протонов воды и лиганда определены числа гидратации меди и расстояния Cu — кислород воды, в комплексах с аминокислотами, нормальном и протонированном комплексе EDTA (табл. 11).

В комплексах EDTA с парамагнитными ионами РЗЭ (Ce, Nd, Pr, Sm) обнаруживается один AB-квадруплет метиленовых протонов и синглет этиленовых протонов. Наличие одного AB-квадруплета можно объяснить либо эквивалентностью метилкарбоксильных групп, либо нали-

ТАБЛИЦА II

Расстояния Cu—OH<sub>2</sub> в комплексах с аминокислотами и EDTA

Лиганд	[CuA(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Cu—OH <sub>2</sub> , Å		CuA <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cu—OH <sub>2</sub> , Å	
	раствор	кристалл	раствор	кристалл
Глицин	2,12		2,29	
α-Аланин	2,18		2,34	
β-Аланин	2,16	2,20*	2,26	2,43*
Саркозин	2,16		2,28	
Диметилглицин	2,21		2,39	
EDTA	[CuA(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 2,03	2,08**	[CuHA(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> 2,08	

\* ст. 85, 96.

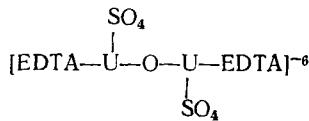
\*\* В Ni(H<sub>2</sub>EDTA)H<sub>2</sub>O, изоморфном с Cu<sup>II</sup> комплексом<sup>89</sup>.

чием быстрого обмена между ними. Последнее кажется более вероятным. В смеси комплексов двух РЗЭ обнаруживаются два набора сигналов, относящихся к этим комплексам. По относительным интенсивностям определены относительные концентрации комплексов и рассчитаны константы устойчивости (по константам равновесий обмена<sup>97</sup>). Полученные константы совпадают по величине со значениями, приведенными в литературе<sup>3</sup>.

В комплексе U<sup>IV</sup> с EDTA в присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре выше 27° связи U—O лабильны, связи U—N нелабильны, при температурах ниже 27° связи U—O также становятся нелабильными<sup>98</sup>. Последнее проявляется в дополнительном расщеплении сигналов метиленовых и этиленовых протонов. Определение скорости обмена и инверсии при различных температурах и активационных параметров для этих процессов показало, что инверсия этиленового кольца происходит без разрыва связей металл — лиганд ( $\Delta G = 10,22$ ,  $\Delta H = 10,8$ ,  $\Delta S \sim 0$ ).

Исследования спектров при различных pH раствора позволило обнаружить два типа комплексов (области существования pH=0—3 и pH>6). При более низких значениях pH наблюдаются также сигналы несвязанной EDTA.

Комплекс, образующийся в кислой области, является мономером с искаженной кубической структурой. При pH>6 образуются димерные образцы с кислородным мостиком и включением сульфатных групп:



Заключение о структуре мономерного комплекса было сделано на основании анализа химических сдвигов при образовании уранового комплекса<sup>92</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, И. Д. Колпакова, Комплексоны, «Химия», М., 1970.
2. J. L. Sudmeier, C. N. Reilly, Anal. Chem., 36, 1698 (1964).
3. Stability Constants, Ed. L. G. Sillen, A. E. Martell, London, 1964.
4. R. J. Kula, D. T. Sawyer, Inorg. Chem., 3, 458 (1964).
5. Н. А. Костромина, ТЭХ, 8, 841 (1972).

6. T. Moeller, T. M. Hsue, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1635 (1962).
7. J. L. Sudmeier, C. N. Reilly, Anal. Chem., **36**, 1707 (1964).
8. J. Fujiwara, C. N. Reilly, Там же, **40**, 891 (1968).
9. R. J. Day, C. N. Reilly, Там же, **36**, 1073 (1964).
10. D. Chapman, D. R. Lloyd, R. H. Prince, J. Chem. Soc., **1963**, 3645.
11. R. J. Kula, D. T. Sawyer, S. J. Chan, C. M. Finley, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2930, (1963).
12. Н. А. Костромина, Л. Б. Новикова, Р. В. Тихонова, Укр. хим. ж., **38**, 859 (1972).
13. Н. А. Костромина, Н. Н. Тананаева, Ж. неорг. химии, **16**, 866 (1971).
14. Н. А. Костромина, Там же, **16**, 2966 (1971).
15. Н. А. Костромина, Р. В. Тихонова, Там же (в печати).
16. D. L. Rabenstein, R. J. Kula, J. Am. Chem. Soc., **91**, 2492 (1969).
17. Н. А. Костромина, Т. В. Терновая, ТЭХ, **7**, 115 (1971).
18. A. Metzbach, F. Ynagi, Chimia, **23**, 271 (1969).
19. G. N. Nancollas, A. C. Park, J. Phys. Chem., **71**, 3678 (1967).
20. R. J. Kula, D. L. Rabenstein, J. Am. Chem. Soc., **89**, 552 (1967).
21. Э. Брюхер, Н. А. Костромина, ТЭХ, **8**, 210 (1972).
22. A. Bryson, G. N. Nancollas, Chem. a. Ind., **1965**, стр. 654.
23. L. C. Thompson, B. L. Shaffer, J. A. Edgar, K. D. Manila, Lanthanide/Actinide Chemistry, ed. P. R. Fields, T. Moeller, **1967**, стр. 169.
24. Н. А. Костромина, Э. Д. Романенко, Ж. неорг. химии, **15**, 1782 (1970).
25. R. J. Kula, Anal. Chem., **37**, 989 (1965).
26. R. J. Day, C. N. Reilly, Там же, **37**, 1326 (1965).
27. D. E. Leyden, J. F. Whidby, Anal. chim. acta, **42**, 271 (1968).
28. Н. А. Костромина, Т. В. Терновая, Ж. неорг. химии, **17**, 1596 (1972).
29. Н. А. Костромина, Н. Н. Тананаева, ТЭХ, **7**, 67 (1971).
30. Т. В. Терновая, Н. А. Костромина, Ж. неорг. химии (в печати).
31. N. A. Kostromina, K. B. Jatsimirskii, T. V. Teranova, N. N. Tapanova, Proc. 3d Simp. coord. chem., 1970, стр. 425.
32. Н. Н. Тананаева, Н. А. Костромина, Л. Б. Новикова, Ж. неорг. химии, **16**, 1560 (1971).
33. Т. В. Терновая, Н. А. Костромина, Укр. хим. ж., **36**, 1203 (1970).
34. Т. В. Терновая, Н. А. Костромина, Ж. неорг. химии, **16**, 2976 (1971).
35. R. J. Kula, G. H. Reed, Anal. Chem., **38**, 697 (1966).
36. M. Eigen, Pure Appl. Chem., **6**, 97 (1963).
37. R. K. Murgan, R. T. M. Fraser, J. Bawden, Mechanism of Inorganic Reactions, № 49, Am. Chem. Soc., Washington, 1965, стр. 61.
38. D. W. Margerum, D. L. Janes, H. M. Rosen, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4465 (1965).
39. M. Scheinblatt, H. S. Gutowsky, Там же, **86**, 4814 (1964).
40. S. J. Chan, R. J. Kula, D. T. Sawyer, Там же, **86**, 377 (1964).
41. R. J. Kula, Anal. Chem., **39**, 117 (1967).
42. R. J. Kula, Там же, **38**, 1382 (1966).
43. L. V. Haynes, D. T. Sawyer, Inorg. Chem., **6**, 2146 (1967).
44. R. J. Kula, Anal. Chem., **38**, 1581 (1966).
45. J. O. Aochi, D. T. Sawyer, Inorg. Chem., **5**, 2085 (1966).
46. Н. А. Костромина, Б. А. Геллер, Сб. Строение молекул и квантовая химия, «Наукова Думка», Киев, 1970, стр. 43.
47. А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан. Магнитный резонанс и его применение в химии, «Мир», М., 1970.
48. M. Kargplus, J. Chem. Phys., **30**, 11 (1959).
49. K. B. Wiberg, B. J. Nist, The Interpretation of NMR Spectra, N. Y., 1962.
50. B. I. Ingott, A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc., **82**, 358 (1960).
51. A. K. Gupta, J. E. Powell, Inorg. Chem., **1**, 955 (1962).
52. Н. А. Костромина, Н. Н. Тананаева, Ж. неорг. химии, **16**, 1272 (1971).
53. J. J. Legg, D. W. Cooke, Inorg. Chem., **5**, 594 (1966).
54. H. Joneda, Y. Morimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1160 (1969).
55. D. W. Cooke, Inorg. Chem., **5**, 1141 (1966).
56. B. B. Smith, D. T. Sawyer, Там же, **7**, 922 (1968).
57. A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin, Ann. N. Y. Acad. Sci., **70**, 833 (1958).
58. G. R. Blackmer, R. E. Hamlin, J. J. Legg, J. Am. Chem. Soc., **91**, 6632 (1969).
59. P. F. Colleman, J. J. Legg, J. Steel, Inorg. Chem., **9**, 937 (1970).
60. J. J. Legg, D. W. Cooke, B. E. Douglas, Там же, **6**, 700 (1967).
61. J. L. Sudmeier, G. Occupati, Там же, **7**, 2524 (1968).
62. J. J. Legg, D. W. Cooke, Там же, **4**, 1576 (1965).
63. M. W. Chu, D. W. Cooke, C. F. Lin, Там же, **7**, 2453 (1968).
64. B. B. Smith, R. H. Betta, Там же, **9**, 2585 (1970).
65. C. W. Vann Sann, B. E. Douglas, Там же, **8**, 115 (1969).

66. L. M. Jackman, Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co, New York, N. Y., 1964, стр. 89.
67. J. B. Terrill, C. N. Reilley, Inorg. Chem., 5, 1988 (1966).
68. B. B. Smith, D. T. Sawyer, Там же, 7, 2020 (1968).
69. B. B. Smith, Там же, 8, 379 (1969).
70. B. B. Smith, D. T. Sawyer, Там же, 7, 1526 (1968).
71. B. B. Smith, D. T. Sawyer, Chem. Commun., 1968, 1454.
72. Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, «Мир», М., 1971.
73. J. N. Dunlop, J. Chem. Soc., A, 1967, 1469.
74. D. H. Williams, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 87, 4644 (1965).
75. D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, A. Sargesson, Там же, 89, 5133 (1967).
76. B. Halpern, A. M. Sargesson, K. R. Turnbull, Там же, 88, 4630 (1966).
77. M. Saburi, M. Homma, S. Yoshikawa, Inorg. Chem., 8, 367 (1969).
78. D. A. Buckingham, S. F. Mason, A. M. Sargesson, K. R. Turnbull, Там же, 5, 1649 (1966).
79. L. E. Erickson, A. J. Dappel, J. C. Uhlenhopp, J. Am. Chem. Soc., 91, 2510 (1969).
80. Р. Драго, Физические методы в неорганической химии, «Мир», М., 1967.
81. J. J. Musher, J. Chem. Phys., 35, 1159 (1961).
82. А. И. Григорьев, Н. Д. Митрофанова, ДАН, 183, 99 (1968).
83. M. D. Lind, B. Lee, J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc., 87, 1611 (1965).
84. J. L. Hoard, E. Willstatter, J. V. Silverton, Там же, 87, 1610 (1965).
85. J. B. Terrill, C. N. Reilley, Anal. Chem., 38, 1876 (1966).
86. R. S. Milner, L. Pratt, Disc. Faraday Soc., 34, 88 (1962).
87. L. Pratt, B. B. Smith, Trans. Faraday Soc., 65, 915 (1969).
88. L. E. Erickson, F. F. L. Ho, C. N. Reilley, Inorg. Chem., 9, 1148 (1970).
89. G. S. Smith, J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc., 81, 556 (1959).
90. P. Jose, L. M. Paut, A. B. Biswas, Acta Cryst., 17, 24 (1964).
91. H. C. Freeman, J. T. Szymansky, Там же, 22, 406 (1967).
92. F. F. L. Ho, L. E. Erickson, S. K. Watkins, C. N. Reilley, Inorg. Chem., 9, 1139 (1970).
93. C. C. Mc Donald, W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc., 85, 3736 (1963).
94. F. J. C. Rossotti, H. Sunshine, Chem. Commun., 1968, 447.
95. H. C. Freeman, Adv. Protein Chem., 27, 257 (1967).
96. J. G. Forrest, C. K. Prout, F. J. C. Rossotti, Chem. Commun., 1966, 658.
97. T. H. Siddal, W. E. Stewart, Inorg. Chem. Letters, 5, 421 (1969).
98. D. L. Ehman, D. T. Sawyer, Inorg. Chem., 9, 204 (1970).
99. B. B. Smith, R. H. Betts, J. Am. Chem. Soc., 91, 7749 (1969).

ИОНХ АН УССР, Киев