

Н. А. Костромина, О. П. Крятова, В. В. Трачевский, А. И. Герасимчук

ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЦИНКОМ

Методом ЯМР (^{11}B , ^{31}P , ^{13}C) установлено образование гетероядерных комплексов и определен их состав в системе $\text{Zn}^{2+}-\text{B}(\text{OH})_3-\text{ОЭДФ}$ при различных соотношениях компонентов и pH 10. Проведено компьютерное моделирование альтернативных структур на основании которого в сочетании с данными ЯМР предложены наиболее вероятные способы координации бора и цинка с ОЭДФ в составе гетероядерных комплексов.

Методом pH-потенциометрического титрования ранее было установлено образование гетероядерных комплексов бора с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, H_5L) и цинком в водном растворе при соотношениях $\text{B}:\text{ОЭДФ}=2:1, 1:1, 1:4$ (pH > 9) и $1:2$ (pH 3–10). Система с соотношением $\text{Zn}^{2+}:\text{B}(\text{OH})_3:\text{ОЭДФ}=0 \div 2:1:2$ исследовалась также методом ЯМР (^{11}B , ^{31}P) в широком интервале pH [1].

Настоящая работа посвящена установлению состава и способов координации цинка и бора с ОЭДФ в гетероядерных комплексах, образующихся в тройной системе при соотношениях $\text{B}:\text{ОЭДФ}=2:1, 1:1$ и $1:4$ в щелочной области. Для этой цели использовали метод ЯМР (^{11}B , ^{31}P , ^{13}C), а также компьютерное моделирование альтернативных структур комплексов с целью выбора наиболее вероятных, соответствующих минимальным значениям энергии

Спектры ЯМР (^{11}B , ^{31}P , ^{13}C) снимали на ЯМР-спектрометре "СХР-200" в режиме накопления при частотах 64.21, 81.00 и 50.33 МГц. В качестве внешних стандартов использовали водные растворы $\text{B}(\text{OH})_3$, H_3PO_4 (85 % и ТМС. Исследования проводили при $C(\text{B}(\text{OH})_3)=0.2$ моль/л, цинк вводили в систему в виде ZnO (ч. д. а.), pH растворов контролировали pH-метром "Radelkis OP-211/1" и изменяли добавлением раствора КОН, свободного от карбоната.

Интерактивное моделирование структуры молекул проводили, используя интегрированный программный пакет "Atom" (Oxford Electron Publishing). При последовательном построении структуры молекул поэтапно проводилась оптимизация геометрии путем поиска минимума энергии [2]. При выборе оптимальных структур одинакового состава в качестве критерия использовали величины энергии образования молекул, при сравнении комплексов различного состава — расстояния $\text{B}-\text{O}$.

Ранее на основе данных pH-метрического титрования и ЯМР (^{11}B , ^{31}P) были предложены формулы комплексов, образующихся в системе $\text{B}(\text{OH})_3-\text{ОЭДФ}$ при соотношениях $\text{B}(\text{OH})_3:\text{ОЭДФ}=2:1, 1:1$ и $1:4$ и pH ~ 9: $\text{B}_2(\text{OH})_4\text{HL}^{2-}$, $\text{B}(\text{OH})_2\text{HL}^{3-}$ и $\text{B}(\text{HL})_4^{13-}$ [3–6]. В первых двух комплексах бор связан с ОЭДФ через два атома кислорода двух фосфоновых или фосфоновой и спиртовой групп, в последнем связь бора с каждой молекулой ОЭДФ осуществляется только через спиртовую группу. Все комплексы имеют отрицательный заряд, содержат несвязанные фосфоновые группы и являются потенциальными лигандами, способными присоединять катион с изменением или без изменения структуры исходного комплекса.

Для выяснения способа координации цинка в гетероядерных комплексах проведено исследование спектров ЯМР на ядрах ^{11}B , ^{31}P и ^{13}C растворов системы $\text{Zn}^{2+}-\text{B}(\text{OH})_3-\text{ОЭДФ}$ с соотношением исходных компонентов $0 \div 2:2:1$ (серия 1), $0 \div 2:1:1$ (серия 2) и $0 \div 8:1:4$ (серия 3) при pH ~ 10.

Химсдвиги сигналов ЯМР ^{31}P для гетероядерной системы сопоставлялись с аналогичными параметрами бинарной системы $\text{Zn}^{2+}-\text{ОЭДФ}$ (серия 4) при соответствующих соотношениях компонентов. Для сравнения исполь-

зовались также полученные ранее данные по химсдвигам сигналов ^{11}B и ^{31}P для систем $\text{Zn}^{2+}-\text{B}(\text{OH})_3-\text{OЭДФ} = n:1:2$ (серия 5) и $\text{B}(\text{OH})_3-\text{OЭДФ}$, а также положения сигналов ^{31}P и ^{13}C для OЭДФ [1, 7].

Значения химсдвигов (δ , м. д.) сигналов ^{31}P и ^{11}B в зависимости от мольных соотношений $\text{ZnO}:\text{OЭДФ}$ (n) приведены на рис. 1, 2.

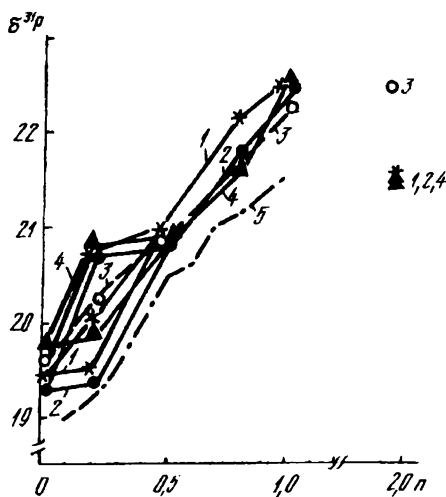
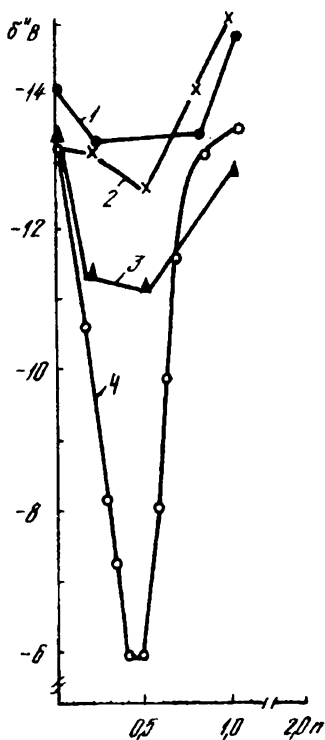


Рис. 1. Кривые зависимости $\delta^{31}\text{P}-n$ в системах $\text{Zn}^{2+}-\text{B}(\text{OH})_3-\text{OЭДФ}$ (1-3, 5), $\text{Zn}^{2+}-\text{OЭДФ}$ (4), где $n = \text{Zn}^{2+}/\text{OЭДФ}$ при соотношении компонентов: $n:2:1$ (1); $n:1:1$ (2); $n:1:4$ (3); $n:1:4$ (4); $n:1:2$ (5); $C_{\text{B}(\text{OH})_3} = 0.2$ моль/л.

Рис. 2. Кривые зависимости $\delta^{11}\text{B}-n$ в системе $\text{Zn}^{2+}-\text{B}(\text{OH})_3-\text{OЭДФ}$, где $n = \text{Zn}^{2+}/\text{OЭДФ}$ при соотношении компонентов: $n:2:1$ (1); $n:1:1$ (2); $n:1:4$ (3); $n:1:2$ (4). $C_{\text{B}(\text{OH})_3} = 0.2$ моль/л.



В спектрах ^{11}B растворов тройной системы при всех изученных соотношениях $\text{B}:\text{OЭДФ}$ наблюдался один сигнал, положение которого изменялось в зависимости от концентрации цинка.

В спектрах ^{31}P серий 1, 2, 4 наблюдалось разделение сигналов при определенных соотношениях компонентов.

В спектрах ЯМР ^{31}P системы $\text{Zn}-\text{OЭДФ}$ (серия 4) (рис. 1) при соотношении компонентов 0.2:1 наблюдаются два сигнала, один из которых соответствует свободной OЭДФ в форме H_2L^{3-} (19.8 м. д.) [7], а второй смещен относительно первого на 1.1 м. д. в слабое поле ($\delta = 20.90$ м.д.). Положение последнего сохраняется до $n=0.5$, при этом сигнал свободной OЭДФ исчезает. На основании этих данных сигнал с $\delta = 20.90$ м. д. можно отнести к комплексу $\text{Zn}(\text{HL})_2^{6-}$, скорость обмена HL^{4-} в котором лимитируется скоростью диссоциации лиганда ($\text{H}_2\text{L}^{3-} \rightarrow \text{HL}^{4-} + \text{H}^+$). При увеличении концентрации цинка в растворе ($n=0.5-1$) комплекс $\text{Zn}(\text{HL})_2^{6-}$ переходит в комплекс эквимолекулярного состава $\text{Zn}(\text{HL})^{2-}$, при этом наблюдается разделение сигнала ^{31}P на два близких по значению $\Delta\delta = 0.15$ м. д.) и их линейное смещение в слабое поле до 22.35 и 22.20 м. д. При $n=2$ сигналы ^{31}P сливаются в один, который смещается в сильное поле до 21.49 м. д., что можно объяснить образованием комплекса Zn_2L^- [8].

Разделение сигнала при соотношении $\text{Zn}:\text{OЭДФ}=1:1$ может быть обусловлено существованием двух форм комплекса ZnHL^{2-} с различными способами координации цинка. Предполагают, что в комплексе ZnHL^{2-} связь цинка с OЭДФ может осуществляться через два или три атома кислорода [8-11]. При этом возможны альтернативные способы координации: а) через два атома кислорода одной, б) двух фосфоновых групп, в) фосфоновой

и спиртовой групп, г) через две фосфоновые и спиртовую группы, д) через три фосфоновые группы. Для определения наиболее энергетически выгодной структуры было проведено компьютерное моделирование альтернативных структур комплекса $ZnHL^{2-}$ с минимизацией энергии. Результаты приведены в табл. 1. Согласно приведенным данным наиболее энергетически выгодными являются структуры б и в. Возможно, что сосуществованием данных структур и обусловлено разделение сигнала ^{31}P при соотношении $Zn:OЭДФ=1:1$.

В системе $Zn^{2+}-B(OH)_3-OЭДФ$ с соотношением компонентов $n:2:1$ (серия 1) и $n:1:1$ (серия 2) при $n=0.2$ происходит разделение сигнала ^{31}P на три (рис. 1). Для первого значения химсдвига близко к таковому для $Zn(HL)_2^{6-}$ (20.65 м. д.), для второго — совпадает с положением сигнала ^{31}P для $B(HL)(OH)_2^{3-}$ или $B_2(HL)(OH)_4^{2-}$ (19.30 и 19.49 м. д. соответственно), а третий имеет промежуточное значение (~20 м. д.). Положение первого сохраняется до $n=0.5$, при этом исчезают сигналы исходных оксиэтилидендифосфонатоборатных комплексов. Можно предположить, что данный

Т а б л и ц а 1

Энергии образования комплексов, рассчитанные на основе компьютерного моделирования

Молекулярная формула	Способ координации	Энергия, КДж/моль
$ZnHL^{2-}$		484.9
		-37.3
		-29.1
		267.5
		769.1
$ZnHLB(OH)_2^-$		-25.5
		-15.5*
		38.5

сигнал относится к гетероядерному комплексу состава $Zn(HL)_2B_2(OH)_4^{4-}$, в котором цинк связан с двумя молекулами ОЭДФ, как и в комплексе $Zn(HL)_2^{6-}$. Сигнал с $\delta=20.0$ м. д. при $n>0.2$ линейно смещается в слабое поле до $n=1$ за счет увеличения выхода лабильного комплекса при увеличении концентрации металла в растворе. Данный сигнал можно отнести к гетероядерному комплексу $Zn(HL)B(OH)_2^-$, который образуется в результате присоединения цинка к $B(HL)(OH)_2^{3-}$ или частичного замещения бора цинком в комплексе $B_2(HL)(OH)_4^{2-}$. Выход данного гетероядерного комплекса при $n=0.5-0.8$ выше в серии 1, на что указывает смещение сигнала в слабое поле в растворах серии 1 относительно серии 2 в данном интервале n . Положение сигнала ^{31}P при $n=2$ в обеих сериях практически совпадает с таковым для бинарной системы $Zn^{2+}-OЭДФ$, что указывает на образование в сериях 1 и 2, также как и в серии 4, Zn_2L^- .

В спектрах ^{11}B обеих серий наблюдается усредненный сигнал (рис. 2). В серии 2 этот сигнал смещается в слабое поле при изменении соотношения до $Zn:OЭДФ=0.5:1$, что согласуется с образованием комплекса $Zn(B(HL))(OH)_4^{4-}$ при недостатке цинка. Изменение соотношения $Zn:OЭДФ$ от 0.5 до 1 приводит к сдвигу сигнала в сильное поле, обусловленному образованием комплекса $Zn(HL)B(OH)_2^-$. В серии 1 смещение сигнала в слабое

поле наблюдается до соотношения $Zn:OЭДФ=0,2$, в сильное — при $n=0,8-1,0$; в пределах $n=0,2-0,8$ химсдвиг постоянный.

Различное изменение положения сигнала ^{11}B в двух сериях обусловлено усреднением сигналов различных комплексов, сосуществующих с гетероядерным комплексом: в серии 2 — $B(HL)(OH)_2^{3-}$, в серии 1 — $B_2(HL)(OH)_4^{2-}$, $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$. Причиной постоянства сигнала ^{11}B в широких пределах концентраций цинка ($n=0,2-0,8$) в серии 1 может быть также то, что в этой системе гетероядерный комплекс формируется на матрице, создаваемой биядерным комплексом и существует только в одной форме (например, со связью через атомы кислорода фосфоновых групп). Присоединение же цинка к комплексу $B(HL)(OH)_2^{3-}$, существующему в двух формах [3], может приводить к образованию различных лабильных по бору структур гетероядерных комплексов.

При $n=2$ для растворов серий 1 и 2 в спектрах ^{11}B наблюдается сигнал при $-11,35$ и $-11,50$ м. д. соответственно, что соответствует химсдвигу смеси $B(OH)_3$ и $B(OH)_4^-$, образующихся при данном рН при вытеснении бора цинком из гетероядерного комплекса.

Так же, как в случае комплекса $Zn(HL)_2^{2-}$, для гетероядерных комплексов состава $Zn(HL)B(OH)_2^-$ было проведено компьютерное моделирование альтернативных структур с минимизацией энергии (табл. 1). Из расчета следует, что наиболее выгодной является структура, в которой связь цинка с ОЭДФ осуществляется через два атома кислорода двух фосфоновых групп, а бор связан с ОЭДФ через одну фосфовую и спиртовую группы. Энергетически выгодна также структура, в которой цинк связан с фосфоновой и спиртовой группами, а бор — через две фосфовые. В пользу образования первой говорит лабильность бора. Реализация этой структуры может быть обусловлена большей в сравнении с цинком склонностью бора к координации гидроксогрупп.

Особый интерес представляют комплексы, образующиеся в серии 3, поскольку исходный комплекс $B(HL)_4^{13-}$ содержит 16 не связанных с бором донорных атомов кислорода фосфоновых групп, закрепленных водородными связями [5]. При образовании комплекса, в состав которого входят четыре атома цинка, последние могут связываться со свободными атомами кислорода, а также замещать протоны, образующие водородные связи между молекулами ОЭДФ.

В данном случае компьютерное моделирование использовалось для выявления стерической возможности присоединения четырех молекул ОЭДФ к бору через кислород спиртовой группы; для определения числа атомов цинка, способных присоединиться к такому высокозарядному иону, и выяснения их наиболее вероятных способов координации. Сопоставление энергий образования комплексов проводилось только для комплексов одинакового состава. Построение моделей и оптимизация их структуры продемонстрировала стерическую возможность реализации ожидаемой структуры комплекса бора с четырьмя молекулами ОЭДФ, ее стабилизацию при образовании водородных связей, а также при присоединении четырех атомов цинка к свободным атомам кислорода с образованием комплекса $Zn_4(HL)_4B^{5-}$ (табл. 2). При этом расстояния $B-O$ уменьшаются, бор сохраняется в тетраэдрическом окружении. Тетраэдрическая структура искажается при замещении протонов с образованием комплекса $Zn_8L_4B^-$, однако расстояния $B-O$ сохраняются примерно такими же, как в комплексе $Zn_4(HL)_4B^{5-}$. Резко возрастает энергия и расстояния $B-O$ для альтернативной структуры комплекса $Zn_8L_4B^-$, в которой два атома цинка связаны с каждой молекулой ОЭДФ.

Результаты исследования ЯМР спектров ^{11}B , ^{31}P растворов серии 3 приведены на рис. 1 и 2. Здесь же даны положения сигналов для серии с соотношением компонентов $Zn^{2+}-B(OH)_3-OЭДФ=0 \div 2:1:2$ (серия 5), в

Молекулярная формула	Способ координации	d_{B-O} , Å		$\alpha_{ово}$, град		E , КДж/мо.
$B(HL)_4^{3-}$		1.40	1.40	112.4	108.9	810.9
		1.40	1.41	112.3	106.9	
		1.38	1.38	111.7	110.4	353.6
		1.37	1.36	110.4	107.6	
$Zn_4(HL)_4B^{5-}$		1.37	1.38	111.5	110.5	175.6
		1.38	1.36	109.5	109.9	
		1.39	1.38	112.8	109.9	668.8
		1.38	1.36	110.9	105.2	
$Zn_8L_4B^-$		1.38	1.38	111.4	111.5	668.7
		1.37	1.36	110.6	105.8	
		1.43	1.42	109.5	104.3	2056.6
		1.44	1.43	99.3	118.4	
				116.6	108.8	

которой при $pH > 9$ ранее было установлено образование комплекса $Zn(HL)_2B(OH)_n^{-(3+n)}$, где $n=1, 2$ и $Zn_2(HL)_2B^-$ [1].

В спектрах ЯМР ^{31}P (рис. 1) обеих серий наблюдается синглет, монотонно смещающийся в слабое поле при повышении концентрации цинка, что указывает на координацию последнего фосфоновыми группами. Положение сигнала ^{31}P при $n=2$ для системы 3 отличается от такового для бинарной системы $Zn^{2+}-OЭДФ$, в которой, как уже было сказано выше, образуется комплекс состава Zn_2L^- . Сигнал ^{11}B также не совпадает по химическому сдвигу с сигналами в сериях 1, 2, что согласуется с образованием в серии 3 при $n=2$ гетероядерного комплекса с соотношением $Zn:OЭДФ=2:1$.

Усреднение сигнала ^{31}P при присоединении одного атома цинка молекуле, содержащей четыре остатка ОЭДФ, свидетельствует о быстром обмене цинка между всеми фосфоновыми группами, что эквивалентно образованию двух типов связывания:

$Zn-L-B$ (фрагмент I) и $Zn \begin{matrix} \diagup L \\ \diagdown L \end{matrix} B$ (фрагмент II), где L — остаток ОЭДФ в составе гетероядерного комплекса.

Образование последнего фрагмента было установлено ранее в комплексе $Zn(HL)_2B(OH)^{4-}$ серии 5 [1].

Наличие в комплексе фрагмента I приводит к сдвигу сигнала ^{11}B в сильное, а фрагмента II — в слабое полс. Поскольку до $n=0.5$ в серии могут реализоваться оба фрагмента, а в серии 5 только фрагмент II, сдвиг сигнала ^{11}B в слабое поле во втором случае больше (рис. 2). Смещение сигнала в сильное поле при $n=0.5-1.0$ в растворах серии 3, 5 обусловлено образованием в комплексах $Zn_2(HL)_2B^-$ $Zn_4(HL)_4B^{5-}$ одинакового фрагмента I: $Zn-L-B$. При образовании комплекса $Zn_8L_4B^-$ ($n=1 \div 2$) из комп

лекса $Zn_4(HL)_4B^{5-}$ происходит замещение протонов ионами металла с образованием фрагментов II, что вызывает сдвиг сигнала ^{11}B в слабое поле. Модель упомянутого выше комплекса, полученная при компьютерном моделировании, приведена на рис. 3.

В табл. 3 приведены химические сдвиги сигналов ^{11}B , ^{31}P , $^{13}C_{1,2}$ и J_{C-P} для различных форм лиганда, гомо- и гетероядерных комплексов.

По химическому сдвигу сигнала ^{11}B в гетероядерных комплексах по отношению к соответствующим гомоядерным все обнаруженные при pH 9–10 комплексы можно отнести к трем типам: включающие фрагмент I (4, 7, 9), для которых присоединение цинка вызывает смещение сигнала бора в сильное поле; содержащие фрагмент II (6) и содержащие оба фрагмента (10), для которых наблюдается сдвиг сигнала в слабое поле.

Построение молекул с минимизацией энергии позволило сделать вывод, что смещение в слабое поле, характерное для последнего типа комплексов, обусловлено искажением тетраэдрического окружения бора (табл. 3).

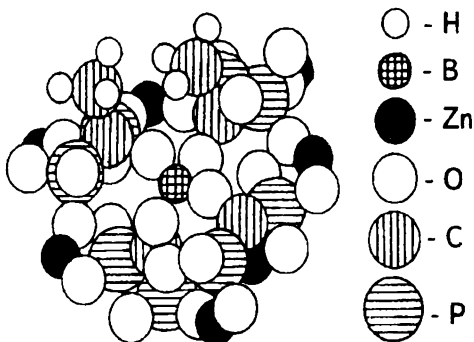


Рис. 3. Структура комплекса $Zn_8L_4B^-$, полученная на основе компьютерного моделирования.

Т а б л и ц а 3

Величины химических сдвигов ^{11}B , ^{31}P , $^{13}C_{1,2}$ и J_{P-C} для различных форм ОЭДФ, гомо- и гетероядерных комплексов цинка, бора и ОЭДФ при pH 9–10

Но- мер ком- плекса	Форма	δ , мд				
		$\delta (^{11}B)$	$\delta (^{31}P)$	$\delta (^{13}C_1)$	$\delta (^{13}C_2)$	J_{P-C_1-P}
1	HL_4^{4-}	—	19.4	72.5	21.0	130
2	L^{5-}	—	18.8	74.5	23.1	137
3	$B(HL)(OH)_2^{3-}$	-12.7	19.3	71.9	20.1	
4	$Zn(HL)B(OH)_2^{2-}$	-15.2	22.3	71.6	19.9	
5	$B(HL)_2^{5-}$	-13.3	19.4	71.0	19.8	129
6	$Zn(HL)_2B(OH)^{4-}$	-5.8	20.4	72.1	20.6	
7	$Zn_2(HL)_2B^-$	-13.3	21.5	—	—	
8	$B(HL)_4^{13-}$	-13.4	19.6	70.7	19.5	134
9	$Zn_4(HL)_4B^{5-}$	-12.8	22.0	71.6	19.3	130
10	$Zn_8L_4B^-$	-9.0	22.3	71.9	19.8	140

Для подтверждения предложенных способов координации бора и цинка в гомо- и гетероядерных комплексах сопоставляли спектры ^{31}P и ^{13}C . В гомоядерных комплексах (3, 5, 8) наблюдается незначительный сдвиг сигналов ^{31}P ($\Delta\delta = 0.5–0.8$ м. д.) и значительный — сигналов $^{13}C_1$ ($\Delta\delta = 2.6–3.8$ м. д.) и $^{13}C_2$ ($\Delta\delta = 3.0–3.6$ м. д.) по отношению к форме L^{5-} , причем химсдвиг ^{31}P для комплексов 3 и 5 примерно совпадает с таковым для формы HL_4^{4-} . Это можно объяснить образованием связи B—O с замещением водорода спиртовой группы, который мигрирует на атом кислорода фосфоновой группы в комплексах 3 и 5. Максимальная величина $\Delta\delta(C_{1,2})$ для комплекса 8 подтверждает образование в нем связи бора с молекулами ОЭДФ только через атомы кислорода спиртовых групп; и меньшая $\Delta\delta(C_{1,2})$

для комплексов 3 и 5 — образование хелатной связи через спиртовую и фосфоновую группы.

При присоединении цинка существенно меняется положение сигнала ^{31}P по сравнению с соответствующим гомоядерным комплексом, что обусловлено присоединением цинка только к фосфовым группам. Смещение сигнала ^{31}P в слабое поле для однотипных комплексов возрастает при увеличении числа атомов цинка, входящих в состав гетероядерного комплекса.

Положение сигналов $^{13}\text{C}_{1,2}$ незначительно смещается в сильное поле при образовании гетероядерных комплексов с фрагментом I и в слабое поле при наличии фрагмента II по сравнению с соответствующими гомоядерными комплексами.

Увеличение $J_{\text{P-C1-P}}$ при переходе от $\text{Zn}_4\text{BL}_4^{9-}$ к Zn_8BL_4^- обусловлено связыванием последующих четырех атомов цинка фосфовыми группами двух соседних связанных с бором остатков ОЭДФ, приводит к увеличению угла P-C-P и, соответственно, $J_{\text{P-C1-P}}$.

РЕЗЮМЕ. Методом ЯМР (^{11}B , ^{31}P , ^{13}C) встановлено утворення гетероядерних комплексів і визначено їх склад у системі $\text{Zn}^{2+}-\text{B}(\text{OH})_3-\text{OЭДФ}$ при різних співвідношеннях компонентів і рН 10. Проведено комп'ютерне моделювання альтернативних структур, на основі якого за даними ЯМР запропоновано найбільш вірогідні способи координації бору і цинку з ОЕДФ у складі гетероядерних комплексів.

SUMMARY. Formation of heteronuclear complexes has been established, and their composition has been determined in the system $\text{Zn}^{2+}-\text{B}(\text{OH})_3-\text{HEDP}$ at different component ratios and pH 10 by NMR technique (^{11}B , ^{31}P , ^{13}C). Computer simulation of alternative structures has been carried out, on the basis of which with the use of NMR data the most probable ways of boron and zinc coordination with HEDP in the heteronuclear complexes have been proposed.

1. Костроміна Н. А., Крятова О. П., Третьяковський В. В. // Укр. хім. журн. -1997. -63, № 5. -С. 8—13.
2. Vinte J. G., Davis A., Saunders M. R. // J. of computer aided molecular desing. -1987. -1. -P. 31—51.
3. Костроміна Н. А., Третьякова Н. И., Новикова Л. Б., Третьяковський В. В. // Укр. хім. журн. -1990. -56, № 9. -С. 899—903.
4. Костроміна Н. А., Третьякова Н. И., Новикова Л. Б., Третьяковський В. В. // Там же. -1991. -57, № 3. -С. 227—232.
5. Костроміна Н. А., Третьякова И. Н., Третьяковський В. В., Романова И. В. // Там же. -1993. -53, № 7. -С. 504—509.
6. Костроміна Н. А., Третьякова И. Н., Крятова О. П., Третьяковський В. В. // Журн. неорган. хімії. -1997. -42, № 3. -С. 420—425.
7. Костроміна Н. А., Третьяковський В. В., Третьякова И. Н., Варзацкая И. В. // Укр. хім. журн. -1993. -59, № 7. -С. 679—683.
8. Кушкбаева Б. Х., Митрофанова Н. Д., Мартыненко Л. И., Спицин В. И. // Докл. АН СССР. -1987. -293, № 3. -С. 627—631.
9. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. // Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
10. Кабачник М. И., Ластвський Р. П., Медведь Т. Я. и др. // Докл. АН СССР. -1967. -177, № 3. -С. 582—585.
11. Puri D. M., Rao B. V., Palta N., Dubey S. N. // J.Indian Chem. Soc. -1984. -61, № 10. -P. 899—901.

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

Поступила 28.07.97