

УДК 546.47:546.73:546.76

Л.Г. Рейгер, Е.Д. Бутова, Е.А. Шульженко, А.А. Андрийко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЯДЕРНЫХ АМИНОЭТИЛАТНЫХ ЦИНК—ХРОМ(III) И ЦИНК—КОБАЛЬТ(III) КОМПЛЕКСОВ*

Изучено взаимодействие ионов Zn^{2+} с нелабильными *трис*-аминоэтилатами $fac-[MEtm_3]$ ($M — Cr, Co, Etm — NH_2C_2H_4O$), которые можно рассматривать как своеобразные лиганды по отношению к ионам Zn^{2+} . Установлено образование в водных растворах соединений $Zn^{2+} \cdot 2(fac-MEtm_3)$. Состав кристаллических цинк-кобальтовых комплексов соответствует найденному в растворах. При взаимодействии солей цинка с $fac-[CrEtm_3]$ выделены соединения, в которых соотношения этих металлов составляют 1:1 и 2:3. Найдено значение константы устойчивости цинк-кобальтового соединения. Скорости изомеризации $Zn^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$ и акватации $Zn^{2+} \cdot 2(fac-CrEtm_3)$ сопоставлены со скоростями соответствующих процессов для "свободных" *трис*-аминоэтилатов. Обсуждается влияние ионов Zn^{2+} на протекание этих процессов.

Полиядерные гетерометалльные комплексные соединения с мостиковыми атомами кислорода депротонированных этаноламинов представляют интерес как катализаторы, биологически активные вещества, компоненты магнитных материалов [1—3]. Такие соединения могут быть синтезированы взаимодействием солей *d*-металлов с нелабильными аминоалкоголятами кобальта (III) и хрома (III) [4—7] либо "прямым синтезом", то есть действием аминоспиртов на смесь металла с оксидом или солью другого металла [3]. Однако практически не исследованы комплексы, содержащие хром (III), недостаточно изучены состояние и устойчивость полиядерных аминоэтиллатных соединений в растворах.

Ранее [5] нами синтезированы новые $Cu(II)$ — $Cr(III)$ соединения, изучены состав и устойчивость полиядерных комплексов, образующихся в растворах при взаимодействии ионов Cu^{2+} с нелабильными *трис*-аминоэтилатами кобальта (III) и хрома(III).

В настоящей работе исследованы соединения, образующиеся при взаимодействии ионов Zn^{2+} с *трис*-аминоэтилатами $fac-[CrEtm_3]$ и $fac-[CoEtm_3]$ ($Etm — NH_2C_2H_4O$), которые можно рассматривать как своеобразные лиганды по отношению к ионам Zn^{2+} .

При действии ионов Zn^{2+} на *трис*-аминоэтиллаты хрома и кобальта в их электронных спектрах поглощения наблюдается уменьшение ин-

тенсивности и коротковолновое смещение обеих *d-d*-полос (табл. 1, рис. 1, 2), причем эти эффекты более существенны для кобальтсодержащей системы. Следует отметить, что спектр поглощения водного раствора, содержащего Zn^{2+} и $fac-[CoEtm_3]$, практически не отличается от спектров соединений $Zn(CoEtm_3)_2 \cdot nH_2O$, синтезированных авторами работы [6].

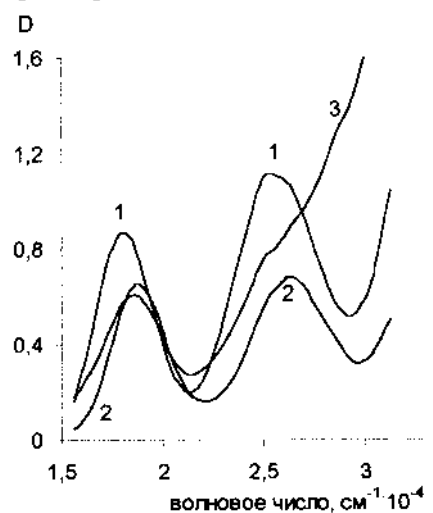


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов, содержащих: 1 — $fac-[CoEtm_3]$; 2 — $Zn(NO_3)_2$ и $fac-[CoEtm_3]$; 3 — $Zn(NO_3)_2$ и $mer-[CoEtm_3]$. Концентрация комплексов кобальта (III) — $5 \cdot 10^{-3}$; Zn^{2+} — $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (растворы 2, 3).

* Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины.

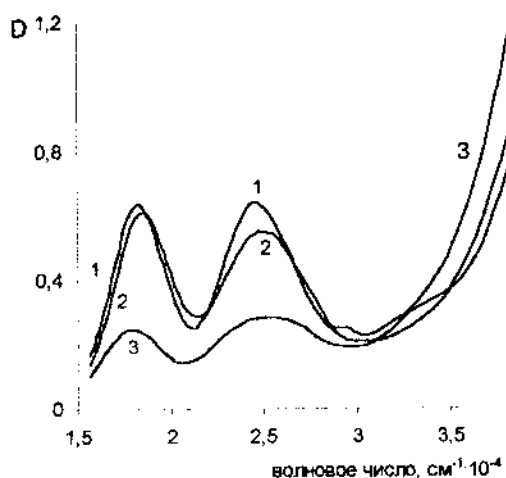
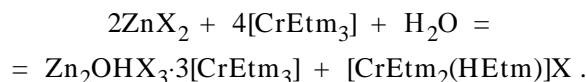


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов, содержащих: 1 — *fac*-[CrEtm₃]; 2 — Zn(NO₃)₂ и *fac*-[CrEtm₃]; 3 — Zn(NO₃)₂ и *fac*-[CrEtm₃], выдержанный 24 ч при 20 °С. Концентрация комплексов Cr(III) в растворах — 5·10⁻³; Zn(II) — 3.33·10⁻³ моль/л (растворы 2, 3).

Измерение оптической плотности при 600 нм для изомолярной серии водных растворов, содержащих Zn²⁺ и *fac*-[CoEtm₃] (рис. 3), позволяет сделать вывод, что образующееся соединение имеет состав 1:2, то есть Zn²⁺·2(*fac*-CoEtm₃). Этот вывод согласуется с данными препаративного исследования [6]. Взаимодействие Zn²⁺ с *fac*-[CrEtm₃] приводит к меньшим изменениям оптической плотности в видимой области спектра, однако данные, полученные в ультрафиолетовой области (λ = 260 нм, рис. 3) также свидетельствуют о существовании в водных растворах соединения 1:2 — Zn²⁺·2(*fac*-CrEtm₃).

Цинк-хромовые соединения были получены в виде рентгеноаморфных порошков при действии солей цинка ZnX₂ на *fac*-[CrEtm₃] в метанольных (X — NO₃, Cl) или диметилсульфоксидных (X — NO₃, I, NCS) растворах. Состав и результаты элементного анализа полученных соединений приведены в табл. 2. Следует отметить, что в выделенных соединениях соотношения Zn : Cr отличаются от установленных в водном растворе и составляют 1:1 (X — NO₃) и 2:3 (X — Cl, I, NCS). Можно предположить, что в соединении Zn(NO₃)₂·CrEtm₃·H₂O цинк образует три координационные связи с атомами кислорода *fac*-[CrEtm₃] и четвертую — с молекулой воды. При взаимодействии ZnX₂ (X — Cl, I, NCS) с *fac*-[CrEtm₃] наблюдается "потеря" части аниона X, возможно из-за связывания некоторого количества НХ аминоксидатом хрома, который име-

ет основные свойства [5]:



По-видимому, в этих полиядерных соединениях, как и в исследованных в работе [3] медно-кобальтовых комплексах Cu₂Co(OH)X₂(Me₂Ea)₃, где Me₂Ea — (2-диметиламино)этилат, атомы металлов связаны мостиковой ОН-группой и атомами кислорода аминоксидата.

Спектры поглощения синтезированных нами соединений практически не зависят от природы аниона X, растворителя (вода, ДМСО) и близки к спектру раствора Zn(CrEtm₃)₂²⁺, образующегося в свежеприготовленных водных растворах при взаимодействии Zn²⁺ с *fac*-[CrEtm₃] (табл. 1, рис. 2). Это свидетельствует о том, что в синтезированных соединениях хромофорная группа [CrEtm₃] сохраняется, в отличие от описанных в работе [5] кристаллических медно-хромовых соединений, для которых наблюдается длинноволновое смещение *d-d*-полосы относительно [Cr-

Т а б л и ц а 1

Параметры полос в электронных спектрах поглощения водных растворов изучаемых соединений

Соединение	Электронный переход	λ _{max} , нм	ε _{max} *
<i>fac</i> -[CrEtm ₃] ₃ ·3H ₂ O**	⁴ T _{2g} ← ⁴ A _{2g}	549	130
	⁴ T _{1g} ← ⁴ A _{2g}	407	129
Zn ²⁺ ·2(CrEtm ₃)***	⁴ T _{2g} ← ⁴ A _{2g}	540	122
	⁴ T _{1g} ← ⁴ A _{2g}	400	110
Zn(NO ₃) ₂ ·(CrEtm ₃)·H ₂ O	⁴ T _{2g} ← ⁴ A _{2g}	542	113
	⁴ T _{1g} ← ⁴ A _{2g}	400	110
Zn ₂ (OH)X ₃ ·3[CrEtm ₃] _n ·H ₂ O	⁴ T _{2g} ← ⁴ A _{2g}	543	107
	⁴ T _{1g} ← ⁴ A _{2g}	402	101
[CrEtm ₂ (OH) ₂] ⁺ **	⁴ T _{2g} ← ⁴ A _{2g}	565	46.6
	⁴ T _{1g} ← ⁴ A _{2g}	415	44.6
<i>fac</i> -[CoEtm ₃] ₃ ·3H ₂ O**	¹ T _{1g} ← ¹ A _{1g}	552	174
	¹ T _{2g} ← ¹ A _{1g}	390	221
Zn ²⁺ ·2(<i>fac</i> -CoEtm ₃)***	¹ T _{1g} ← ¹ A _{1g}	534	131
	¹ T _{2g} ← ¹ A _{1g}	380	137
Zn ²⁺ ·2(<i>mer</i> -CoEtm ₃)***	¹ T _{1g} ← ¹ A _{1g}	540	132

* Рассчитано для концентрации 1 моль/л хромофорных групп, содержащих аминоксидаты Cr или Co; ** по данным работы [8]; *** свежеприготовленный раствор, содержащий ионы Zn²⁺ (нитрат цинка) и соответствующий *трис*-аминоксидат.

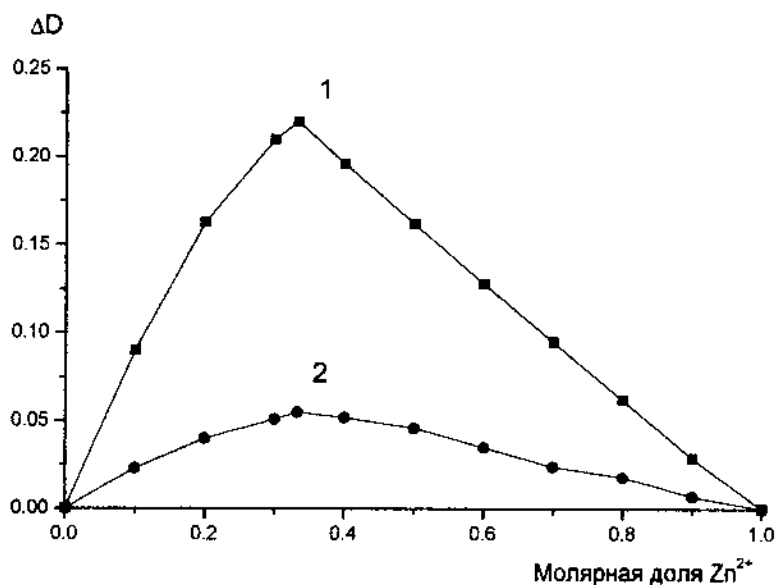


Рис. 3. Отклонения от аддитивности оптической плотности в изо-молярных сериях растворов, содержащих: 1 — Zn^{2+} и $fac-[CoEtm_3]$ ($\lambda=600$ нм); 2 — Zn^{2+} и $fac-[CrEtm_3]$ ($\lambda=260$ нм). Суммарные концентрации компонентов $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; молярная доля цинка — отношение $C_{Zn^{2+}} : (C_{Zn^{2+}} + C_{[CoEtm_3]})$.

$Etm_3]$ вследствие перехода одной из аминоэтилатных групп от атома хрома к атому меди.

Для определения константы устойчивости цинк-кобальтового соединения изучали изменение оптической плотности растворов, содержащих $fac-[CoEtm_3]$ и Zn^{2+} (далее А и В), взятых в молярном соотношении 2:1, при их разбавлении и соответствующем увеличении ширины кюветы (l). Тогда наблюдаемое при 600 нм увеличение оптической плотности растворов может быть связано с диссоциацией полиядерного соединения на исходные реагенты ($A_2B \rightleftharpoons 2A + B$). Для степени диссоциации (α) и константы устойчивости (β_2) полиядерного комплекса (A_2B) справедливы выражения:

$$\alpha = \frac{[B]}{c} = \frac{[A]}{2c}; \quad [A_2B] = (1 - \alpha)c;$$

$$\beta_2 = \frac{[A_2B]}{[B][A]^2} = \frac{1 - \alpha}{4\alpha^3 c^2}; \quad (2)$$

где c — суммарная концентрация (то есть сумма диссоциированной и недиссоциированной форм) A_2B в растворе, равная общей концентрации Zn^{2+} .

При условии, что $1 \gg \alpha$,

$$\alpha \approx (4\beta_2)^{-1/3} c^{-2/3}. \quad (3)$$

Тогда выражение для оптической плотности растворов ($D_{600} = l(\epsilon_{A_2B}[A_2B] + \epsilon_A[A])$) с учетом приведенных выше соотношений можно привести к виду:

$$D_{600} = lc \cdot (\epsilon_{A_2B}(1 - \alpha) + 2\alpha\epsilon_A) =$$

$$= lc \cdot (\epsilon_{A_2B} +$$

$$+ (2\epsilon_A - \epsilon_{A_2B}) \cdot (4\beta_2)^{-1/3} \cdot c^{-2/3}). \quad (4)$$

Поскольку в условиях эксперимента произведение lc поддерживалось постоянным ($5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹·см), зависимость D_{600} от $c^{-2/3}$ должна быть линейной, что подтверждается результатами эксперимента (рис. 4). Исходя из параметров этой зависимости были рассчитаны значения ϵ_{A_2B} и β_2 ($\epsilon_A=104$ по данным спектра $fac-[CoEtm_3]$, $\epsilon_{A_2B} = 28.8$, $\lg\beta_2 = 8.98 \pm 0.06$). Близкое к этой величине значение $\lg\beta_2$ (9.14 ± 0.08) было получено при расчете константы устойчивости "по отдельным точкам"

(табл. 3) по методике, предложенной в работе [5]. Устойчивость этого комплекса несколько меньше, чем для аналогичного медно-кобальтового соединения ($\lg\beta_2=9.76 \pm 0.12$) [5].

Т а б л и ц а 2

Результаты элементного анализа синтезированных комплексов (числитель — найденное, знаменатель — вычисленное по формуле содержание элемента, аниона X либо воды)

Формула комплекса	Zn	Cr	X	N	H ₂ O*
	%				
$Zn(NO_3)_2 \cdot (CrEtm_3) \cdot H_2O$	14.2	12.3	—	16.1	11.3
	14.8	11.8	—	15.9	11.7
$Zn_2(OH)Cl_3 \cdot 3[CrEtm_3] \cdot 7H_2O$	12.3	14.4	10.5	11.2	11.3
	12.2	14.5	9.88	11.7	11.7
$Zn_2OH(NCS)_3 \cdot 3[CrEtm_3] \cdot 18H_2O$	9.62	12.0	12.8	12.8	25.0
	9.70	11.6	13.0	12.5	24.2
$Zn_2OHCl_3 \cdot 2[CrEtm_3]$	12.1	9.93	33.6	7.24	—
	11.9	9.45	34.6	7.03	—

* Содержание других возможных сольвентов (метанола, *изо*-пропанола ДМСО) во всех случаях не превышало десятых долей процента, что было установлено при помощи газового хроматографа Цвет с пламенно-ионизационным детектором ДИП (колонка 3 м, фаза Карбовакс, 20 м на Хромосорбе, температура колонки 66 °С). Анализировали газообразные продукты пиролиза комплексов, полученные при 120—180 °С.

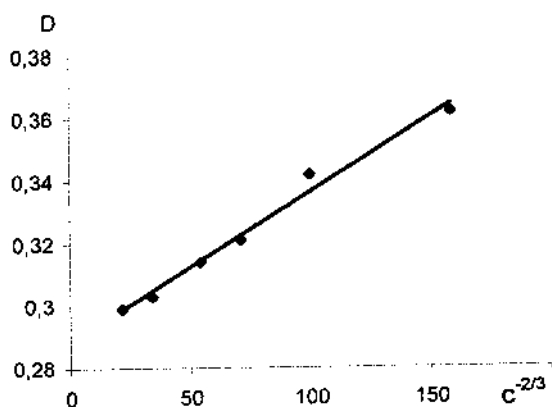


Рис. 4. Зависимость оптической плотности ($\lambda=600$ нм) растворов, содержащих Zn^{2+} и $fac-[CoEtM_3]$ в молярном отношении 1:2, от $(c(Zn))^{-2/3}$ при разбавлении и увеличении толщины кюветы от $c^{-2/3}$ (произведение lc поддерживалось постоянным — $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$ ·м).

Спектр поглощения раствора соединения $Zn^{2+} \cdot 2(fac-CoEtM_3)$ изменяется во времени, приближаясь к спектру раствора, содержащего Zn^{2+} и $mer-[CoEtM_3]$ (рис. 1), то есть можно сделать вывод, что происходит $fac \rightarrow mer$ изомеризация $[CoEtM_3]$ как фрагмента полиядерного комплекса. Ранее возможность $fac \rightarrow mer$ изомеризации "свободного" $[CoEtM_3]$ в водном растворе показана в работе [7]. Представлялось интересным определить и сопоставить скорости изомеризации "свободного" и связанного с ионами Zn^{2+} $fac-[CoEtM_3]$.

Кинетику изомеризации $fac-[CoEtM_3]$ изучали спектрофотометрическим методом. На скорость изомеризации существенно влияет рН рас-

Т а б л и ц а 3

Определение константы устойчивости комплекса $Zn^{2+} \cdot 2(fac-CoEtM_3)$ спектрофотометрическим методом ($T=288$ К)

l , см	$C(Zn^{2+})$	$C(CoEtM_3)$	D_{600}	$\epsilon_{эф}$	$\lg \beta_2$
	моль/л				
0.5	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0.299	29.9	9.31
1	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0.303	30.3	9.38
2	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0.314	31.4	9.12
3	$1.66 \cdot 10^{-3}$	$3.33 \cdot 10^{-3}$	0.321	32.1	9.11
5	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0.342	34.2	8.90
10	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.362	36.2	9.02

П р и м е ч а н и е: $\epsilon_A=104$, $\epsilon_{A_2B}=29.1$; $\lg \beta_2(ср)=9.14 \pm 0.08$ (доверительный интервал при надежности 0.95).

твора вследствие превращения $[CoEtM_3]$ в протонированную форму [5]. В связи с этим значения рН растворов поддерживали постоянными при помощи буферных растворов (бура—гидроксид натрия) либо введением определенного количества гидроксида натрия. Ионную силу доводили до 0.1 добавлением нитрата калия. Использован интервал значений рН, когда, согласно [5], в равновесии находились только исходный комплекс $fac-[CoEtM_3]$ и его монопротонированная форма. Реакция изомеризации описывается кинетическим уравнением 1-го порядка относительно концентрации комплекса. Значения оптической плотности растворов после завершения реакции практически соответствовали их значениям для mer -изомера. Значения наблюдаемых констант скорости ($k_{набл}$) при 30 °С приведены в табл. 4.

Наблюдаемую скорость изомеризации, которая равна $k_{набл}c$ (c — суммарная концентрация $fac-[CoEtM_3]$ (далее [A]) и его монопротонированной формы [НА]), можно представить как сумму скоростей изомеризации этих форм комплекса:

$$k_{набл}C = k_1[A] + k_2[НА]$$

(k_1 и k_2 — константы скорости изомеризации соответственно А и НА). Если учесть, что [A] и [НА] связаны константой протолитической диссоциации $K_{дис}$ [5], можно прийти к уравнению:

$$k_{набл} = k_1 + (k_2 - k_1) \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{дис}}. \quad (5)$$

Действительно, зависимость $k_{набл}$ от $\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{дис}}$ является линейной (рис. 5), значение коэффициен-

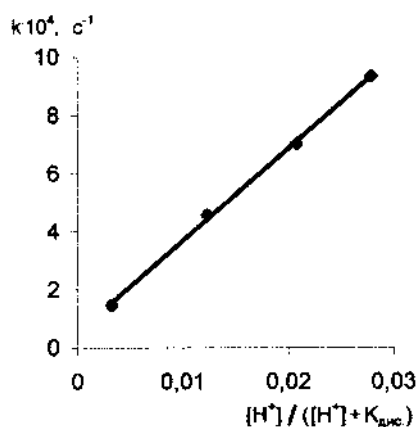


Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости изомеризации $fac-[CoEtM_3]$ от кислотности раствора при 30 °С в координатах $k_{набл} — [H^+]/([H^+] + K_{дис})$.

Т а б л и ц а 4

Значения констант скорости изомеризации и акватации изучаемых соединений

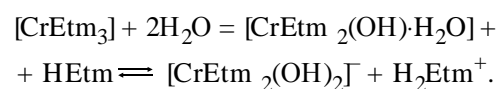
Реакция, температура, длина волны	рН	$\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{дис}}$ *	$k_{набл} \cdot 10^4, c^{-1}$
<i>fac</i> → <i>mer</i> -Изомеризация [CoEtm ₃], 30 °С, 550 нм	10.37	0.0279	9.33
	10.50	0.0208	7.01
	10.73	0.0123	4.58
	11.32	0.00317	1.47
Изомеризация Zn ²⁺ ·2(<i>fac</i> -CoEtm ₃), 8.75 30 °С, 350 нм	0.489	5.02	
Акватация <i>fac</i> -[CrEtm ₃], 25 °С, 550 нм	8.15	0.348	8.25**
Акватация Zn ²⁺ ·2(CrEtm ₃), 25 °С, 520 нм	8.15	0.348	13.0

* Значения констант протолитической диссоциации $K_{дис}$ [CoEtm₂(HEtm)]⁺ и [CrEtm₂(HEtm)]⁺ по данным работ [5, 8] составляют, соответственно, $1.86 \cdot 10^{-9}$ и $1.66 \cdot 10^{-8}$, коэффициент активности ионов H⁺ при ионной силе 0.1 принят равным 0.8;

та линейной корреляции составляет 0.98. Рассчитаны значения k_1 и k_2 , соответственно $(5.5 \pm 1.6) \cdot 10^{-5}$ и $(3.15 \pm 0.09) \cdot 10^{-2} c^{-1}$. Значение k_1 является пренебрежимо малым по сравнению с k_2 и имеет тот же порядок, что и погрешность ее определения. Достоверной является только величина k_2 , характеризующая скорость изомеризации [CoEtm₂(HEtm)]⁺. Таким образом, изомеризация практически подвергается только протонированная форма комплекса.

Кинетику изомеризации *fac*-[CoEtm₃] как фрагмента полиядерного комплекса изучали при соотношении Zn²⁺: [CoEtm₃], равном 1:2, что отвечает стехиометрии полиядерного соединения. Значение рН этого раствора составляло 8.75 и практически не изменялось в процессе изомеризации. Найденное при 30 °С значение $k_{набл} \approx 5.02 \cdot 10^{-4} c^{-1}$ намного меньше, чем для "свободного" *fac*-[CoEtm₃], вычисленного по корреляционному уравнению (5) для рН 8.75 ($k_{выч} = 1.57 \cdot 10^{-2} c^{-1}$). Однако, если учесть степень диссоциации полиядерного комплекса на ион Zn²⁺ и "свободный" *fac*-[CoEtm₃] (уравнение (3)), то величина $\alpha \cdot k_{выч} = 5.50 \cdot 10^{-4} c^{-1}$ в пределах ее погрешности практически совпадает с экспериментальным значением ($k_{набл}$). Следовательно, можно заключить, что изомеризация подвергается также несвязанная с Zn²⁺ протонированная форма *fac*-[CoEtm₃].

Комплекс Zn²⁺·2(CrEtm₃), в отличие от аналогичного кобальтсодержащего соединения, в водном растворе подвергается акватации, то есть происходит замещение координированного аминоксилата молекулами воды. Об этом свидетельствует постепенное повышение рН раствора (от 8.15 до 9.74 через сутки при 20 °С), протекающее во времени уменьшение оптической плотности раствора в видимой области спектра (рис. 2), образование осадка Cr(OH)₃ после достаточно длительного выдерживания раствора. Ранее были найдены [8] кинетические характеристики акватации "свободного" *fac*-[CrEtm₃]:



Кинетику акватации Zn²⁺·2Cr(Etm)₃ изучали спектрофотометрическим методом, постоянное значение рН 8.15 (которое имеет свежеприготовленный раствор этого соединения) поддерживали

при помощи буферного раствора бора—борная кислота. Реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка относительно концентрации комплекса, причем найденное значение константы скорости заметно выше, чем для "свободного" *fac*-[CrEtm₃] (табл. 4).

Таким образом, ионы Zn²⁺ оказывают противоположное влияние на скорость изомеризации *fac*-[CoEtm₃] и акватации *fac*-[CrEtm₃].

Механизмы изомеризации аминоксилатов кобальта (III) ранее обсуждались [9] на примерах соединений *mer*-[CoEtm₂L] (L — остатки глицина и аланина), внутрисферного замещения аминоксилата — для реакций *mer*-[CoEtm₃] и *fac*-[CoEtm₂L] с глицином и этилендиамином [10]. Показано [9, 10], что для обеих реакций вначале происходит размыкание хелата аминоксилата по связи Со—О при действии молекулы воды и образование в зависимости от рН раствора аква- или гидроксо-комплекса с N-координированным аминоксилатом. Этот вывод согласуется с наблюдаемым во всех случаях возрастанием скорости реакций при понижении рН, что приводит к образованию реакционноспособных протонированных форм комплексов с более лабильными (по сравнению с Со—О) связями Со—ОН. Для реакции изомеризации в следующей стадии происходит смещение атома азота монодентатно координированного ами-

ноэтанол по ребру октаэдра с вытеснением молекулы воды и хелатацией аминоэтанола, в результате чего атомы N и O этого лиганда во внутренней сфере кобальта (III) обмениваются местами [9]. Для полядерного цинк-кобальтового комплекса уменьшение скорости изомеризации можно объяснить тем, что несвязанная с кобальтом OH-группа аминоэтанола координируется цинком (II), что замедляет превращение интермедиата в конечный изомер. Кроме того, образование координационных связей цинка (II) с атомами кислорода *трис*-аминоэтилата затрудняет образование реакционноспособной протонированной формы. Однако в случае аквакации цинк-хромового соединения связывание OH-группы аминоэтанола цинком, которое также затрудняет хелатацию этого лиганда и возвращение интермедиата в исходное соединение, тем самым способствует разрыву оставшейся связи Cr—N при атаке молекулы воды и переходу аминок спирта во внутреннюю сферу цинка, а затем в объем растворителя.

Исходные *трис*-аминоэтилаты *fac*-[CrEtm₃] \cdot 3H₂O, *fac*- и *mer*-[CoEtm₃] \cdot 3H₂O синтезированы по методикам, приведенным в работах [8, 11].

$Zn_2(OH)Cl_3 \cdot 3[CrEtm_3] \cdot 7H_2O$. К раствору 0.005 моль ZnCl₂ в 10 мл метанола при интенсивном перемешивании постепенно добавляли 0.01 моль кристаллического комплекса CrEtm₃ \cdot 3H₂O. Перемешивали 15 мин. Отфильтровывали непрореагировавший *трис*-аминоэтилат, к фильтрату добавляли 50 мл смеси *изо*-пропанола и ацетона, взятых в объемном отношении 1:1. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ацетоном. Продукт очищали переосаждением из метанола добавлением ацетона. Выход 70 %. Кристаллы сиреневого цвета, растворимы в воде, метаноле, мало растворимы в ДМСО и ДМФА, не растворимы в *изо*-пропаноле.

$Zn(NO_3)_2 \cdot 2[CrEtm_3] \cdot H_2O$ получали по приведенной выше методике, используя раствор Zn(NO₃)₂ \cdot 6H₂O. Выход 55 %. Соединение красного цвета, растворимо в воде, метаноле, ДМСО и ДМФА, не растворимо в *изо*-пропаноле.

$Zn_2OH(NCS)_3 \cdot 3[CrEtm_3] \cdot 18H_2O$. К раствору 5 \cdot 10⁻³ моль Zn(NCS)₂ в минимальном количестве ДМСО при перемешивании добавляли 0.01 моль *fac*-[CrEtm₃] \cdot 3H₂O. Через 15 мин отфильтровывали не вступивший в реакцию *трис*-аминоэтилат хрома. К фильтрату добавляли *изо*-пропанол до практически полного осаждения полядерного комплекса. Выпавший осадок переосаждали из ДМСО добавлением *изо*-пропанола. Выход 55 %. Имеет

серо-сиреневую окраску, растворим в метаноле, ДМСО и ДМФА, мало растворим в воде, не растворим в *изо*-пропаноле.

$Zn_2OHCl_3 \cdot 2[CrEtm_3]$ получали по методике, приведенной выше для соединения с тиоцианатом, используя ZnI₂. Выход 62 %. Темно-сиреневые кристаллы, растворимы в ДМСО и ДМФА, мало растворимы в воде, не растворимы в спиртах.

В полученных соединениях азот определяли по Дюма, для других элементов использовали методики, приведенные в работе [12]: цинк — титрованием раствором ЭДТА, ионы Cl⁻, I⁻, NCS⁻ — потенциометрическим титрованием нитратом серебра, кристаллизационную воду — реактивом Фишера. Хром окисляли до дихромат-ионов действием персульфата аммония и затем определяли потенциометрическим титрованием раствором сульфата железа (II), при этом ионы Cl⁻, I⁻, NCS⁻ предварительно удаляли нагреванием навески комплекса с концентрированной серной кислотой. Для окисления хрома использовали также сплавление навески комплекса с гидроксидом калия на воздухе.

Для изучения спектров поглощения и кинетики использовали спектрофотометр СФ-46, для определения рН — иономер ЭВ-74.

При кинетических исследованиях концентрации реагентов составляли (моль/л): для изомеризации *fac*-[CoEtm₃] — 5 \cdot 10⁻³, изомеризации Zn²⁺ \cdot 2(*fac*-CoEtm₃) — соли цинка — 1.25 \cdot 10⁻³, *fac*-[CoEtm₃] — 2.5 \cdot 10⁻³; аквакации Zn²⁺ \cdot 2(*fac*-CrEtm₃) — соли цинка 2.5 \cdot 10⁻³, *fac*-[CoEtm₃] — 5 \cdot 10⁻³; выбирали длины волн (табл. 4), где различие поглощения исходных веществ и продуктов реакций было наибольшим.

РЕЗЮМЕ. Вивчено взаємодію йонів Zn²⁺ з нелабільними *трис*-аміноетилатами *fac*-[MEtm₃] (M — Cr, Co, Etm-NH₂C₂H₄O⁻), які можна розглядати як своєрідні ліганди по відношенню до йонів Zn²⁺. Показано утворення у водних розчинах сполук Zn²⁺ \cdot 2(*fac*-MEtm₃). Склад кристалічних цинк-кобальтових комплексів відповідає визначеному в розчинах. При взаємодії солей цинку з *fac*-[CrEtm₃] виділені сполуки з співвідношеннями цих металів 1:1 та 2:3. Визначена константа стійкості цинк-кобальтової сполуки. Швидкості ізомеризації Zn²⁺ \cdot 2(*fac*-CoEtm₃) та аквакації Zn²⁺ \cdot 2(*fac*-CrEtm₃) зіставлені зі швидкостями відповідних процесів для "вільних" *трис*-аміноетилатів. Обговорюється вплив йонів Zn²⁺ на перебіг цих процесів.

SUMMARY. Reaction of Zn²⁺ ions in aqueous solutions with non-labile *tris*-aminoethylate complexes *fac*-[MEtm₃] (M — Cr, Co, Etm-NH₂C₂H₄O⁻), which can be considered as ligands for zinc (II) ions, has been studied.

The $Zn^{2+} \cdot 2(fac-M(etm)_3)$ was found to form in the solutions. The composition of the crystals of zinc-cobalt complexes corresponds to that formed in the solution. Compounds with Zn:Cr atomic ratios of 1:1 and 2:3 were isolated from the solution after the reaction of Zn salts with $fac-[CrEtM_3]$. The value of stability constant was determined for zinc-cobalt compound. The rate constants of the reactions of $Zn^{2+} \cdot 2(fac-Co(etm)_3)$ isomerization and $Zn^{2+} \cdot 2(fac-CrEtM_3)$ aquation were determined and compared with the rate constants of the corresponding processes for "free" tris-aminoethylates. The effect of Zn^{2+} on the rate of these processes was discussed.

1. Пирский Ю.К., Левчук Я.Н., Рейтер Л.Г. Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 77—80.
2. Рижкова А.Є., Поліщук В.П., Будзанівська І.Г. та ін. // Бюл. Ін-ту сільськогосподарської мікробіології УААН. -2000. -№ 7. -С. 38, 39.
3. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N.

et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2002. -P. 4253—4259.

4. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 12. -С. 1047—1052.
5. Рейтер Л.Г., Бутова Е. Д., Шульженко Е.А. // Там же. -2004. -**70**, № 6. -С. 71—76.
6. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. // Журн. неорган. химии. -1973. -**18**, № 9. -С. 2446—2449.
7. Степаненко О.Н., Трачевский В.В., Качоровская О.П. // Координац. химия. -2001. -**27**, № 3. -С. 193—197.
8. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 6. -С. 71—75.
9. Удовенко В.В., Рейтер Л.Г., Шерстюк А.И., Степаненко О.Н. // Координац. химия. -1978. -**4**, № 11. -С. 1705—1709.
10. Рейтер Л.Г., Померанц Г.Б. // Там же. -1991. -**17**, № 5. -С. 690—693.
11. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. // Журн. неорган. химии. -1967. -**12**, № 8. -С. 2106—2110.
12. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.;Л.: Химия, 1965.

Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев

Поступила 15.09.2004

УДК 546.185.07.7

Р.В. Лаврик, П.Г. Нагорний, М.С. Слободяник

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ НОВИХ ПОДВІЙНИХ ФОСФАТІВ $MMn_6P_7O_{24}$, ДЕ М — Na, K

Проведено повний рентгеноструктурний аналіз монокристалів фосфатів $MMn_6P_7O_{24}$ (де М — Na, K). Сполуки відносяться до моноклінної сингонії, $P2_1/m$, параметри кристалічної ґратки для $NaMn_6P_7O_{24}$: $a=5.350 \text{ \AA}$, $b=26.643 \text{ \AA}$, $c=6.566 \text{ \AA}$, $\beta=107.25^\circ$, $Z=2$, $\rho=3.575 \text{ г/см}^3$; для $KMn_6P_7O_{24}$: $a=5.358 \text{ \AA}$, $b=26.697 \text{ \AA}$; $c=6.575 \text{ \AA}$, $\beta=107.22^\circ$, $\rho=3.568 \text{ г/см}^3$. Основою структури є тривимірний каркас, що складається з октаєдрів $[MnO_6]$ (об'єднаних ребрами) та дискретних аніонних груп P_3O_{10} (які розташовані в площинах симетрії) і аніонів P_2O_7 , що зв'язують окремі ланцюжки $[MnO_6]$. Встановлено ряд особливостей кристалічної будови нових подвійних фосфатів.

Подвійні фосфати лужних та полівалентних металів характеризуються рядом цінних електрофізичних властивостей, особливо ті з них, що мають в своєму структурному каркасі з'єднані через вершини октаєдри полівалентного елемента. Це ряд подвійних фосфатів, що мають структуру відомого нелінійно-оптичного кристалу $KTiOPO_4$ (КТР) [1]. Досліджені сполуки, так як і КТР, мають в своєму складі нескінченні ланцюжки деформованих октаєдрів мангану і тому встановлення особливостей їх будови становить значний науковий інтерес.

Один з найбільш поширених способів одержання подвійних фосфатів лужних та $3d$ -металів

є метод синтезу сполук з розчинів-розплавів фосфатних та фторидофосфатних систем лужних металів шляхом спонтанної кристалізації при повільному охолодженні розплавів [2—4]. Відомо, що системи типів $M^I_2O-P_2O_5-Me_xO_y$ та $M^I_2O-P_2O_5-Me_xO_y-MF$ (де М — Li, Na, K) є не тільки універсальними розчинниками оксидів $3d$ -металів, а виступають як реакційне середовище для синтезу різних подвійних фосфатів. Метод має істотні переваги в порівнянні з іншими і при програмованому охолодженні дає змогу отримувати речовини у вигляді якісних та високочистих кристалів, з високими кінцевими виходами продуктів взаємодії [4—7], що в свою чергу відображається на

© Р.В. Лаврик, П.Г. Нагорний, М.С. Слободяник, 2006