

71. Burch R., Urbano F.J., Loader P.K. // Appl. Catal. -1995. -**A.123**, № 1. -P. 173—184.
72. Ribeiro F.U., Chow M., Dalla Betta R.A. // J Catal. -1994. -**146**, № 2. -P. 537—577.
73. Щитова Н.Б., Дроздов В.А., Колосов П.Е., Смоликов М.Д. // Кинетика и катализ. -2000. -**41**, № 5. -С. 791—800.
74. Bera P., Patil K.C., Hegde M.S. // Phys. Chem. -2000. -№ 2. -P. 373—378.
75. Fessi S., Ghorbel A., Rives A., Hubuut R. // Ibid. -2000. -№ 2. -P. 3795—3800.
76. Doshi R., Alcock C.B., Gunasekaran N., Carlerry J. // J. Catal. -1993. -**140**, № 21. -P. 557—563.
77. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений -М.: Мир, 1971.
78. Isaienko O., Maksymovych N., Yatsimirsky V. // Sensors and Actuators. -2005. -**B108**. -P. 134—142.
79. Maximovich N.P., Yeremina L.E. // Ibid. -1993. -**B.13**, **14**. -P. 256—258.
80. Maksymovych N., Vorotyntsev V., Nikitina N. et al. // Ibid. -1996. -**B.35**, **36**. -P. 419—421.
81. Maksymovych N.P., Maksymovych P.O. // Ibid. -2000. -**B65**. -P. 310, 311.
82. Xueyan Du, Yuan Wang, Yonguan Mu et al. // Chem. mater. -2002. -**14**. -P. 3953—3957.
83. Максимович Н.П., Каскевич О.К., Максимович П.А., Яцимирский В.К. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 16. -С. 105—110.
84. Maksymovych N., Ruchko V., Maksymovych O.E. et al. // CHISA 2002, Praha, Czech.Republic, 2002. -P. 163.
85. Maksymovych N.P. Maksymovych P.O. // Proc. World Ceramic Congress and Forum on New Materials. -Florence, Italy, 1998. -P. 248.
86. Мичак А.Г., Кудряшов О.Л., Максимович Н.П. та ін. Космічна наука та технологія. -2002. -**8**, № 2/3. -С. 218—221.
87. Каскевич О.К., Максимович Н.П., Никитина Н.В. и др. Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий. -Владимир: Изд-во Ин-та катализа СО РАН, Новосибирск, 2005. -С. 313, 314.
88. Пат. 56271, Україна. -Опубл. 15.05.2003.
89. Пат. 2199054, Российская федерация 56271. -Опубл. 20.02.2003.
90. Maksymovych N., Ripko O., Maksymovych O. et al. // Sensors and Actuators. -2003. -**B93**. -P. 321—326.
91. Максимович Н.П., Каскевич О.К., Максимович А.И. и др. Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий. -Владимир: Изд-во Ин-та катализа СО РАН, Новосибирск, 2005. -С. 325, 326.
92. Diegues A., Romano-Rodrigies A., Morante J.R. et al. // Sensors and Actuators. -2000. -**B66**. -P. 40—42.
93. Jiang D.P., Zhang L.G., Fan Y. et al. // Ibid. -2000. -**B66**. -P. 207—209.
94. Massok P., Loesch M., Bertrand D. // Ibid. -1995. -**B24**, **25**. -P. 525—528.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 03.11.2006

ДК 541.49+546.98

А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, **Н.А. Костромина**, В.И. Пехньо

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *цис*-ДИАМИНДИХЛОРОПАЛЛАДИЯ (II) С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Методами рН-потенциометрии, электронной и ИК-спектроскопии изучено комплексообразование *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂ с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, Н₄L) в зависимости от рН среды в водных растворах при различных соотношениях Pd (II) и ОЭДФ. Рассчитаны константы образования и построены диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов состава [Pd(NH₃)₂NL]⁻ и [Pd(NH₃)₂L]²⁻. Для комплексов Pd (II) с PO₃²⁻-группой ОЭДФ, NH₃ и Cl⁻ лигандами рассчитаны величины инкрементов для уравнения, связывающего состав хромофора с энергией *d-d*-переходов.

Данная работа является продолжением изучения комплексообразования палладия (II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, Н₄L). Ранее [1] нами исследовано взаимодействие ОЭДФ с хлороаквакомплексами палладия (II), образующимися при растворении K₂PdCl₄, и было показано, что в растворах хлороаквакомплексов палладия (II) с ОЭДФ образуются комплексы сос-

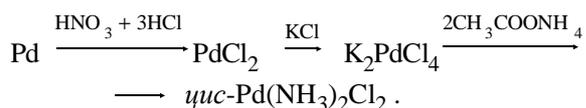
тава [PdHLC₂]³⁻ и [PdLC₂]⁴⁻. Взаимодействие хлороаквакомплексов палладия (II) с ОЭДФ происходит с замещением двух молекул воды в PdCl₂(H₂O)₂ или молекулы воды и хлорид-иона в случае [PdCl₃H₂O]⁻ двумя депротонированными атомами кислорода фосфоновых групп лиганда.

В настоящей работе проведено исследование взаимодействия ОЭДФ с *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂. Пред-

© А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, **Н.А. Костромина**, В.И. Пехньо, 2007

ставляло интерес установить состав и устойчивость комплексов, образующихся в системе *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂—ОЭДФ, и сравнить с ранее полученными данными для системы K₂PdCl₄—ОЭДФ.

В качестве исходных веществ использовали ОЭДФ (ч.) и *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂, синтезированный по схеме [2]:



Содержание палладия в PdCl₂ определяли восстановлением хлорида в токе водорода до металлического палладия [3]. Образование *cis*-комплекса Pd(NH₃)₂Cl₂ проверяли по появлению красной окраски при прибавлении к ацетатному раствору данной соли раствора KI [2].

Спектрофотометрическое и pH-потенциометрическое исследование системы *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂—ОЭДФ при соотношениях металл : лиганд, равных 1:1, 1:2 и 2:1, в зависимости от pH проводили по методике, описанной в предыдущей работе [1]. Концентрация палладия (II) в растворах составляла 1·10⁻³ моль/л, лиганда — 1·10⁻³, 2·10⁻³ и 5·10⁻⁴ моль/л соответственно. Количество добавленного КОН изменяли от 0 до 5 эквивалентов по отношению к лиганду. Константу образования комплексов рассчитывали на основании данных pH-потенциометрии и спектрофотометрии по программе PSEQUAD [4] по формуле:

$$\beta_{\text{эф}} = \frac{[\text{Pd(NH}_3)_2\text{L}_x\text{N}_y\text{H}_z]}{[\text{Pd(NH}_3)_2\text{Cl}_2]^x \cdot [\text{L}]^y [\text{H}]^z} \quad (1)$$

Рассчитанные по формуле (1) константы описывают только равновесия присоединения лиганда к *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂ без учета природы и количества атомов во внутренней координационной сфере палладия (II), замещаемых при комплексообразовании. Необходимо отметить, что эти константы являются эффективными, так как их значения зависят от концентрации в растворе хлорид-ионов и молекул NH₃. Тем не менее, значения констант образования комплексов (β_{эф}), образующихся в системе *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂—ОЭДФ, можно использовать для построения диаграмм распределения равновесных концентраций комплексов в зависимости от pH раствора и сравнения с результатами, полученными в одинаковых условиях без введения постороннего электролита, для системы K₂PdCl₄—ОЭДФ.

Состав внутренней координационной сферы комплексов палладия (II) определяли на основа-

нии сравнения положения максимумов полос поглощения, наблюдаемых в спектрах изучаемой системы, с положением максимумов полос поглощения для ряда комплексов палладия (II) с известным составом хромофора.

Кривые pH-потенциометрического титрования ОЭДФ и смеси ОЭДФ с *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂ приведены на рис. 1. При эквимольном соотношении компонентов кривая титрования в пределах pH 3—10 расположена при более низких pH, чем

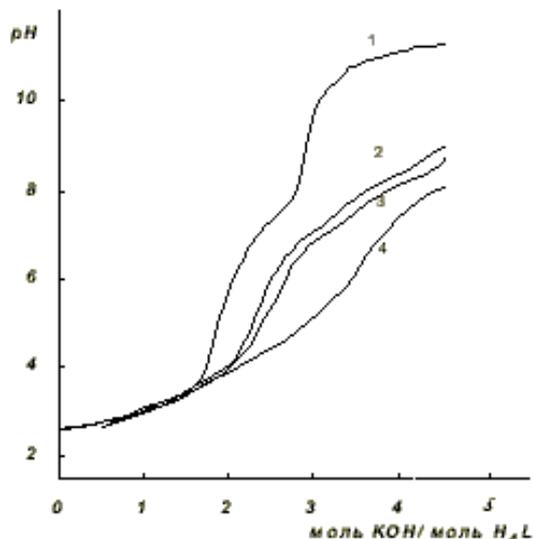


Рис. 1. Кривые pH-потенциометрического титрования ОЭДФ (1) и систем Pd(NH₃)₂Cl₂ : ОЭДФ в соотношении, равном 1:2 (2), 1:1 (3), 2:1 (4).

для ОЭДФ, что указывает на комплексообразование с выделением ионов водорода. При этом часть атомов, входящих в координационную сферу палладия (II), замещается депротонированными атомами кислорода ОЭДФ. Именно этот процесс фиксируется в спектрах поглощения системы *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂—ОЭДФ при соотношении металл : лиганд, равном 1:1, 1:2 и 2:1, в зависимости от pH среды.

Как видно из рис. 2, в электронных спектрах поглощения системы *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂—ОЭДФ (1:1) при pH 2.98—4.42 наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 25800 см⁻¹, соответствующей Pd(NH₃)₂Cl₂ [5], и появление полосы с ν_{max}=29800 см⁻¹. Изобестическая точка в электронных спектрах поглощения в данной области pH свидетельствует о наличии в системе двух окрашенных частиц — Pd(NH₃)₂Cl₂ и комплекса палладия (II) с ОЭДФ. Можно предположить, что при образовании комплекса с максимумом поглощения 29800 см⁻¹ происходит замещение двух ио-

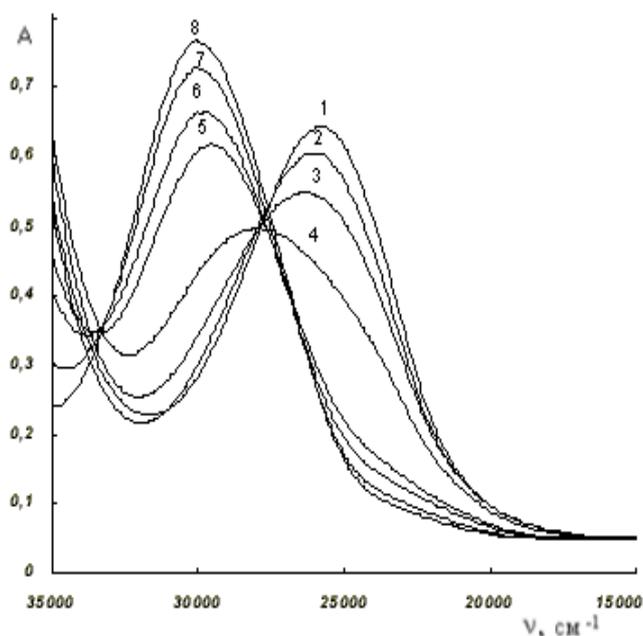


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов системы $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 : \text{H}_4\text{L} = 1:1$ ($C_{\text{Pd(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{H}_4\text{L}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). рН: 1 — 2.98; 2 — 3.23; 3 — 3.70; 4 — 4.42; 5 — 6.48; 6 — 7.15; 7 — 8.06; 8 — 8.44.

нов хлора в $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ двумя депротонированными атомами кислорода фосфоновых групп ОЭДФ. По данным спектрофотометрии и рН-потенциометрии для данной области рН рассчитана константа образования комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{HL}]^-$, равная $\lg \beta_{3\text{ф}} = 15.68$ ($5 \cdot 10^{-2}$).

Дальнейшее повышение рН до 8.44 сопровождается ростом интенсивности полосы поглощения при незначительном сдвиге максимума к 30200 см^{-1} . Для области рН 6.48—8.44 рассчитана константа образования комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{L}]^{2-}$, равная $\lg \beta_{3\text{ф}} = 8.40$ ($6 \cdot 10^{-2}$). Данный комплекс образуется при депротонировании некоординированного атома кислорода фосфоновой группы ОЭДФ. При этом состав хромофора комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{L}]^{2-}$ остается таким же, как и для комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{HL}]^-$.

В электронных спектрах растворов, содержащих $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ и ОЭДФ в соотношении 1:2, в широкой области рН 2.6—8.51 наблюдаются полосы поглощения, соответствующие комплексам $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{HL}]^-$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{L}]^{2-}$. Спектрофотометрические и рН-потенциометрические данные системы *цис*- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ —ОЭДФ = 1:2 хорошо описываются моделью с учетом образования комплексов с соотношением металл : лиганд, равным 1:1. Из построенной для данной системы диаграммы распределения равновесных концентра-

раций комплексов палладия (II) с ОЭДФ (рис. 3) следует, что максимальный выход комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{HL}]^-$ наблюдается при рН 6.5, а комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{L}]^{2-}$ — при рН 9.

В электронных спектрах поглощения растворов системы $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ с ОЭДФ = 2:1 в области рН от 2.99 до 4.84 наблюдается смещение максимума полосы поглощения от 25800 см^{-1} к 29800 см^{-1} , соответствующее образованию комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{HL}]^-$. При дальнейшем повышении рН выделяется осадок, элементный анализ которого свидетельствует об образовании комплекса состава $\text{Pd}_2(\text{NH}_3)_4\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Найдено, %: С 4.88, Н 3.62, N 10.13, Р 13.0, Pd 39.9. $\text{Pd}_2(\text{NH}_3)_4\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 4.74, Н 3.62, N 11.18, Р 12.36, Pd 42.48.

Для установления способа координации ОЭДФ в биядерном комплексе $\text{Pd}_2(\text{NH}_3)_4\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ изучен ИК-спектр образца в таблетке с КВг в области валентных колебаний фосфоновой группы (800 — 1300 см^{-1}). В спектре выделенного комплекса $\text{Pd}_2(\text{NH}_3)_4\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдаются полосы с максимумом 968 , 1004 см^{-1} , соответствующие колебаниям $\gamma_s(\text{PO}_3^{2-})$ и 1044 , 1136 см^{-1} , соответствующие колебаниям $\gamma_d(\text{PO}_3^{2-})$ [6], что свидетельствует о том, что ОЭДФ входит в состав комплекса в виде четырехзарядного аниона. В спектре биядерного комплекса отсутствует полоса при 320 см^{-1} , соответствующая колебаниям $(\text{Pd}-\text{Cl})$ [7]. Таким образом, можно предположить, что координационную сферу каждого атома палладия (II) составляют два депротонированных атома кислорода фосфоновых групп ОЭДФ и две молекулы NH_3 .

Сравнивая процесс комплексообразования

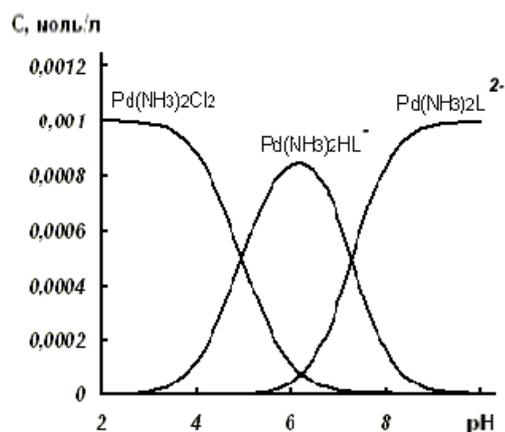


Рис. 3. Диаграмма равновесного распределения концентраций комплексов различного состава в системе $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 : \text{H}_4\text{L} = 1:2$. $C_{\text{Pd(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{H}_4\text{L}} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

cis-Pd(NH₃)₂Cl₂ и K₂PdCl₄ с ОЭДФ, необходимо отметить, что взаимодействие в системе *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂—ОЭДФ происходит при более высоких значениях pH по сравнению с системой K₂PdCl₄—ОЭДФ. Этот факт можно объяснить разной устойчивостью исходных K₂PdCl₄ и *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂ в растворе. Величина первой константы гидратации K₂PdCl₄ ($K_{\text{гидр}}=0.05$) [8] на порядок больше величины константы гидратации *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂ ($K_{\text{гидр}}=0.0047$) [5].

В работе [9] было показано, что положение максимума полосы поглощения в электронных спектрах комплексов палладия (II) может быть рассчитано как сумма инкрементов донорных атомов, входящих во внутреннюю координационную сферу комплексов. Используя приведенные в литературе данные о положении максимумов полос поглощения для ряда комплексов палладия (II) с NH₃ и хлорид-ионами [5], а также максимумы полос поглощения изучаемых комплексов палладия (II) с ОЭДФ (таблица), мы попытались оценить величину инкремента для атома кислорода фосфоновой группы. Положение максимума полосы погло-

Спектрофотометрические данные для комплексов палладия (II) с хлорид-ионами, NH₃ и ОЭДФ

Комплекс	Состав хромофора	$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{расч}}$
		см ⁻¹	
Pd(NH ₃) ₄ ²⁺	Pd 4N _{NH₃}	33900	33260
PdCl ₄ ²⁻	Pd 4Cl	21100	20700
Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂	Pd 2N _{NH₃} 2Cl	26300	26980
Pd(NH ₃) ₃ Cl ₃ ⁻	Pd 3N _{NH₃} 3Cl	23300	23870
Pd(NH ₃) ₃ Cl ⁺	Pd 3N _{NH₃} Cl	30300	30120
PdHClCl ₂ ³⁻	Pd 2O _{PO₃} 2Cl	24600	24000
Pd(NH ₃) ₂ HL ⁻	Pd 2N _{NH₃} 2O _{PO₃}	29800	30290
Pd(NH ₃) ₂ L ²⁻	Pd 2N _{NH₃} 2O _{PO₃}	30200	30290

щения для данных комплексов было представлено уравнением:

$$\nu_{\text{max}} = n_1\nu(\text{Cl}) + n_2\nu(\text{N}_{\text{NH}_3}) + n_3\nu(\text{O}_{\text{PO}_3}),$$

где n_i — количество донорных атомов каждого типа; ν — величина инкрементов для донорных атомов каждого типа.

Решив систему линейных уравнений методом наименьших квадратов, мы нашли следующие величины инкрементов, см⁻¹: $\nu(\text{Cl}) = 5179$, $\nu(\text{N}_{\text{NH}_3}) = 8316$ и $\nu(\text{O}_{\text{PO}_3}) = 6831$. Коэффициент корреляции между величинами максимумов полос поглоще-

ния, наблюдаемыми в спектрах и рассчитанными на основании инкрементов, составляет 0.985.

Полученные значения инкрементов для хлорид-ионов и NH₃ практически совпадают со значениями, полученными в работе [9]. Рассчитанная величина инкремента для атома кислорода фосфоновой группы наиболее близка к величине инкремента для атома кислорода карбоксильной группы.

Таким образом, установлено, что при взаимодействии в растворе *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂ с ОЭДФ образуются комплексы эквивалентного состава с координацией лиганда к палладию (II) двумя депротонированными атомами кислорода фосфоновых групп. Рассчитанные величины инкрементов для CГ, N_{NH₃} и O_{PO₃} могут быть использованы для определения состава хромофора комплексов палладия (II).

РЕЗЮМЕ. Методами pH-потенціометрії, електронної та ІЧ-спектроскопії вивчено комплексотворення *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂ з оксиетилідендіфосфоновою кислотою (ОЕДФ, H₄L) в залежності від pH середовища у водних розчинах при різних співвідношеннях Pd (II) і ОЕДФ. Розраховано константи утворення і побудовано діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів складу [Pd(NH₃)₂HL]⁻ і [Pd(NH₃)₂L]²⁻. Для комплексів Pd (II) з PO₃²⁻-групою ОЕДФ, NH₃ і CГ-лігандами встановлено величини інкрементів для рівняння, що пов'язує склад хромофору з енергією *d-d*-переходів.

SUMMARY. By means of pH-potentiometric, spectrophotometric and IR-spectroscopy methods the complex formation of *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂ with HEDP in aqueous solutions at different pH values and different Pd (II) to HEDP ratios has been studied. Formation stability constants for the complexes [Pd(NH₃)₂HL]⁻ and [Pd(NH₃)₂L]²⁻ and concentration distribution of the complexes have been computed. The increments at equation which connects the composition of chromophore with the *d-d* transition energy for the complexes of Pd (II) with PO₃²⁻ group HEDP, NH₃ and CГ ligands.

1. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Костроміна Н.А., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 12. -С. 12—16.
2. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. -М.: Наука, 1964.
3. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
4. Zekany L., Nagypal I. Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by P.J. Leggett. -New York: Plenum, 1985. -P. 291—353.
5. Reinhardt R.A., Brnner N.L., Sparker R.K. // J. Inorg. Chem. -1967. -6, № 2. -P. 254—257.

6. *Химия комплексон и их применение.* -Калинин: Изд-во Калининского гос. ун-та, 1986. -С. 85—91.
7. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.

8. *Smith R.M., Martell A.E.* Critical stability constants. -New York: Plenum Press, 1976. -Vol. 4. -P. 107.
9. *Яцимирский К.Б., Козачкова А.Н.* // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1989. -№ 11. -С. 57—61.

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

Поступила 27.04.2006

УДК 546.74:546.73:546.76

Л.Г. Рейтер, Е.А. Шульженко

ПОЛИЯДЕРНЫЕ АМИНОЭТИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЬ (II)—КОБАЛЬТ (III) И НИКЕЛЬ (II)—ХРОМ (III)*

Изучено взаимодействие ионов Ni^{2+} с *fac*-[M(Etm)₃] (M — Co, Cr; Etm — NH₂C₂H₄O⁻). Показано, что в водном растворе образуется соединение состава $Ni^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$. Спектрофотометрическим методом найдено значение константы устойчивости, а также констант скорости обратимой изомеризации фрагмента CoEtm₃ этого соединения. *Трис*-аминоэтилат хрома в присутствии Ni^{2+} подвергается аквазации, найдена константа скорости этого процесса. Выделены кристаллические полиядерные соединения Ni^{2+} с продуктами аквазации *трис*-аминоэтилата хрома. Обсуждается влияние ионов Ni^{2+} на скорости изомеризации и аквазации фрагментов MEtm₃ полиядерных комплексов. Предложена методика гравиметрического определения нитрат-ионов, которая использована для синтезированных соединений.

Полиядерные гетерометалльные комплексы с депротонированными этаноламином могут найти применение как прекурсоры электродкатализаторов, как биологически активные вещества [1, 2].

Удобным способом получения таких соединений является взаимодействие солей *d*-металлов с нелабильным аминоэтилатом кобальта (III) [3—6], который можно рассматривать как своеобразный лиганд за счет донорных атомов кислорода депротонированного аминоэтанола. Этим способом были синтезированы комплексы состава $MX_2 \cdot (fac-CoEtm_3) \cdot nH_2O$ и $MX_2 \cdot 2(fac-CoEtm_3) \cdot nH_2O$ (Etm — NH₂C₂H₄O⁻, X — однозарядные анионы и 1/2 SO₄, M — Mg, Co, Ni, Cu, Zn и др.) [3—6], однако не было изучено состояние и устойчивость этих соединений в растворах. Практически отсутствовали данные о возможности получения полиядерных комплексов при взаимодействии MX_2 с аналогичным хромсодержащим аминоэтилатом *fac*-[CrEtm₃].

Ранее [7, 8] нами определены состав и константы устойчивости соединений, образующихся в водных растворах при действии ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} на *трис*-аминоэтилаты кобальта (III) и хрома

(III), изучена кинетика реакций их изомеризации и аквазации, синтезированы новые Cu (II)—Cr (III) и Zn (II)—Cr (III) соединения. В настоящей работе нами исследованы соединения, образующиеся при взаимодействии ионов Ni^{2+} с *трис*-аминоэтилатами *fac*-[CoEtm₃] и *fac*-[CrEtm₃].

При действии ионов Ni^{2+} на водный раствор *fac*-[CoEtm₃] наблюдается существенное коротковолновое смещение обеих *d-d*-полос в электронном спектре *трис*-аминоэтилата (табл. 1, рис. 1). Для определения состава образующегося гетерометаллического комплекса использовали метод изолярных серий. Из полученных при 340 и 600 нм данных (рис. 2) можно заключить, что образующееся соединение имеет состав 1:2, то есть $Ni^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$. Соединение состава 1:1 в этих условиях не обнаружено. Образование соединений состава 1:2 было показано также для аналогичных систем Cu^{2+} —*fac*-[CoEtm₃] и Zn^{2+} —*fac*-[CoEtm₃] [7, 8].

Для определения константы устойчивости β_2 соединения $Ni^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$ изучали изменение оптической плотности растворов, содержащих *fac*-[CoEtm₃] и Ni^{2+} (далее А и В) в молярном

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