LaF₃ (де M — Li, Na) [1] з отриманими експериментальними даними дає підстави вважати, що на всьому концентраційному проміжку суміші LiF—LaF₃, на відміну від системи NaF—LaF₃, комплексоутворення між LiF та LaF₃ не спостерігається. Отримані результати співпадають з встановленими раніше закономірностями поведінки LaF₃ в розплаві фторидів цезію та літію [12].

Таким чином, в ході виконаних експериментальних досліджень поведінки трифториду лантану в розплаві фторидів натрію та літію встановлено, що в дослідженому концентраційному інтервалі фториду РЗЕ основними сполуками ϵ NaLaF₄ та LiF.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов исследовано поведение LaF₃ в расплавленной смеси NaF— LiF. Показано, что закономерности фазовых превращений, которые являются характерными для бинарных систем MF—LaF₃ (где M — Na, Li), сохраняются и в тройной системе NaF—LiF—LaF₃. В исследуемых разрезах установлено присутствие фазы состава NaLaF₄. Фторид лития не образует соединений с трифторидом лантана.

SUMMARY. The behaviour LaF_3 in melted mixture NaF—LiF have been investigated by methods of differential thermal analysis (DTA) and X-ray phase analyses. It is shown, that to law of phase changes, which are characteristic for binary mixtures MF—LaF₃ (where M — Na, Li), are conserved and in threefold system NaF—LiF—

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

 LaF_3 . In researched sections presence of a phase of composition $NaLaF_4$ is established. Lithium fluoride does not form connections with lanthanum trifluoride.

- 1. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. -1999. -**44**, № 11. -С. 1792—1818.
- Bowman C.D. // Proc. of the III Intern. Conf. of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. -Praha, June 7–11, 1999.
- 3. Иванова И.А., Морозов А.М., Петрова М.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1975. -11, № 12. -С. 2175—2179.
- 4. Иванова И.А., Петрова М.А., Подколзина И.Г. // Журн. неорган. химии. -1975. -20, № 9. -С. 2292, 2293.
- 5. Бухалова Г.А., Бабаева Э.П., Хлиян Т.М. // Там же. -1965. -10, № 9. -С. 2127—2131.
- 6. Бергман А.Г., Дергунов Е.П. // Докл. АН СССР. -1941. -**31**. -С. 752, 753.
- 7. Коршунов Б.Г., Сазонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов / Под ред. Б.Г. Коршунова. -М.: Металлургия, 1977.
- Roy E. Thoma // J. Inorg. Nucl. Chem. -1972. -34, № 9. -P. 2747—2760.
- Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Н.К. Воскресенской. -М.;Ленинград: Изд-во АН СССР, 1961.
- Савчук Р.М., Нагорний П.Г., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 10. -С. 69—73.
- 11. *Powder* Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. // Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
- 12. Бухалова Г.А., Бабаева Э.П. // Журн. неорган. химии. -1965. 10, № 8. -С. 1883—1885.

Надійшла 22.01.2006

УДК 541.49:546.289

І.Й. Сейфулліна, О.Е. Марцинко, О.Г. Пєсарогло, Т.Г. Вербецька

РІЗНОМЕТАЛЬНІ ОКСІЕТИЛІДЕНДИФОСФОНАТИ ДЕЯКИХ d- ТА s-МЕТАЛІВ

Вперше шляхом постадійного синтезу з використанням в якості вихідних реагентів триамонійної солі оксіетилідендифосфонової кислоти (NH₄)₃HOedph та ацетатів металів одержано гомометалічні, а потім на їх основі — гетерометалічні комплекси складу [M₂(H₂O)₄-µ-{Ni(NH₄Oedph)₂(H₂O)₂]·2H₂O (M = Mg (I), Ca (II), Zn (III)), M₂(NH₄)₂[Zn(Oedph)₂(H₂O)₂]·2H₂O (M = Mg (IV), Ca (V)). Сполуки охарактеризовано сукупністю фізико-хімічних методів дослідження (елементний та рентгенофазовий аналізи, вимірювання магнітної сприйнятливості, термогравіметрія, IЧ-спектроскопія та спектроскопія дифузного відбиття). Запропоновано схеми їх будови.

Координаційні сполуки на основі оксіетилідендифосфонової кислоти (H₄Oedph) (схема) викликають інтерес з точки зору їх застосування в медицині, сільському господарстві, мікробіології.

[©] І.Й. Сейфулліна, О.Е. Марцинко, О.Г. Пєсарогло, Т.Г. Вербецька, 2007



Будова гомометалічних оксіетилідендифосфонатів вивчена достатньо повно — визначена структура (мономерна, димерна та полімерно-ланцюгова) біля двох десятків сполук даного класу [1, 2].

Встановлено, що зазначений комплексон є потенційно п'ятидентатним, але через специфічну просторову будову проявляє себе по відношенню до одного катіону металу як тридентатний ліганд. Наявність вакантних донорних центрів вказує на його здатність утворювати поліядерні комплекси, зокрема гетерометалічні. Однак ці дані стосуються лише оксіетилідендифосфонатів бору [3] та германію [4, 5] з деякими *s*- і *d*-металами.

Перспективними для використання в сільському господарстві в якості мікродобрив можна вважати гетерометалічні оксіетилідендифосфонати з мікроелементами (Zn, Ni, Mg, Ca), які містять і нітроген. Тому це дослідження присвячено синтезу та вивченню різнометальних комплексів — продуктів взаємодії триамонійної солі оксіетилідендифосфонової кислоти з солями вказаних металів.

В якості вихідних речовин використовували $(NH_4)_3$ HOedph·1.5H₂O (х.ч.), Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (ч.), Zn(CH₃COO)₇·2H₂O (ч.), Mg(CH₃COO)₇·4H₂O (ч.).

Різнометальні комплекси одержували в дві стадії. На першій було синтезовано одноріднометальні комплекси, а на другій — їх взаємодією з сіллю другого металу — різнометальні. Для розробки оптимальної методики синтезу було перевірено декілька способів, в яких на першій стадії отримували одноріднометальний комплекс з одним комплексоутворювачем, а в других — з іншим. Було встановлено, що незалежно від варіанту синтезу утворюються різнометальні комплекси однакового складу. Найбільший вихід (80—100 %) кінцевих продуктів було отримано за нижченаведеними методиками.

Перша стадія: до розчину триамонійної солі оксіетилідендифосфонової кислоти (0.005 моль (1.3975 г) (NH₄)₃HOedph в 70 мл води) додавали 0.0025 моль (0.6225 г) ацетату нікелю (II) (для синтезу комплексів I–III) або 0.0025 моль (0.5475 г) цинку (II) (комплекси IV,V). Розчини нагрівали при 80—90 °С протягом 40 хв.

Друга стадія: до розчину оксіетилідендифосфонату нікелю додавали наважки, що містили ацетат магнію (I), кальцію (II) або цинку (III), а до оксіетилідендифосфонату цинку — ацетати магнію (IV), кальцію (V). Суміші перемішували до повного розчинення реагентів та нагрівали при температурі 70—80 °С на протязі 20 хв (кінцевий об'єм розчинів 30 мл).

Через 3—4 год після охолодження розчинів випадали світло-зелені осади комплексів І та ІІ, а зелений (ІІІ) — після додавання до водного розчину 60 мл етилового спирту. Осади, що утворилися, фільтрували на фільтрах Шотта, промивали етанолом та ефіром, сушили до постійної маси при кімнатній температурі. Для одержання в твердому стані комплексів IV та V їх розчини виливали на чашку Петрі та витримували на протязі 2 діб при кімнатній температурі. Кінцеві продукти представляли собою прозоре "скло".

Зразки для дослідження фізико-хімічними методами отримано подрібненням осадів, які було витримано в ексикаторі над хлоридом кальцію при кімнатній температурі до постійної маси. Вміст цинку, нікелю, магнію, кальцію і фосфору визначено методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою на приборі фірми Perkin Elmer Optima 2000 DV. Вміст нітрогену визначали за К'єльдалем [6].

Рентгенофазовий аналіз було проведено на дифрактометрі ДРОН-0,5 на мідному антикатоді з нікелевим фільтром. Магнітну сприйнятливість виміряно за методом Гуі [7]. В якості стандарту для калібрування використано HgCo(NCS)₄. Термогравіметричні криві (ДТА, ДТГ, ТГ) було записано на дериватографі Q-1500Д в атмосфері повітря. Нагрівання зразків (масою ~150 мг) проведено зі швидкістю 5 град/хв в інтервалі температур 20—500 °С. Еталон — прожарений оксид алюмінію.

Спектри дифузного відбиття (5000—27000 см⁻¹) записано на спектрофотометрі UV VIS NIR Lambda 9 фірми Perkin Elmer, в якості стандарту використано MgO. IЧ-спектри поглинання (400—4000 см⁻¹) зразків вихідної комплексної оксіетилідендифосфонатогерманієвої кислоти та різнометальних комплексів, пресованих з KBr, були записані на спектрометрі Specord IR-75.

За даними рентгенофазового аналізу продукти синтезу I–V, на відміну від вихідних кристалічних $(NH_4)_3$ HOedph та ацетатів металів, є рентгеноаморфними, що свідчить про їх індивідуальність і чистоту. В результаті хімічного аналізу було встановлено, що мольне співвідношення елементів в молекулах I—V M^I:P:N:M = 1:4:2:2 (M^I = Ni, M = Mg, Ca, Zn; M^I = Zn, M = Mg, Ca). Відповідно останньому сумарно процес у розчині

Спо-	Брутто-формула комплексів	<u>Знайдено</u> розраховано, %							μ _{eφ} ,
лука		Ni	Zn	Mg	Ca	Ν	Р	H ₂ O	мБ
Ι	$C_4H_{16}O_{14}N_2P_4NiMg_2\cdot 6H_2O$	$\frac{8.25}{8.54}$		$\frac{6.50}{6.95}$		$\frac{4.00}{4.05}$	$\frac{17.80}{17.95}$	$\frac{21.00}{20.84}$	2.89
II	$C_4H_{16}O_{14}N_2P_4NiCa_2{\cdot}6H_2O$	$\frac{8.15}{8.16}$			$\frac{11.0}{11.07}$	$\frac{3.62}{3.87}$	$\frac{17.00}{17.15}$	$\frac{20.00}{19.92}$	3.00
III	$C_4H_{16}O_{14}N_2P_4NiZn_2\cdot 6H_2O$	$\frac{7.50}{7.63}$	$\frac{16.52}{16.82}$			$\frac{3.59}{3.62}$	$\frac{16.00}{16.04}$	$\frac{18.60}{18.63}$	2.91
IV	$C_4H_{16}O_{14}N_2P_4ZnMg_2\cdot 2H_2O$		$\frac{10.21}{10.4}$	$\frac{7.45}{7.68}$		$\frac{4.40}{4.48}$	$\frac{19.82}{19.84}$	$\frac{11.50}{11.52}$	
V	$C_4H_{16}O_{14}N_2P_4ZnCa_2\cdot 2H_2O$		<u>9.85</u> 9.89		$\frac{12.35}{12.18}$	$\frac{4.18}{4.26}$	$\frac{18.75}{18.87}$	$\frac{11.00}{10.96}$	

Таблиця 1 Склад та значення ефективного магнітного моменту комплексів І—V

Таблиця 2

Характер термічного розкладу комплексів І—V

	Δ <i>t</i> (ДТА),	t _{max} (ДТА),	Характер	Втрата маси, %		
	°C	°C*	процесу	Знайдено	Розраховано	
$[Mg_{a}(H_{a}O), -u-{Ni(NH_{a}Oedph)_{a}(H_{a}O)_{a}}]^{2}H_{a}O$ (I)	75–90	80 (-)	-2H ₂ O	5.20	5.20	
	90–207	160 (-)	-6H ₂ O	20.30	20.55	
			$-2NH_3$			
	260-330	281 (+)	$-2H_2O$	5.50	5.20	
$[Ca_{2}(H_{2}O)_{4}-\mu-{Ni(NH_{4}Oedph)_{2}(H_{2}O)_{2}}]-2H_{2}O$ (II)	70–90	85 (-)	$-2H_2O$	5.00	4.98	
	91–192	155 (-)	-6H ₂ O	20.50	19.64	
			$-2N\bar{H}_3$			
	265-330	291 (+)	-2H ₂ O	5.00	4.98	
$[Zn_2(H_2O)_4-\mu-{Ni(NH_4Oedph)_2(H_2O)_2}]\cdot 2H_2O$ (III)	72–93	80 (-)	$-2H_2O$	4.50	4.66	
	93–196	121 (-)	$-6H_{2}O$	18.50	18.37	
			$-2N\tilde{H}_{3}$			
	262-350	295 (+)	-2H ₂ O	4.54	4.66	
$Mg_2(NH_4)_2[Zn(Oedph)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$ (IV)	60-115	80 (-)	$-2H_{2}O$	5.75	5.76	
	115-205	150 (-)	$-2H_{2}O$	11.25	11.20	
			$-2N\tilde{H}_{3}$			
$Ca_2(NH_4)_2[Zn(Oedph)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O(V)$	50-115	80 (-)	–2H ₂ O	5.50	5.48	
	115-200	150 (-)	$-2H_{2}O$	10.70	10.65	
			$-2N\dot{H}_{3}$			

* (-) — Ендотермічний, (+) — екзотермічний процес.

можна описати рівнянням:

 $2(NH_4)_3HOedph + M^I(CH_3COO)_2 +$ + $2M(CH_3COO)_2 + nH_2O =$ = $M^IM_2(NH_4Oedph)_2 \cdot nH_2O + 4CH_3COONH_4 +$ + $2CH_3COOH.$ Комплекси I—V містять воду. Гідратний вміст розраховано за результатами обробки термогравіметричних кривих (табл. 1).

Отримані величини магнітних моментів $\mu_{e\varphi}$ комплексів І—III (табл. 1) вказують на реалізацію для нікелю в них октаедричних поліедрів [8]. Це підтверджує і аналіз спектрів дифузного відбиття І—III, в яких спостерігаються по дві смуги (см⁻¹): І — 12900 та 23810, II — 13010 та 23820, III —



Рис. 1. ІЧ-спектри комплексів І, ІІІ та IV.

12470 та 23810, що відповідають переходам ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F)$ та ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}(P)$ [9]. Термічний розклад І—III (табл. 2) починає-

Тёрмічний розклад І—III (табл. 2) починається з низькотемпературного ендотермічного ефекту, при якому відокремлюється кристалізаційна вода. Потім в широкому інтервалі температур (90—200 °C) відбувається видалення молекул координованої води та аміаку. Великий температурний інтервал останнього процесу пояснюється особливим способом упаковки молекул води за рахунок утворення сильних внутрішньо- и міжмолекулярних водневих зв'язків, що є характерним для різних комплексонатів металів [10]. Особливістю термічного розкладу сполук І—III є екзотермічний процес [11]:

$$CH_3 \longrightarrow C < P_{\dots} \xrightarrow{P_{\dots}} CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_2 \xrightarrow{P_{\dots}} CH$$



в інтервалі температур 260—350 °С, в результаті якого відбувається видалення двох молекул води (по одній від кожного ліганду), що узгоджується з втратою маси.

Високотемпературні екзоефекти без втрати маси, що спостерігаються на термограмах І—ІІІ після 350 °С, свідчать про протікання енергетично вигідного процесу — розриву зв'язків ліганду з комплексоутворювачами та перебудові молекул. Подальший розпад органічної частини молекул комплексонатів супроводжується горінням.

На відміну від І—ІІІ терморозпад сполук IV, V (табл. 2) в інтервалі температур 50—200 °С відбувається ступінчасто — спочатку видаляється кристалізаційна вода, а потім — молекули координованої води та аміаку (по дві). При нагріванні зразків цих комплексів до 200 °С відбувається їх вспучення, тому подальший запис термогравіграм стає неможливим.

В результаті аналізу ІЧ-спектрів комплексів була отримана інформація про спосіб координації ліганду і будову молекул синтезованих сполук. У відповідності з літературними даними ІЧ-спектр кристалічної (NH₄)₃HOedph характеризується наявністю таких найважливіших смуг поглинання: v(P=O) - 1205, $v_{as}(PO_2) - 1070$, $v_s(PO_2) - 1150$, $v(NH_4^+) - 1425$, v(NH) - 3200; v(OH) - 3540, $v_{as}(PO_3) - 1100$ і $v_s(PO_3) - 980$ см⁻¹ [12]. Такий набір свідчить про присутність в аніоні солі двох типів депротонованих фосфонових груп PO₃H⁻ та PO₃. На підставі встановленого складу сполук І—V можна зробити висновок, що їх молекули містять тільки повністю депротоновані фосфонові групи. Так, в ІЧ-спектрах всіх комплексів (на рис. 1



Рис. 2. Схеми будови комплексів І—III (а) та IV—V (б).

ISSN 0041-6045. УКР. ХИМ. ЖУРН. 2007. Т. 73, № 5

для прикладу наведені спектри комплексів I, III, IV) присутні тільки смуги поглинання $v_{as}(PO_3)$ — 1118–1110 см⁻¹ та $v_s(PO_3)$ — 1050–993 см⁻¹.

Таким чином, в комплексах I—V реалізуються однакові зв'язки Ni (Zn) з атомами оксигенів фосфонових груп ліганду, що підтверджується і появою в їх спектрах смуг валентних коливань зв'язків метал—О_{фосф} (в області 560—480 см⁻¹).

Про наявність у молекулах всіх комплексів координованої та кристалізаційної води свідчать смуги в ІЧ-спектрах валентних $v(H_2O)$ в області 3400 см⁻¹ та деформаційних коливань $\delta(HOH) = 1647$ —1637 см⁻¹ [13]. В спектрах комплексів І—V присутні також смуги $v(NH_4^+)$ і v(NH).

На основі сукупності даних хімічного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії, магнетохімії, спектроскопії дифузного відбиття встановлено, що в комплексах І—ІІІ доповнення координаційного числа нікелю до 6 відбувається за рахунок двох молекул води. Склад та ступінчастий характер терморозпаду сполук І—ІІІ свідчить про те, що дані комплекси є триядерними, в них аніон оксіетилідендифосфонатонікелату — місток, який зв'язує два гідратованих йони іншого металу (рис. 2, *a*). Схема будови комплексів надана без урахування водневих зв'язків.

Схожість ІЧ-спектрів сполук І—V дозво-ляє зробити висновок, що в IV, V реалізується подібний до І— III комплексний аніон цинку. Однак висока розчинність сполук IV, V, гідратний склад, а також термічна поведінка, відмінні від І—III, вказують на їх різну структуру. По всій вірогідності, комплекси IV, V можна розглядати як солі відповідних металів (рис. 2, б).

Запропоновані схеми добре узгоджуються з літературними даними щодо будови одноріднометальних комплексів нікелю та цинку з H_4 Oedph [1, 2].

РЕЗЮМЕ. Впервые путем постадийного синтеза с использованием в качестве исходных реагентов триаммонийной соли оксиэтилидендифосфоновой кислоты $(NH_4)_3$ -HOedph и ацетатов металлов получены гомометаллические, а потом на их основе — гетерометаллические комплексы состава $[M_2(H_2O)_4-\mu-{Ni(NH_4Oedph)_2(H_2O)_2}]$.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

 $2H_2O$ (M = Mg (I), Ca (II), Zn (III)), M₂(NH₄)₂[Zn(Oedph)₂-(H₂O)₂]·2H₂O (M = Mg (IV), Ca (V)). Соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов исследования (элементный и рентгенофазный анализы, измерения магнитной восприимчивости, термогравиметрия, ИК-спектроскопия и спектроскопия диффузного отражения). Предложены схемы их строения.

SUMMARY. In this work for the first time by the step synthesis method using as initial reagents oxyethylidenediphosphonic acid triammonium salt $(NH_4)_3HOedph$ and metal acetates the homometallic and then on their base the heterometallic complexes of the composition $[M_2(H_2O)_4 - {Ni(NH_4Oedph)_2(H_2O)_2}]\cdot 2H_2O$ (M = Mg (I), Ca (II), Zn (III)), $M_2(NH_4)_2[Zn(Oedph)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$ (M = Mg (IV), Ca (V)) have been obtained. The compounds have been characterized by physico-chemical methods of investigation (element and X-ray phase analysis, magnetic susceptibility measurements, thermogravimetry, IR and diffuse reflection spectroscopy). Their structure schemes have been proposed.

- 1. Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -2000. -45, № 11. -С. 1816—1822.
- 2. Сергиенко В.С. // Кристаллография. -2001. -46, № 2. -С. 236—246.
- 3. Костромина Н.А., Крятова О.П., Малетин Ю.А. // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 12. -С. 67—75.
- Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Александров Г.Г., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -2004.
 -49, № 6. -С. 928—937.
- Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С., Чураков А.В. // Там же. -2005. -50, № 6. -С. 572—575.
- 6. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
- 7. Кармин В.А. Магнетохимия. -М.: Мир, 1989.
- 8. *Нейдинг Л.* Магнетохимия комплексных соединений переходных металлов. -М.: Мир, 1970.
- 9. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987.
- Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
- 11. *Афонин Е.Г., Печурова Н.И. //* Журн. общ. химии. -1987. -**57**, № 3. -С. 538—544.
- 12. Бихман Б.И., Уринович Е.М., Киреева А.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. -1976. -21, № 7. -С. 1867—1870.
- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.

Надійшла 06.03.2006