

містять два циклопентадієнільні кільця, розташованих під певним кутом одне до одного та два алкоголятних ліганди, які мають будову біцикло[2.2.1]гептану.

Автори вважають своїм обов'язком висловити вдячність пану Ф. Бразі (м. Падуя, Італія) за зйомку спектрів на ЯМР-спектрометрі "Bruker AC-200" та INTAS за підтримку цієї роботи.

РЕЗЮМЕ. Проведено ^1H і ^{13}C ЯМР-спектроскопічне дослідження ряду біс-циклопентадієнільних комплексів Zr і Hf з алкоголятними лігандами, існуючими структурою біцикло[2.2.1]гептана. Отнесення резонансних сигналів проводили з прив'язкою даних гомоядерної ^1H - ^1H COSY, гетероядерної ^1H - ^{13}C НМРС кореляційної спектроскопії і кореляційної спектроскопії ядерного ефекта Оверхаузера NOESY. Підтверджені утворення металлоценових комплексів з біцикліческими лігандами і стронієві їх молекул. Проаналізовано вплив комплексотворення на екранування протонів і ядер вуглецю біцикліческих структур.

SUMMARY. A series of bis-cyclopentadienyl Zr and Hf complexes with alcoholato-ligands containing bicyclo[2.2.1]heptane moiety were studied by ^1H and ^{13}C NMR-spectroscopy. Assignment of the resonance signals was performed in combination with data obtained by 2D correlation spectroscopies: ^1H - ^1H COSY, NOESY, and ^1H - ^{13}C HMQC. Formation and molecular structure

of metallocene complexes with bicyclic ligands were confirmed. An influence of complexation upon proton and carbon nuclei shielding in the bicyclic frameworks was analysed.

1. Графов А. В. // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 10. -С. 97—102.
2. Grafov A. V., Mazurenko E. A., Battiston G. A. et al. // Appl. Organomet. Chem. -1995. -9. -P. 259—266.
3. Grafov A. V., Koval L. I., Traldi P. et al. // Rapid Commun. Mass-Spectrom. -1996. -10. -P. 1758—1760.
4. Ave V. P., Bartholdi E., Ernest R. R. // J. Chem. Phys. -1976. -64. -P. 2229—2246.
5. Nagayama K., Kumar A., Wuthrich K., Ernest R. R. // J. Magn. Res. -1980. -40. -P. 321—334.
6. Sanders J. K. M., Hunter B. K. Modern NMR spectroscopy, 2nd Edn. -Oxford, New York, Toronto: Oxford university press, 1993.
7. Kessler H., Gehrke M., Griesinger C. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1988. -27, № 4. -P. 490—536.
8. Goodisman J., Matters R. S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. -1972. -№ 3. -P. 127—131.
9. Paasivirta J. // Suom. Kem. B. -1973. -46, № 7-8. -P. 162—165.
10. Duddeck H., Blagoev B., Berova N. D., Vassilev V. // Org. Magn. Resonance. -1983. -21, № 2. -P. 122—124.
11. Grutzner J. B., Jautelat M., Dence J. B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1970. -92. -P. 7107—7120.
12. Pearson G. A. // J. Magn. Res. -1985. -64, № 3. -P. 487—500.
13. Briggs J., Hart F. A., Moss G. P., Randall E. W. // Chem. Commun. -1971, № 7. -P. 364—365.
14. Графов А. В. // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 2. -С. 79—84.
15. Графов А. В. // Там же. -1998. -64, № 5. -С. 3—8.
16. Графов А. В., Брага Ф., Коваль Л. И. и др. // Там же. -1998. -64, № 7. -С. 3—10.

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

Надійшла 01.06.2000

УДК 541.49+546.27+546.442

Н. А. Костромина, О. В. Левчук, В. В. Трачевский

ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И БОРОМ

Методами ЯМР (^{11}B , ^{31}P) і рН-потенціометрії вивчено комплексотворення в системах M^{2+} —ОЭДФ (1:2) і M^{2+} — $\text{B}(\text{OH})_3$ —ОЭДФ (1:1:2), де M^{2+} — Ca^{2+} і Sr^{2+} , ОЭДФ — оксиетилендифосфоновая кислота. Установлено наявність гетероядерного комплексотворення в широких межах рН, дані передположителний склад комплексів в залежності від рН розчину.

Гетероядерные комплексы кальция и стронция с бором и оксикарбоновыми кислотами исследовали в работах [1–4]. Установлено наличие синергетического эффекта при образовании такого рода комплексов, причем в наибольшей мере этот эффект проявляется в системе с кальцием.

Целью настоящей работы было исследование комплексотворения кальция и стронция с оксиэтилендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, H_3L) и бором. Предполагалось, что наличие в ОЭДФ более объемных функциональ-

ных групп, чем в карбоновых кислотах, может привести к увеличению синергетического эффекта в гетероядерных комплексах с ионом большего радиуса (Sr^{2+}).

Ранее установлено, что бор образует с ОЭДФ комплексные анионы, которые реагируют с d-металлами, образуя в зависимости от соотношения компонентов, концентраций и рН, гетероядерные комплексы различного состава, отличающиеся способом координации лигандов [5–8]. Так как образование гетероядерных комплексов может происходить с выделением и без выделения

© Н. А. Костромина, О. В. Левчук, В. В. Трачевский, 2000

протонов, для исследования комплексообразования использовали сочетание методов ЯМР ^{11}B и ^{31}P и рН-потенциометрии.

Спектры ЯМР ^{11}B и ^{31}P снимали на спектрометре "Bruker СХР-200" на частотах 64.21 и 81 МГц соответственно. В качестве внешних стандартов использовали водные растворы $\text{V}(\text{OH})_3$ и H_3PO_4 (85 %). Измерение рН производили с помощью рН-метра "Radelkis ОР-211/1", точность измерения ± 0.05 .

В качестве исходных веществ использовали $\text{V}(\text{OH})_3$ (х.ч.), ОЭДФ (ч.), соли $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.), перекристаллизованные из водных или этанольных растворов, и концентрированный раствор КОН, свободный от карбоната.

Для снятия спектров ЯМР готовили серии растворов при соотношениях $\text{M}^{2+}:\text{ОЭДФ} = 1:2$ и $\text{M}^{2+}:\text{V}(\text{OH})_3:\text{ОЭДФ} = 1:1:2$ с добавлением от 0 до 5 экв. КОН на моль ОЭДФ(л) ($\text{C}_{\text{ОЭДФ}} = 0.2$ моль/л). Через несколько часов после приготовления из растворов выпадали осадки. Измеряли рН растворов сразу после приготовления и через сутки (рис. 1). Как видно, рН растворов после выпадения осадков увеличивается. Характер кривых рН-титрования при этом не изменяется: наблюдаются скачки рН при добавлении примерно 2 и 3 экв. КОН. В области рН 5 кривые для систем $\text{M}^{2+}-\text{ОЭДФ}$ и $\text{M}^{2+}-\text{V}(\text{OH})_3-\text{ОЭДФ}$ совпадают, что можно объяснить отсутствием гетероядерного комплексообразования или образованием гетероядерных комплексов без выделения протонов.

Одновременно проводилась съемка спектров ЯМР (^{11}B и ^{31}P) равновесных растворов, а выпав-

шие из кислых растворов систем $\text{Ca}^{2+}-\text{ОЭДФ}$ и $\text{Ca}^{2+}-\text{V}(\text{OH})_3-\text{ОЭДФ}$ осадки отделяли, промывали водой и высушивали при 100°C . Элементный анализ указал на образование комплексов состава $\text{CaH}_3\text{L}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{L})_2\text{V}(\text{OH})$ соответственно.

В спектрах ^{11}B систем $\text{M}^{2+}-\text{V}(\text{OH})_3-\text{ОЭДФ}$ наблюдается интенсивный усредненный сигнал А, величина δ для которого в области рН 1.5–12 изменяется от 0 до -17 м.д. (рис. 2, а). Кроме этого сигнала в спектрах при рН 4.3–7.64 обнаружены сигналы В и С с величинами химсдвигов -18.5 и -22.23 м.д., обусловленные существованием нелабильных комплексов. Сигналы нелабильных комплексов с близкими значениями δ наблюдались ранее в системе $\text{V}(\text{OH})_3-\text{ОЭДФ}$ (1:2) и были отнесены к комплексам $\text{V}(\text{H}_n\text{L})_2^{x-}$, в которых бор связан с каждой молекулой ОЭДФ через два атома кислорода двух фосфоновых ($\delta = -22.05$ м.д.) или фосфоновой и спиртовой групп ($\delta = -18.25$ м.д.) [5]. Первому комплексу в спектре ^{31}P соответствовал сигнал с постоянным значением $\delta = 14.7$ м.д. В спектрах ^{31}P растворов систем $\text{M}^{2+}-\text{V}(\text{OH})_3-\text{ОЭДФ}$ этот сигнал не наблюдается. В пределах рН 2.8–9 обнаружен только один усредненный сигнал, смещение положения которого от 19.15 до 18.97 м.д. происходило в области значений рН 6.3–6.5.

На рис. 2 приведены смещения сигналов ^{11}B (А) и ^{31}P в указанных выше системах, а также в растворах ОЭДФ (рис. 2, б), $\text{V}(\text{OH})_3$ (рис. 2, а) и систем $\text{V}(\text{OH})_3:\text{ОЭДФ} = 1:2$ [5].

Кривые $\delta^{11}\text{B}-\text{pH}$ и $\delta^{31}\text{P}-\text{pH}$ для систем $\text{M}^{2+}:\text{V}(\text{OH})_3:\text{ОЭДФ} = 1:1:2$ не совпадают с ана-

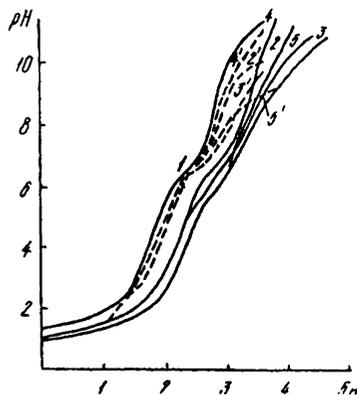
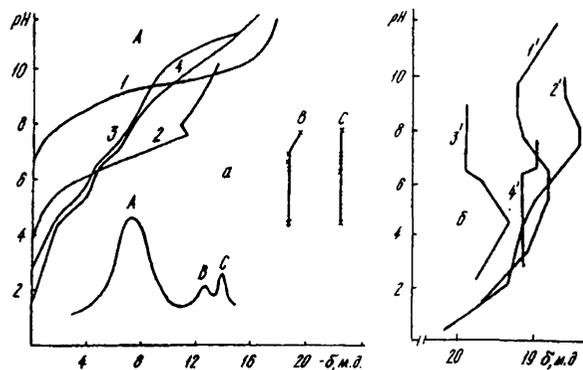


Рис. 1. Кривые рН-метрического титрования: 1 — H_5L ; 2 — $\text{Ca}^{2+}:\text{H}_5\text{L} = 1:2$; 3 — $\text{Ca}^{2+}:\text{V}(\text{OH})_3:\text{H}_5\text{L} = 1:1:2$; 4 — $\text{Sr}^{2+}:\text{H}_5\text{L} = 1:2$; 5 — $\text{Sr}^{2+}:\text{V}(\text{OH})_3:\text{H}_5\text{L} = 1:1:2$ (сразу после приготовления); 2'–5' — те же системы через сутки. Здесь и на рис. 2, б $\text{C}_{\text{ОЭДФ}} = 0.2$ моль/л.

Рис. 2. Кривые $\delta^{11}\text{B}-\text{pH}$: 1 — $\text{V}(\text{OH})_3$; 2 — $\text{V}(\text{OH})_3:\text{H}_5\text{L} = 1:2$; 3 — $\text{Ca}^{2+}:\text{V}(\text{OH})_3:\text{H}_5\text{L} = 1:1:2$; 4 — $\text{Sr}^{2+}:\text{V}(\text{OH})_3:\text{H}_5\text{L} = 1:1:2$ ($\text{C}_{\text{V}(\text{OH})_3} = 0.1$ моль/л) (а); $\delta^{31}\text{P}-\text{pH}$: 1' — H_5L ; 2' — $\text{V}(\text{OH})_3:\text{H}_5\text{L} = 1:2$; 3' — $\text{Ca}^{2+}(\text{Sr}^{2+}):\text{H}_5\text{L} = 1:2$; 4' — $\text{Ca}^{2+}(\text{Sr}^{2+}):\text{V}(\text{OH})_3:\text{H}_5\text{L} = 1:1:2$ (б).



логичными кривыми для исходных компонентов и системы $V(OH)_3$:ОЭДФ, что обусловлено образованием лабильных гетероядерных комплексов в области рН 1.5—12 (рис. 2). На образование лабильных гетероядерных комплексов из нелабильных соединений $V(H_nL)_2^{x-}$ указывает отсутствие сигнала ^{31}P при 14.7 м. д. и уменьшение относительной интегральной интенсивности сигналов нелабильных комплексов в тройной системе.

Для определения состава образующихся комплексов использовано сопоставление зависимостей n —рН, $\delta^{11}B$ —рН и $\delta^{31}P$ —рН (рис. 1, 2) в двойных и тройных системах, а также литературные сведения о комплексообразовании Ca^{2+} и Sr^{2+} в системах M^{2+} —ОЭДФ [9, 10].

Согласно литературным данным, при $C_{OЭДФ} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и рН 3 образуется комплекс MH_3L^0 , при рН 5—8 — комплексы MH_2L^- и MHL^{2-} . Образованию комплекса MH_3L^0 соответствует скачок рН при добавлении 2 экв. КОН, комплексу MHL^{2-} — скачок при 4 экв. КОН. При $C_{OЭДФ} = 0.2$ моль/л второй скачок наблюдается при добавлении 3 экв. КОН (рис. 1). Уменьшение числа эквивалентов КОН, добавление которых требуется для образования комплекса при более высокой концентрации можно объяснить образованием сразу после приготовления растворов комплексов $M(H_2L)^-$ и $M(H_2L)_2^{4-}$. При стоянии из растворов выпадают осадки, что обусловлено полимеризацией и сдвигом равновесия в сторону образования комплексов эквимольного состава. Подтверждением этому служат данные элементного анализа, показавшие, что простейший состав выпавшего осадка соответствует формуле $CaH_3L \cdot 2H_2O$. Рентгеноструктурные данные указывают, что в нем 3 атома кальция связаны с 3 молекулами ОЭДФ [11]. В растворе остается комплекс состава 1:2 и свободная ОЭДФ, за счет чего кривые титрования для систем M^{2+} — $V(OH)_3$ —ОЭДФ приближаются к кривой титрования ОЭДФ (рис. 1).

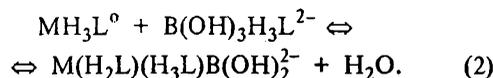
В спектрах ^{31}P образования комплексов кальция и стронция в системах M^{2+} —ОЭДФ приводит к сдвигу сигналов ^{31}P в слабое поле по отношению к ОЭДФ (рис. 3). На кривой $\delta^{31}P$ —рН наблюдаются 3 перегиба, соответствующих образованию 3 комплексов, что согласуется с рН-потенциометрическими данными.

Сопоставление кривых $\delta^{31}P$ —рН для систем M^{2+} —ОЭДФ, $V(OH)_3$ —ОЭДФ и M^{2+} — $V(OH)_3$ —

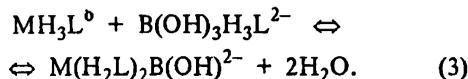
ОЭДФ показывает, что в тройной системе образуются гетероядерные комплексы, величина $\delta^{31}P$ для которых промежуточная между соответствующими величинами для двойных систем при рН 6—8. При рН 3 положение сигналов в тройной системе приближается к таковому в системе $V(OH)_3$ —ОЭДФ.

На кривой $\Delta^{11}B$ —рН имеется 3 перегиба, которые могут соответствовать образованию 3 гетероядерных комплексов в области рН: I — 3—4.5; II — 6.5—9 (Sr), 9.75 (Ca); III — 9—10.

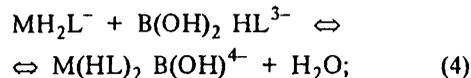
Наличие гетероядерного комплексообразования при δ 3—4.5 м. д. подтверждается понижением рН, при которых происходит сдвиг сигналов ^{11}B в сильное поле по сравнению с системой $V(OH)_3$ —ОЭДФ = 1:2 (рис. 2). В этой области рН матрицей, на которой формируется гетероядерный комплекс, может быть комплекс щелочно-земельного металла с ОЭДФ— MH_3L^0 . Поскольку основными формами бора в этих условиях являются $V(OH)_3$ и $V(OH)_3H_3L^{2-}$ [7], реакции образования гетероядерных комплексов без выделения водородных ионов можно представить уравнениями:

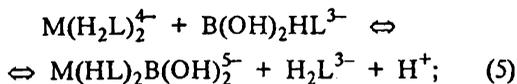


При рН 5—6.5 величина δ сохраняется примерно постоянной (–4.6 м. д.). Образование комплекса $CaH_2LV(OH)_2$ подтверждается элементным анализом выпавшего осадка. Величина химсдвига в растворе –4.6 м. д. указывает на образование смеси комплексов с тригональным и тетраэдрическим бором по реакциям (2) и (3):



При рН 6.5—9 в системах M^{2+} — $V(OH)_3$ —ОЭДФ происходит частичное или полное растворение осадка, что можно объяснить переходом комплекса эквимольного состава в комплекс с двумя лигандами. Исходя из доминирующих форм комплексов металла (MH_2L^- и $M(H_2L)_2^{4-}$) и бора ($V(OH)_2HL^{3-}$), образование гетероядерных комплексов можно представить реакциями (4, 5):





Возможно также образование комплекса $\text{M}(\text{H}_2\text{L})_2\text{V}(\text{OH})_2^{3-}$ по реакции (6). Наличие реакций (5), (6) при $\text{pH} > 6.5$ подтверждается понижением pH в тройных системах по сравнению с соответствующими системами M^{2+} —ОЭДФ (рис. 1).

В области $\text{pH} 7$ — 9 кривая $\delta^{11}\text{B}$ — pH тройной системы расположена между кривыми для $\text{V}(\text{OH})_3$ и двойной системы $\text{V}(\text{OH})_3$: ОЭДФ = 1:2 и меняется симбатно кривой для последней. Положения сигналов сдвинуты в сторону слабого поля по отношению к сигналам в двойной системе (рис. 2), что можно объяснить дезэкранированием в результате присоединения двузарядного иона металла к комплексу бора.

При $\text{pH} 3$ — 8 кривые $\delta^{11}\text{B}$ — pH и $\delta^{31}\text{P}$ для тройных систем с Ca^{2+} и Sr^{2+} отличаются незначительно, что указывает на одинаковый состав и примерно равную устойчивость гетероядерных комплексов с Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Значительное понижение pH при образовании гетероядерных комплексов происходит при $\text{pH} \geq 8$. Из данных pH -потенциометрического титрования (рис. 1) следует, что при образовании гетероядерных комплексов уменьшение pH в системе со стронцием значительно больше, чем с кальцием. Вывод об увеличении синергетического эффекта при образовании комплексов стронция (по сравнению с кальцием) можно также сделать по спектрам ^{11}B : кривая $\delta^{11}\text{B}$ — pH в системе со стронцием расположена при более низком pH , чем в системе с кальцием.

При $\text{pH} > 8$ образование комплексов с понижением pH можно представить реакциями:



В комплексе $\text{MLV}(\text{OH})_3^{2-}$ бор связан с ОЭДФ через атом кислорода спиртовой группы. Линей-

ное смещение сигнала А в сильное поле можно объяснить постепенным разложением комплекса $\text{MLV}(\text{OH})_3^{2-}$ с образованием $\text{V}(\text{OH})_4^-$, сигнал которого усредняется с сигналом гетероядерного комплекса.

Наличие в этой области гетероядерных комплексов следует из того, что в системе M^{2+} — $\text{V}(\text{OH})_3$ —ОЭДФ величина химсдвига, соответствующая $\delta \text{V}(\text{OH})_4^-$, достигается при более высоком pH , чем в системе $\text{V}(\text{OH})_3$ — KOH . При этом устойчивость гетероядерных комплексов Ca^{2+} и Sr^{2+} становится равной ($\text{pH} 3$ — 8), или комплексы стронция более устойчивы, чем комплексы кальция ($\text{pH} > 8$) (рис. 2).

РЕЗЮМЕ. Методами ЯМР та рН-потенціометрії вивчено комплексотворення в системах M^{2+} —ОЕДФ (1:2) та M^{2+} — $\text{V}(\text{OH})_3$ —ОЕДФ (1:1:2), де M^{2+} — Ca^{2+} , Sr^{2+} , ОЕДФ — оксетилідендифосфоновая кислота. Встановлено наявність гетероядерного комплексотворення в широких межах рН, дано приблизний склад комплексів залежно від рН розчину.

SUMMARY. By means of a NMR (^{11}B , ^{31}P) and a potentiometric titration methods the complex formation in M^{2+} —OEDP (1:2) and M^{2+} — $\text{V}(\text{OH})_3$ —OEDP(1:1:2) systems where M^{2+} is Ca^{2+} or Sr^{2+} , OEDP is oxyethylidenediphosphonic acid has been studied. Composition and ranges of existence of complexes, that are formed in aqueous solutions depending on pH have been established.

1. Шеварц Е. М. Взаимодействие борной кислоты со спиртами и оксикислотами. -Рига: Зинатне, 1990.
2. Duin M., Peters J. A., Kieboom A. P. G., Bekkum H. // J. Chem. Perkin Trans. II. -1987. -P. 473-478.
3. Duin M., Peters J. A., Kieboom A. P. G., Bekkum H. // J. Chem. Dalton Trans. -1987. -P. 2051-2056.
4. Pizer R., Ricatto P. J. // Inorg. Chem. -1994. -33, № 22. -P. 4985-4990.
5. Костромина Н. А., Третьякова И. Н., Новикова Л. Б., Трачевский В. В. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 9. -С. 899-903.
6. Костромина Н. А., Третьякова И. Н., Трачевский В. В., Романова И. В. // Там же. -1993. -59, № 5. -С. 504-509.
7. Костромина Н. А., Третьякова И. Н., Крятова О. П., Трачевский В. В. // Там же. -1997. -63, № 8. -С. 75-79.
8. Костромина Н. А., Третьякова И. Н., Новикова Л. Б., Трачевский В. В. // Там же. -1991. -57, № 3. -С. 227-232.
9. Rizkalla E. N., Zaki M. T. M., Ismail M. I. // Talanta. -1980. -27, № 1. -P. 715-719.
10. Wada H., Fernando Q. // Anal. Chem. -1972. -44, № 9. -P. 1640-1643.
11. Uchman V. A. // J. Phys. Chem. -1972. -76, № 9. -P. 1304-1310.