

Рис. 2. УФ-спектр зразка складу, % мол.: LiF(56)—NaF(36)—GdF<sub>3</sub>(7)—YbF<sub>2</sub>(1).

не фіксується рентгенофазовим аналізом. Це пов'язано із аморфним станом YbF<sub>2</sub> або знаходженням його у малій кількості в зразках.

**РЕЗЮМЕ.** Рентгенофазовим методом (РФА), ІК- і УФ-спектроскопією досліджено поведінку дифторида іттербія (тулія) в евтектичному расплаве фторидов литія і натрія в присутствіи примісесей трифторида гадолінія ілі іттрія. РФА показав наліччє в расплаве іттербія (тулія) в трєхвалєнтном состоїанні в вїде соєдїненїї тїпа MLnF<sub>4</sub> (Ln — Yb, Tm, M — Li, Na). В ІК-спєктрах наблїдаютьє полосы поглїщення, характернє для зв'язї Yb—F в YbF<sub>3</sub>. УФ-спєктры плавлєных образцїв указывають на прїсутствє в нїх іттербія

Інститут загальної та неорганїчної хїмїї  
їм. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надїйшла 14.12.2010

УДК 544.353.3:547.97

**В.И. Ларин, С.А. Шаповалов**

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ АНИОНОВ С КАТИОНОМ ПИНАЦИАНОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Установлена возможность образования ассоциатов между ферроцианидными металлокомплексными анионами [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и катионным полиметиновым красителем пинацианолом в водном растворе. Определены энергетические характеристики ассоциатов, рассмотрено влияние на ассоциаты ионных ПАВ.

© В.И. Ларин, С.А. Шаповалов, 2011

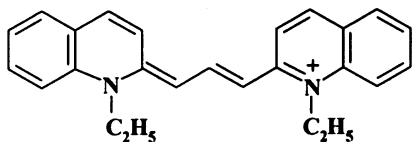
в различных степенях окисления (+3, +2). В образцах с иттрием обнаружена фаза Na(Y<sub>0.57</sub>Yb<sub>0.43</sub>)F<sub>4</sub>, которая идентична Na(Y<sub>0.57</sub>Yb<sub>0.39</sub>Er<sub>0.04</sub>)F<sub>4</sub>.

**SUMMARY.** X-ray diffraction method (XRD), infrared and ultraviolet spectroscopy to investigate the behavior of ytterbium (thulium) difluoride in the eutectic melt of lithium and sodium fluoride in the presence of impurities or yttrium gadolinium trifluoride. XRD showed the presence of a melt of ytterbium (thulium) in the trivalent state in the form of compounds such as MLnF<sub>4</sub> (Ln — Yb, Tm, M — Li, Na). In the IR spectra absorption bands characteristic of the Yb—F due to YbF<sub>3</sub>. The UV spectra of processed samples indicate the presence in them of ytterbium in various oxidation states (+3, +2). In samples with yttrium detected phase Na(Y<sub>0.57</sub>Yb<sub>0.43</sub>)F<sub>4</sub>, which is identical to the Na(Y<sub>0.57</sub>Yb<sub>0.39</sub>Er<sub>0.04</sub>)F<sub>4</sub>.

1. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. -1999. -**44**, № 11. -С. 1792—1818.
2. Файдюк Н.В, Іванєнко О.П., Компанїченко Н.М. та їн. // Укр. хїм. журн. -2008. -**74**, № 3. -С. 8—10.
3. Bruce Phebus, Boris Getman, Shane Kiley et al. // Solid State Ionics. -2005. -**176**. -P. 2631—2638.
4. Jan Lutzow Holm // Acta Chem. Scandinavica. -1965. -**19**. -P. 638—644.
5. Іванєнко А.П., Компанїченко Н.М., Омєльчук А.А. и др. // Журн. неорган. химии. -2010. -**55**, № 6. -С. 902—908.
6. Kompanichenko N.M., Omel'chuk A.O., Ivanenko O.P., Zinchenko V.F. // J. Fluorine Chem. -2010. -**131**. -P. 282—287.
7. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards // Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
8. Greis Von O. // Z. anorg. all. Chem. -1977. -**430**. -S. 175—198.
9. Greis Von O., Darstellung T. // Ibid. -1977. -**434**. -S. 89—94.

**ВВЕДЕНИЕ.** В настоящее время актуально исследование свойств ряда “стандартных” ионов в связи с изучением процессов гетероассоциации [1—3], агрегации [4] и интеркаляции [5, 6] сложных по строению многоатомных частиц, в том числе красителей. Известен ряд работ о разнородной ассоциации неокрашенных органических ионов (тетрафенилборат (ТФБ<sup>-</sup>), тетрафениларсоний-ион (ТФА<sup>+</sup>)) с ионами красителей разных классов [2, 7—9] в водных растворах. Обращает на себя внимание тот факт, что накопление экспериментальных данных о равновесных характеристиках ассоциатов способствует не только развитию теории межмолекулярных взаимодействий, но и прогнозированию термодинамических и спектральных свойств образующихся в растворе соединений [10]. По этой причине представляет интерес взаимодействие красителей с металлокомплексными ионами. В ряду “стандартных” ионов своими характеристиками отличаются ферроцианидные анионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $\text{An}^{i-}$ ), изучающиеся как электрохимические редокс-системы и используемые для косвенного определения термодинамических характеристик сольватации индивидуальных ионов или разделения на составляющие (кулоновские, ван-дер-ваальсовы и т.д.) сложных меж-ионных взаимодействий [11, 12]. Сходство геометрического строения (правильный октаэдр) и химического состава позволяет объяснить различия в термодинамических характеристиках этих ионов различным проявлением электростатических (кулоновских) взаимодействий.

В ряду катионных красителей удачным сочетанием спектральных и протолитических характеристик обладает цианиновый краситель пинацианол (ПНЦ). Ранее [7, 13—15] установлена возможность взаимодействия катиона ( $\text{St}^+$ ) ПНЦ



(1-этил-2-[3-(1-этил-1Н-хинолин-2-илиден)-пропен-ил]-хинолиния) с рядом органических анионов, результатом которого является образование ионных ассоциатов различного стехиометрического состава.

Задачей данного исследования являлось установление условий (диапазоны и соотношение начальных концентраций компонентов), при кото-

рых катион-анионные взаимодействия приводят к образованию ассоциатов, а также рассмотрение энергетики ассоциатов и влияние на них ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Использовали ПНЦ торговой марки Sigma (содержание основного вещества не менее 99 %). Квалификация солей  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — х.ч.; их дополнительную очистку не проводили. Кислотность среды создавали фосфатным и боратным буферными растворами, добавками  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$ . Компоненты буферных растворов не оказывали заметного влияния на изучаемые взаимодействия. Исходные препараты солей и ПНЦ считали полностью диссоциированными в водном растворе при всех используемых концентрациях. Значения pH контролировали с помощью стеклянного электрода. Спектры поглощения измеряли при комнатной температуре непосредственно после приготовления фотометрируемых растворов на спектрофотометрах Hitachi-U3210, СФ46. Погрешность измеряемых значений длин волн ( $\lambda$ ) в диапазоне 400—690 нм составляла  $\pm 0.5$  нм. Взаимодействие между окрашенным ПНЦ<sup>+</sup> и практически бесцветными  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  исследовалось при кислотности раствора, которая обеспечивала существование соответствующих протолитических форм  $\text{St}^+$  и  $\text{An}^{i-}$  (фосфатный буферный раствор, pH 6.9). Катионное ПАВ — цетилпиридиний бромид (ЦПБ)  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5]\text{Br}$  и анионное — додецилсульфат натрия (ДДСН)  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  — содержали не менее 90 % основного вещества. Влияние ПАВ на ассоциаты изучали в интервалах концентраций ЦПБ  $1 \cdot 10^{-6}$ — $9 \cdot 10^{-4}$  и ДДСН  $1 \cdot 10^{-6}$ — $9 \cdot 10^{-3}$  моль/л, принимая во внимание значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) соответственно  $(6.6\text{—}9.0) \cdot 10^{-4}$  и  $8.1 \cdot 10^{-3}$  моль/л [16].

**Разнородная ассоциация  $\text{St}^+$  с  $\text{An}^{i-}$ .** В интервале pH 4.5—9.5 преобладает форма однозарядного катиона ПНЦ (показатель равновесной константы диссоциации двухзарядного катиона 3.5 [17]). Краситель способен к протонизации в сильнокислых растворах и заметно гидролизует при pH более 10. Процессы протонизации и гидролиза сопровождаются нарушением хромофорной системы и, как следствие, приводят к обесцвечиванию раствора. В связи с этим при исследовании ассоциации  $\text{St}^+$  с  $\text{An}^{i-}$  кислотность водных растворов поддерживали в диапазоне 4.5—9.5 ед. pH, обеспе-

чивающем существование необходимых протолитических форм красителя и ферроцианидных солей.

Характерной особенностью ПНЦ является существенная зависимость светопоглощения от собственной концентрации. При увеличении концентрации ПНЦ от  $3.8 \cdot 10^{-6}$  до  $5.6 \cdot 10^{-5}$  моль/л и более имеет место перераспределение интенсивностей полос: длинноволновая ( $\alpha$ -полоса с  $\lambda_{\max} = 600$  нм ( $16670 \text{ см}^{-1}$ )) снижает свою интенсивность, а соседняя ( $\beta$ -полоса с  $\lambda_{\max} = 550$  нм ( $18180 \text{ см}^{-1}$ )) — увеличивает. Такой ход изменений объясняется превращением мономера в димер (логарифм равновесной константы димеризации ПНЦ равен  $4.79 \pm 0.06$ ; более детально спектральные особенности ПНЦ рассмотрены в работах [14, 15, 18]).

Нами экспериментально установлено, что, по мере добавления возрастающих количеств  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  или  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  к неизменному содержанию пинацианола,  $\alpha$ - и  $\beta$ -полосы катиона уменьшают светопоглощение. При этом возникает новая коротковолновая полоса с  $\lambda_{\max} = 475$  нм ( $21050 \text{ см}^{-1}$ ). В качестве примера на рис. 1 показаны соответствующие спектральные сдвиги (отмечены стрелками) для системы ПНЦ +  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Примечательно, что спектральные изменения начинают проявляться независимо от начальной концентрации красителя. Так, концентрации ПНЦ на рис. 1, а и б различаются в 10 раз (на рис. 1, а доля мономера ПНЦ существенно выше доли димера и интенсивность  $\alpha$ -полосы выше, чем  $\beta$ -полосы, кривая 1; на рис. 1, б содержания мономера и димера сопоставимы и преобладает  $\beta$ -полоса, кривая 1). Изменения оптической плотности ( $A$ ) происходят при сравнительно небольших содержаниях  $\text{An}^{i-}$ , даже меньших, чем  $\text{St}^+$  (на рис. 1, а спектры 2, 3; на рис. 1, б спектры 2–4).

Характер спектральных изменений в системах  $\text{St}^+ + \text{An}^{i-}$ , очевидно, связан с возможностью образования соединений разной стехиометрии. На это указывает, наряду с возникновением в спектрах коротковолновой полосы, также уменьшение  $A$  в длинноволновой области ( $15625\text{—}15270 \text{ см}^{-1}$ , см. рис. 1) и экспериментально установленный факт появления в растворе твердой фазы при более высоких концентрациях противоионов ( $\geq 6.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $\text{St}^+$  и  $\geq (1\text{--}3) \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{An}^{i-}$ ).

Обращает на себя внимание, что наблюдаемые в системах ферроцианидный анион + катион пинацианола спектральные изменения сходны с ранее установленными для систем катион красителя + ТФБ<sup>-</sup> [19], анион красителя + ТФА<sup>+</sup> [7], катион кра-

сителя + анион красителя [1—3, 8, 19, 20, 21]. Подобные изменения интерпретируются как образование между противоионами разнородных ассоциатов.

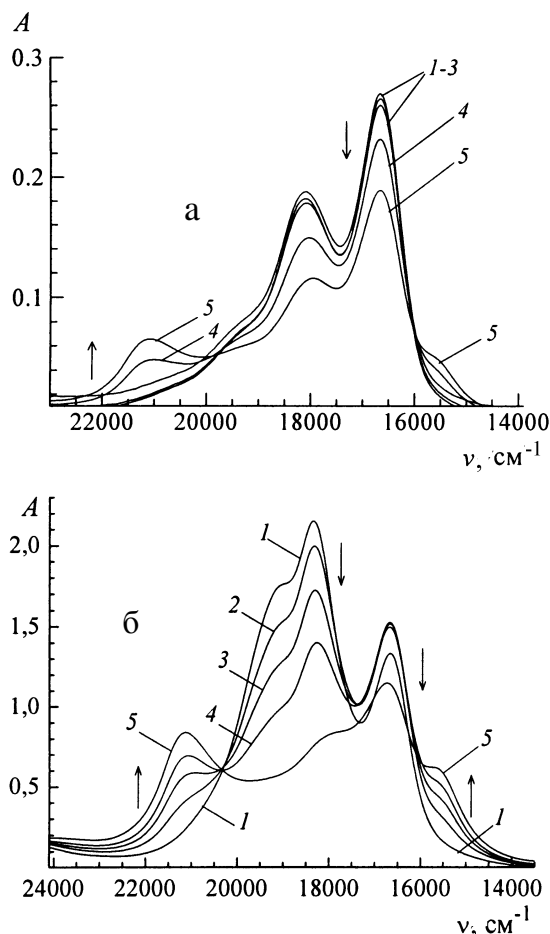


Рис. 1. Спектры поглощения в системе ПНЦ +  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Содержание, моль/л: а — ПНЦ: 1–6 —  $3.8 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : 1 — 0; 2 —  $1.0 \cdot 10^{-6}$ ; 3 —  $2.0 \cdot 10^{-6}$ ; 4 —  $4.0 \cdot 10^{-6}$ ; 5 —  $2.0 \cdot 10^{-5}$ ; б — ПНЦ: 1–5 —  $3.8 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : 1 — 0; 2 —  $2.0 \cdot 10^{-6}$ ; 3 —  $4.0 \cdot 10^{-6}$ ; 4 —  $6.0 \cdot 10^{-6}$ ; 5 —  $4.0 \cdot 10^{-5}$ . рН 6.9. Здесь и на рис. 3 раствор сравнения — вода; длина поглощающего слоя — 1 см;  $A$  — оптическая плотность, отн. ед.;  $\nu$  — волновое число,  $\text{см}^{-1}$ .

*Энергетика, строение ассоциатов и взаимодействие их с ионными ПАВ.* Нами выяснены энергетические состояния ряда ассоциатов  $\text{St}^+ + \text{An}^{i-}$  различного стехиометрического состава. Исходя из значений стандартной энтальпии образования  $\Delta H_f^0$  для ПНЦ<sup>+</sup>,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (908, 1410 и 2182 кДж/моль соответственно), определена разность между алгебраической суммой  $\Sigma \Delta H_f^0 (n\text{St}^+$ ,

Ап<sup>i-</sup>) компонентов ( $\Delta H_{f/сумм}^0$ ) и величиной  $\Delta H_f^0$  ассоциатов (таблица; стандартные условия, вакуум, метод РМ6, пакет МОРАС [22]; в расчетной части работы принимал участие Е. Самойлов). Как следует из представленных данных, значения  $\Delta H_{f/сумм}^0 - \Delta H_f^0$  свидетельствуют о разной энергетической “выгодности” образования соединений типа (Ct<sup>+</sup>)<sub>2</sub>·Ап<sup>i-</sup> и (Ct<sup>+</sup>)<sub>3</sub>·Ап<sup>i-</sup>: более предпочтительно образование таких ассоциатов у аниона [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>.

На рис. 2 в качестве примеров изображено взаимное расположение противоположно заряженных ионов в ассоциатах Ct<sup>+</sup>. Как показывают расчеты, варьирование взаимным расположением противоположно заряженных ионов в системе

**Энергетические характеристики ассоциатов ПНЦ<sup>+</sup>**

Состав ассоциатов	$\Delta H_f^0$	$\Delta H_{f/сумм}^0 - \Delta H_f^0$
	кДж/моль	
3K <sup>+</sup> + [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> + Ct <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>	565	—
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> + 2Ct <sup>+</sup>	2583	643
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> + 3Ct <sup>+</sup>	2350	1784
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> + 2Ct <sup>+</sup>	1816	2182
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> + 3Ct <sup>+</sup>	2531	2375
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> + 4Ct <sup>+</sup>	2968	2846

Примечание. Размах варьирования величины  $\Delta H_f^0$  составляет 4—7 кДж/моль.

3K<sup>+</sup>+ [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>+ Ct<sup>+</sup>+ Cl<sup>-</sup> не влечет существенного изменения получаемых  $\Delta H_f^0$ , но способно привести к некорректному результату — образованию ковалентных связей между анионом и катионом. В целом финальные варианты геометрической оптимизации структур типа Ct<sup>+</sup>+ Ап<sup>i-</sup> характеризуются рядом локальных энергетических минимумов, весьма близких по численным значениям. Особенностью рассматриваемых ассоциатов является также тот факт, что сильнополярные -C=N-группы ферроцианидных анионов индуцируют образование межмолекулярных водородных связей (рис. 2) с участием водородных атомов полиметиновой цепи или гетероатомов Ct<sup>+</sup>.

Добавки ДДСН или ЦПБ к смесям Ct<sup>+</sup>+ Ап<sup>i-</sup> вызывают спектральные изменения, которые свидетельствуют о разрушении ассоциатов (рис. 3). Наиболее полное разрушение ассоциата происходит в мицеллах ПАВ. В спектрах поглощения наблюдается восстановление контуров полос ПНЦ и усиление интенсивности светопоглощения с увеличением содержания ионного ПАВ в растворе. Так, исходный контур спектров поглощения смеси ПНЦ<sup>+</sup> с K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (кривая 2 на рис. 3, а) по мере увеличения концентрации ДДСН существенно изменяется (кривые 3, 4) и в итоге (кривая 5) напоминает собой светопоглощение ПНЦ в мицеллах ДДСН (кривая б). Аналогичные изменения происходят в системе ПНЦ+K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]+ЦПБ (рис. 3, б). Характерной чертой ПНЦ является то, что в мицеллах ионных ПАВ краситель обладает боль-

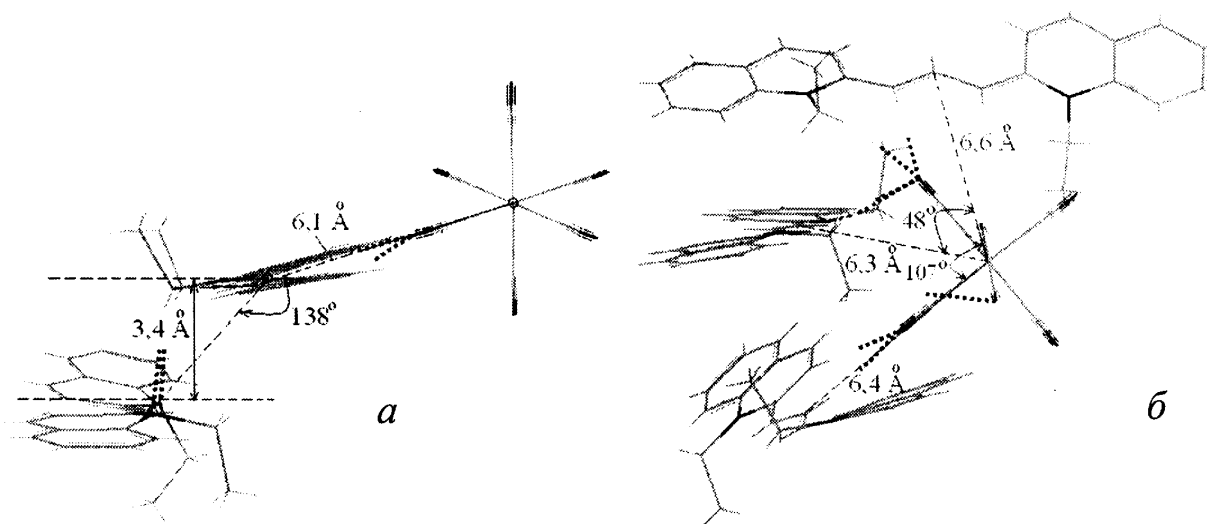


Рис. 2. Взаимное расположение ионов в ассоциатах: а — система [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>+ 3Ct<sup>+</sup>; б — система [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>+ 2Ct<sup>+</sup>. Короткими штрихами обозначена водородная связь.

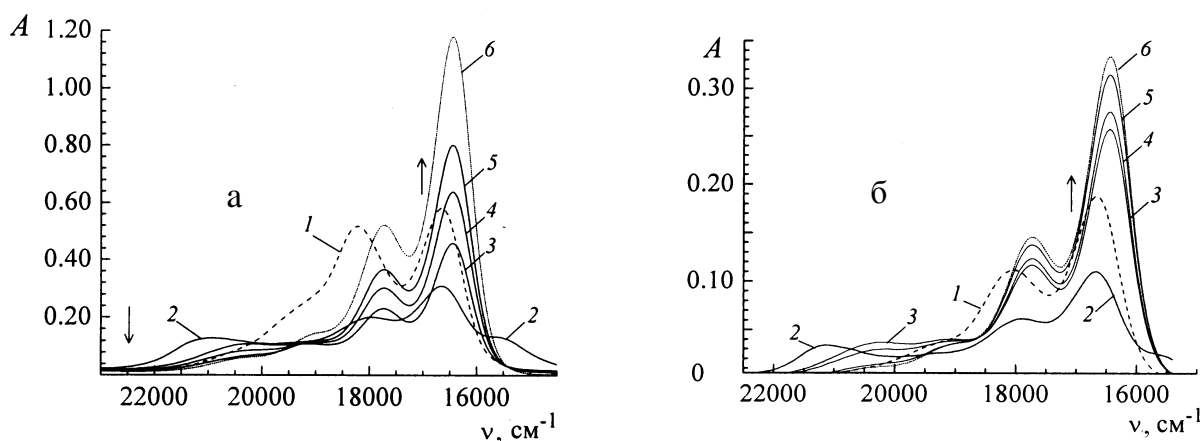
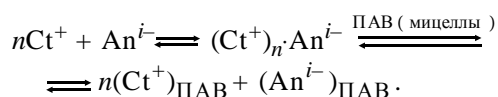


Рис. 3. *a* — Изменение светопоглощения в системе ПНЦ +  $K_3[Fe(CN)_6]$  + ДДСН. Содержание, моль/л: ПНЦ: 1–6 —  $5.8 \cdot 10^{-6}$ ;  $K_3[Fe(CN)_6]$ : 1, 6 — 0; 2–5 —  $1.2 \cdot 10^{-5}$ ; ДДСН: 1, 2 — 0; 3 —  $2.4 \cdot 10^{-4}$ ; 4 —  $5.9 \cdot 10^{-4}$ ; 5 —  $3.0 \cdot 10^{-3}$ ; 6 —  $9.0 \cdot 10^{-3}$ ; *б* — ПНЦ: 1–6 —  $1.4 \cdot 10^{-6}$ ;  $K_3[Fe(CN)_6]$ : 1, 6 — 0; 2–5 —  $1.2 \cdot 10^{-5}$ ; ЦПБ: 1, 2 — 0; 3 —  $8.5 \cdot 10^{-5}$ ; 4 —  $1.9 \cdot 10^{-4}$ ; 5 —  $3.0 \cdot 10^{-4}$ ; 6 —  $9.0 \cdot 10^{-4}$ . pH 6.9.

шей интенсивностью окраски, чем в воде, а  $\alpha$ - и  $\beta$ -полосы поглощения претерпевают батохромные сдвиги (например, в мицеллах ДДСН они составляют примерно 7 нм).

При добавках ЦПБ спектральные изменения фиксируются при меньших содержаниях ПАВ, чем при добавлении ДДСН: концентрации ДДСН систематически выше (кривые 3–5 на рис. 3, *a*), чем концентрации ЦПБ (кривые 3–5 на рис. 3, *б*). Очевидно, неравноценность воздействия ПАВ на ассоциаты связана с тем обстоятельством, что вышеприведенное значение ККМ у ЦПБ значительно меньше, чем у ДДСН. В мицеллах ионных ПАВ ферроцианидные анионы уже не образуют разнородного ассоциата с катионом. Ионы практически изолированы друг от друга и сольбилизованы мицеллами соответствующего ПАВ. Равновесие между  $St^+$  и  $An^i$  можно представить схемой:



Отметим, что подобные эффекты обнаружены для разнородных ассоциатов различных классов красителей: оксиксантенов [23], родаминов [19], сульфопфталеинов [24], ализаринов [25].

Особенностью систем  $St^+ + An^{i-} + \text{ДДСН}$ ,  $St^+ + An^{i-} + \text{ЦПБ}$  является кинетический характер разрушения ассоциатов: увеличение светопоглощения растворов происходит не сразу после добавления ПАВ, а продолжается определенное время. Заметим, что образование ассоциата, например, меж-

ду катионным цианином и додецилсульфат-анионом (ДДС) также имеет кинетический характер. Но между двумя процессами имеется принципиальное различие. Соединение  $St^+$  с ДДС происходит за доли секунды, с высокой скоростью (константа скорости реакции достигает  $30 \text{ с}^{-1}$  [26]). В отличие от этого, разрушение ассоциата может длиться несколько десятков и сотен секунд (в зависимости от начальных концентраций компонентов, состава ассоциата), особенно при концентрациях ионных ПАВ, существенно меньших ККМ.

Изучение стехиометрии ассоциатов типа  $St^+ + An^{i-}$ , образующихся в водном растворе, является предметом дополнительного исследования. Детальнее предстоит изучить и кинетику их взаимодействия с ионными ПАВ. Однако становится ясным, что весомый вклад в ассоциацию вносят не кулоновские взаимодействия, а полученные результаты подтверждают равновесный характер образования этих соединений и согласуются с имеющимися представлениями о природе разнородных ассоциатов красителей.

**РЕЗЮМЕ.** Встановлено можливість утворення асоціатів між фероціанідними металокомплексними аніонами  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  і катіонним поліметиновим барвником пінаціанолом у водному розчині. Визначено енергетичні характеристики асоціатів, розглянуто вплив на асоціати іонних ПАВ.

**SUMMARY.** The possibility of formation of associates between ferrocyanide metal complex anions  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  and cationic polymethine pinacyanol was established in aqueous solution. The energy characteristics of the associates have been determined and the ionic surfactants influence on the associates has been considered.

1. Ларин В.И., Шаповалов С.А. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 5. -С. 10—21.
2. Иценко А.А., Шаповалов С.А. // Журн. прикл. спектроскопии. -2004. -71, № 5. -С. 557—578.
3. Шаповалов С.А. // Журн. прикл. химии. -2007. -74, № 11. -С. 1801—1806.
4. Шапиро Б.И. // Успехи химии. -2006. -69, № 5. -С. 484—509.
5. Evstigneev M.P., Evstigneev V.P., Hernandez Santiago A.A., Davies D.B. // Europ. J. Pharmaceut. Sci. -2006. -28, № 1-2. -P. 59—66.
6. Giménez-Romero D., Bueno P.R., Gabrielli C. et al. // J. Phys. Chem. B. -2006. -110, № 39. -P. 19352—19363.
7. Иценко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В. и др. // Изв. Академии наук. Сер. хим. -1997. -№ 5. -С. 950—955.
8. Шаповалов С.А., Самойлов Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2007. -50, № 5. -С. 92—97.
9. Ларин В.И., Самойлов Е.А., Добриян М.А., Шаповалов С.А. // Там же. -2007. -50, № 10. -С. 52—57.
10. Шаповалов С.А. // Журн. физ. химии. -2008. -82, № 9. -С. 1685—1691.
11. Hocking R.K., Wasinger E.C., de Groot F.M.F. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2006. -128, № 32. -P. 10442—10451.
12. Цирилина Г.А., Титова Н.В., Назмутдинов Р.Р., Петрий О.А. // Электрохимия. -2001. -37, № 1. -С. 15—25.
13. Шаповалов С.А., Добриян М.А., Сахно Т.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2008. -51, № 2. -С. 38—43.
14. Шаповалов С.А. // Журн. прикл. химии. -2008. -81, № 7. -С. 1082—1087.
15. Шаповалов С.А., Добриян М.А., Сахно Т.В., Киселева Я.С. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 4. -С. 71—76.
16. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества: Справочник. -Ленинград: Химия, 1979.
17. Herz A.H. // Photogr. Sci. and Eng. -1974. -18, № 2. -P. 207—215.
18. Шаповалов С.А., Самойлов Е.А. // Изв. Академии наук. Сер. хим. -2008. -№ 7. -С. 1379—1389.
19. Шаповалов С.А., Ларин В.И., Гладков Е.С., Черная Т.А. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 4. -С. 84—87.
20. Shapovalov S.A., Kiseliyova Ya.S. // Chem. & Chem. Technol. -2010. -4, № 4. -P. 271—276.
21. Шаповалов С.А. // Журн. общ. химии. -2010. -80, № 5. -С. 783—793.
22. Stewart J.J.P. MOPAC 2000. User's Manual. -New York: Fujitsu Limited, 2000.
23. Шаповалов С.А., Свищева Я.А. // Журн. прикл. химии. -2002. -75, № 3. -С. 463—467.
24. Шаповалов С.А., Киселева Я.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2010. -53, № 6. -С. 22—26.
25. Шаповалов С.А., Свищева Я.А. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. Хімія. -2010. -№ 932, вип. 19(42). -С. 62—69.
26. Takeda K., Tatsumoto N., Tatsuma Y. // J. Colloid Interface Sci. -1974. -47, № 1. -P. 128—133.

Научно-исследовательский институт химии  
при Харьковском национальном университете  
им. В.Н. Каразина

Поступила 11.02.2011

УДК 546.56:54—386

Д.А. Кутолей, А.В. Штеменко

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТОВ МЕДИ С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ И 2-АМИНОЭТАНОЛОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Методами потенциометрии и фотометрии исследован процесс комплексообразования в системе  $\text{Cu}^{2+}$ —1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты и двух основных лигандов — 2-аминоэтанола и этилендиамина. Доказано образование в водных растворах разнолигандных комплексных соединений, установлен их состав и рассчитаны их константы устойчивости.

**ВВЕДЕНИЕ.** Карбоксил- и фосфорсодержащие комплексоны образуют с биометаллами ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) комплексы высокой устойчивости. Физико-химическое изуче-

© Д.А. Кутолей, А.В. Штеменко, 2011