

УДК 54.386 : 546.47

О.К. Трунова, Г.В. Шовкова, В.В. Бонь, А.О. Гудима

**ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ  
В СИСТЕМІ Zn(II)—ОКСІЕТИЛІДЕНДИФОСФОНОВА КИСЛОТА**

Досліджено комплексоутворення в системі Zn(II)—оксіетилідендифосфонові кислота (співвідношення компонентів 1:1; 1:2) у водних розчинах та у твердому стані методами ЯМР, рН-потенціометрії, ДТА, РСА та ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що у розчинах залежно від рН середовища та співвідношення Zn(II):H<sub>3</sub>L утворюються по-різному протоновані комплекси загальної формули ZnH<sub>n</sub>L (1:1) та Zn(H<sub>n</sub>L)<sub>2</sub> (1:2), де n=1–3. Розраховано константи стійкості комплексів та побудовано діаграми їх розподілу комплексних форм у залежності від рН розчину. Встановлена структура сполуки K<sub>2</sub>[Zn(H<sub>3</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O, яка має *цис*-конфігурацію координованих лігандів і кристалізується в просторовій групі P2(1)/c.

Останнім часом особливу увагу дослідники приділяють вивченню комплексоутворюючих властивостей дифосфонових кислот. Це обумовлено тим, що з більшістю катіонів металів дані реагенти утворюють в широкому діапазоні рН стійкі, переважно добре розчинні у воді комплекси [1], піддаються фотодеградації, особливо в кислому середовищі [2] та в присутності важких металів [3], проявляють протипухлинні властивості [4]. Водночас відомо, що цинк — важливий біологічно активний елемент, який у значній кількості знаходиться в металопротеїнах [5], має протизапальну, протианемічну, протиревматичну дію [6].

Метою даної роботи є вивчення комплексоутворення оксіетилідендифосфонатних комплексів цинку у водних розчинах у залежності від співвідношення компонентів та дослідження комплексів у твердому стані.

У роботі використано нітрат цинку Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O (х.ч.), оксіетилідендифосфонову кислоту H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PC(CH<sub>3</sub>)(OH)PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (hedr, H<sub>3</sub>L) (ч.), попередньо перекристалізовану з води. Точну концентрацію цинку визначено методом комплексонометричного титрування з edta [7]. Вимірювання рН проведено на рН-метрі 150-МА, точність визначення ± 0.05. Потенціометричне титрування виконано при 25 °С та йонній силі 0.1 (KNO<sub>3</sub>).

Гідратний склад комплексів визначено методом диференційно-термічного аналізу. Дериватограми записано на дериватографі Q-1500D системи F. Paulik–J. Paulik–L. Erdey в інтервалі температур 25–500 °С зі швидкістю нагрівання 5/хв у платиновому тиглі. Вміст Н, С, Р, К, Zn встанов-

лено за стандартними методиками. ІЧ-спектри сполук реєстровано на спектрометрі Specord M80 в області 400–4000 см<sup>-1</sup> у вигляді таблеток з КВг. ЯМР-дослідження на ядрах <sup>31</sup>P проводили на приладі AVANCE 400 фірми Bruker. Рентгеноструктурні дослідження комплексу K<sub>2</sub>[Zn(H<sub>3</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O виконували на монокристалічному дифрактометрі Bruker SMART APEX2 (MoK<sub>α</sub>-випромінювання, графітовий монохроматор) з матричним CCD-детектором при температурі –100 °С. Структуру розшифровано прямими методами та уточнено методом найменших квадратів (МНК) по квадратам структурних амплітуд (F<sup>2</sup>) у повноматричному анізотропному наближенні для всіх неводневих атомів із застосуванням комплексу програм SHELXTL [8]. Атоми водню, які зв'язані з атомами вуглецю, поставлено в ідеалізованих геометричних позиціях та уточнено по моделі “наїзника” з U<sub>130</sub>(H) = 1.2U<sub>130</sub>(C). Атоми водню, зв'язані з атомами кисню, виявлено об'єктивно з різницевого ряду Фур'є залишкової електронної густини та уточнено з U<sub>130</sub>(H) = 1.2U<sub>130</sub>(O). Оскільки до складу комплексу входять “важкі” атоми цинку та калію, при уточненні введено обмеження на довжину зв'язку d(O–H) = 0.82 Å для всіх зв'язків (O–H).

При дослідженні комплексоутворення Zn-hedr методом <sup>31</sup>P ЯМР використано метод зсуву [9], який оснований на аналізі зміщення усереднених сигналів усіх можливих по-різному протонуваних форм комплексів по відношенню до сигналу атома фосфору вільного ліганду. При порівнянні залежності сигналу <sup>31</sup>P чистої hedr та її сис-

© О.К. Трунова, Г.В. Шовкова, В.В. Бонь, А.О. Гудима, 2009

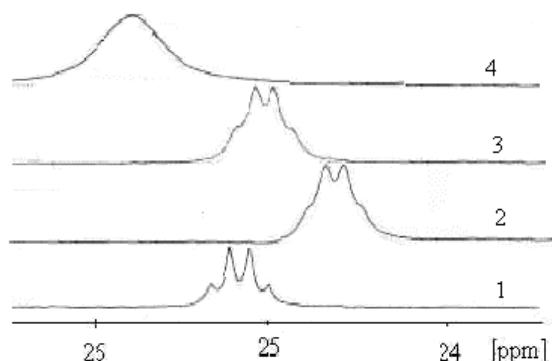


Рис. 1. Характерні спектри ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплексів  $\text{Zn—hedp}$  у залежності від рН розчинів: 1 — рН 0.5; 2 — рН 3; 3 — рН 1; 4 — рН 7.

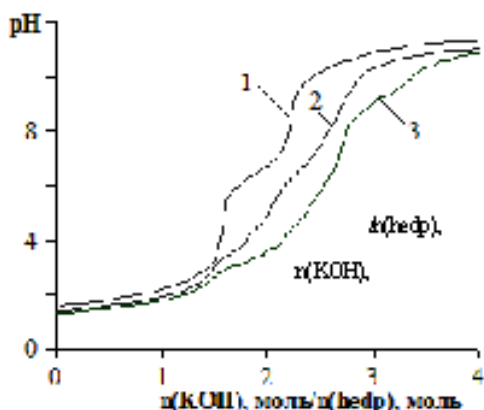


Рис. 2. Криві потенціометричного титрування  $\text{hedp}$  (1);  $\text{Zn(II) : hedp} = 1:2$  (2),  $1:1$  (3).  $C_{\text{hedp}} = 10^{-2}$  М.

тем з цинком від рН спостерігається деяке зміщення сигналів у слабке поле внаслідок утворення в системах  $\text{Zn—hedp}$  різнопротонованих комплексних форм.

При низьких рН у спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  зафіксовано очікувані кватерти комплексних сполук (рис. 1). Підвищення рН спричиняє ступінчасте відщеплення протонів від різних  $\text{PO}_3\text{H}_2$ -груп  $\text{hedp}$ , також з можливістю утворення димерних комплексів 2:2. Тому при рН 6—8 спектри мають вигляд уширених сигналів ( $\Delta\nu_{1/2}$  70—90 Нз) внаслідок повільного обміну між нееквівалентно протонованими фосфоновими групами. Трансформація форми сигналів може бути обумовлена не лише процесами депротонування, але і зміною геометрії  $\text{hedp}$  внаслідок утворення нових хелатних зв'язків.

На рис. 2 наведено криві рН-потенціометричного титрування системи  $\text{Zn(II)—hedp}$  при різних співвідношеннях компонентів. Як видно з рисунку, крива потенціометричного титрування чисто-

го ліганду лежить вище відповідних кривих титрування комплексонатів цинку, що свідчить про підвищення концентрації гідроген-йонів внаслідок проходження реакції комплексоутворення. При  $0 < n(\text{KOH})/n(\text{hedp}) < 1$  хід кривих титрування чистого комплексоу і в присутності йонів цинку майже не відрізняється. При подальшому додаванні луку різниця в кривих титрування збільшується, особливо для еквімолярної системи  $\text{Zn—hedp}$ . Так, при додаванні двох еквівалентів луку на кривій 3 (рис. 2) спостерігається “сходінка”, що свідчить про утворення в системі  $\text{Zn(II)—hedp}$  (1:1) трипротонованого комплексу  $\text{ZnH}_3\text{L}$ . Для системи із співвідношенням  $\text{Zn(II) : hedp} = 1:2$  аналогічна “сходінка” спостерігається при  $n_{\text{KOH}} = 1.5$ , що може бути пов'язано з утворенням комплексу  $\text{Zn}(\text{H}_3\text{L})_2$ . При додаванні трьох еквівалентів  $\text{KOH}$  на кривих 2 та 3 наявність “сходінки” обумовлена утворенням дипротонуваних комплексів  $\text{ZnH}_2\text{L}$  і  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2$  відповідно. Слід зазначити, що надлишок ліганду в системі  $\text{Zn(II)—hedp}$  зсуває процеси комплексоутворення в менш кислу область.

За допомогою математичної програми CLINP 2.1 [10] було розраховано константи стійкості різних комплексних форм  $\text{Zn—hedp}$  та визначено області їх існування (табл. 1, рис. 3).

Як видно з табл. 1, в ряду  $\text{Zn}(\text{H}_3\text{L})_n \rightarrow \text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_n$

Т а б л и ц я 1

Константи стійкості комплексів  $\text{Zn—hedp}^*$

$\text{Zn} : \text{H}_3\text{L}$	Комплексна форма**	$\lg K_{\text{ст}}$	Літературні дані	
			[11]	[12]
1:1	$\text{Zn}_{\text{aq}}$	—	—	—
	$\text{ZnH}_3\text{L}$	2.12	2.9	3.10
	$\text{ZnH}_2\text{L}$	4.88	5.66	4.51
	$\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_3\text{L})$	7.09	—	—
	$\text{ZnHL}$	11.41	10.73	7.36
	$\text{Zn}_2(\text{HL})_2$	12.35	—	—
1:2	$\text{Zn}_{\text{aq}}$	—	—	—
	$\text{ZnH}_3\text{L}$	2.56	2.9	3.10
	$\text{Zn}(\text{H}_3\text{L})_2$	10.40	—	—
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_3\text{L})$	12.04	—	—
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2$	16.13	—	—
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$	18.77	—	—
	$\text{Zn}(\text{HL})_2$	20.99	—	—

\*  $C_{\text{Zn(II)}} = 10^{-3}$  моль/л; \*\* формальні заряди комплексних йонів опущені.

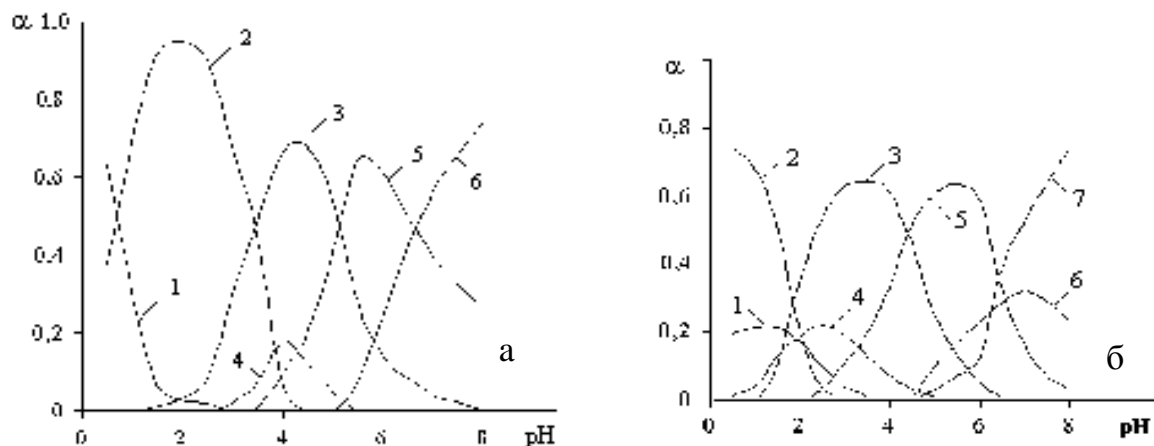


Рис. 3. Діаграма розподілу комплексних форм у системах Zn—hedp ( $C_{Zn(II)} = 1 \cdot 10^{-2}$  M) у залежності від pH розчину: Zn : hedp = 1:1 (а): 1 —  $Zn_{aq}$ , 2 —  $ZnH_3L$ , 3 —  $ZnH_2L$ , 4 —  $[Zn_2(H_2L)(H_3L)]$ , 5 —  $ZnHL$ , 6 —  $Zn_2(HL)_2$ ; Zn : hedp = 1:2 (б): 1 —  $Zn_{aq}$ , 2 —  $ZnH_3L$ , 3 —  $Zn(H_3L)_2$ , 4 —  $Zn(H_2L)(H_3L)$ , 5 —  $Zn(H_2L)_2$ , 6 —  $Zn(H_2L)(HL)$ , 7 —  $Zn(HL)_2$ .

→  $Zn(HL)_n$  ( $n = 1, 2$ ) значення констант стійкості закономірно збільшуються, що пов'язано з послідовним відщепленням протонів від фосфонових груп hedp і утворенням координаційного зв'язку йона Zn (II) з атомами кисню  $PO_3$ -груп. Порівняння значень констант стійкості для комплексів з однією формою аніону ( $ZnH_3L$  і  $Zn(H_3L)_2$ ,  $ZnH_2L$  і  $Zn(H_2L)_2$ ,  $ZnHL$  і  $Zn(HL)_2$ ) показало різке збільшення констант стійкості при переході від еквімолярної системи до системи зі співвідношенням Zn : hedp = 1:2 (в 4,9, 3,3 і 1,8 раз відповідно). Імовірно, таке значне зростання констант стійкості оксіетилідендифосфонатів цинку пов'язане з утворенням другого стійкого хелатного циклу, вклад якого в мінімум енергії системи зменшується, що зумовлене дисоціацією hedp і перерозподілом електронної густини в молекулах комплексонатів цинку. Значення констант стійкості димерів в еквімолярній системі Zn—hedp різне: для  $Zn_2(H_2L)(H_3L)$  — фактично рівне сумі констант стійкості відповідних мономерів, а для  $Zn_2(HL)_2$  — відрізняється на порядок. Вірогідно, що в димерному комплексі  $Zn_2(H_2L)(H_3L)$  зберігається будова відповідних монокомплексів, в той час як у димері  $Zn_2(HL)_2$  збільшується число зв'язків або число циклів відносно комплексу  $ZnH_2L$ . У системі Zn : hedp = 1:2  $\lg K_{ст}$  змішаних комплексів  $Zn(H_2L)(H_3L)$  та  $Zn(H_2L)(HL)$  дещо менше за значенням, ніж півсума констант комплексних сполук  $Zn(H_3L)_2$  і  $Zn(H_2L)_2$  (13.27) та  $Zn(H_2L)_2$  і  $Zn(HL)_2$  (18.56), тому в розчині ці форми знаходяться у невеликій кількості.

З діаграм розподілу комплексних форм у до-

сліджуваних системах (рис. 3, а,б) видно, що hedp утворює з цинком стійкі комплексні сполуки в широкому інтервалі pH, причому області існування по-різному протонуваних комплексів значною мірою перекриваються між собою.

В еквімолярній системі Zn—hedp (рис. 3, а) при збільшенні pH розчинів проходить послідовне утворення протонуваних форм комплексів за схемою:  $ZnH_3L$  (pH 0—3.5) →  $ZnH_2L$  (pH 3.5—5.2) →  $ZnHL$  (pH 5.2—6.7) →  $Zn_2(HL)_2$  (pH >6.7). Імовірно, димерна форма комплексу  $Zn_2(HL)_2$  є початковим етапом для утворення поліядерних комплексів загальної формули  $Zn_n(HL)_n$ , в яких можлива додаткова стабілізація комплексу за участю гідроксильних груп hedp.

У системі Zn : hedp = 1:2 (рис. 3, б) комплексоутворення проходить за схемою:  $ZnH_3L$  (pH 0—1.8) →  $Zn(H_3L)_2$  (pH 1.8—4.4) →  $Zn(H_2L)_2$  (pH 4.4—6.5) →  $Zn(HL)_2$  (pH >6.5). Слід зазначити, що в сильно кислому середовищі спостерігається утворення комплексу еквімолярного складу  $ZnH_3L$ . При pH ≥ 2,0 відбувається утворення комплексів лише зі співвідношенням компонентів Zn : hedp = 1:2, що більш енергетично вигідно завдяки хелатному ефекту — утворення другого стійкого шестичленного металоциклу (від кожної з молекул hedp).

Таким чином, для системи Zn—hedp при різних співвідношеннях компонентів процеси комплексоутворення проходять майже однаково: в сильноокислих середовищах відбувається формування комплексів з трипротонуваним аніоном hedp з аквайона Zn (II), а при підвищенні pH комплекси з ди- та монопротонуваним аніонами ліганду ут-

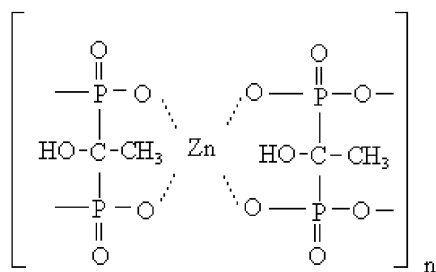
Т а б л и ц я 2

Дані елементного аналізу сполук  $K[ZnH_2L(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  та  $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$

Сполука	Знайдено/розраховано, %				
	Zn	K	C	H	P
$K[ZnH_2L(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$	17.11/17.23	10.37/10.30	6.42/6.33	3.58/3.45	16.30/16.32
$K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$	9.02/9.16	11.07/10.96	6.72/6.73	4.28/4.24	17.32/17.36

воруються при послідовній дисоціації більш протонуваних форм комплексів. Слід зазначити, що і в системі  $Zn : hedp = 1:2$  відносно еквімолярної системи комплекси з однаковою протонною формою ліганду утворюються при більш високих рН розчину та мають більш широку область існування, що, ймовірно, пов'язано з меншим асортиментом комплексних форм при  $Zn : hedp = 1:2$ , ніж при  $Zn : hedp = 1:1$ .

Тверді комплекси із співвідношенням  $Zn : hedp = 1:1, 1:2$  при різних рН було виділено з розчинів за допомогою ізотермічного методу. В системі зі співвідношенням компонентів 1:1 виникали полікристалічні плівки, що пов'язано з утворенням полімерної сполуки загальної формули  $Zn_n(hedp)_n$ , що містить фрагмент:



У системі зі співвідношенням  $Zn : hedp = 1:2$  у слабкокислому середовищі випадав дрібно-кристалічний осад, а при  $pH \approx 6.5$  з'явилися полімерні сітки, внаслідок утворення поліядерних комплексів.

Для обох досліджуваних систем при  $pH \approx 4.0$  виділені тверді комплекси проаналізовано методами елементного аналізу, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії. Дані елементного аналізу наведено у табл. 2.

Для комплексів  $K[ZnH_2L(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  і  $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$  за даними термогравіметрії спостерігаються ендоефекти при 86, 117 та 98 °С відповідно, які пов'язані з відщепленням молекул кристалізаційної та координаційно зв'язаної

Т а б л и ц я 3

Дані рентгеноструктурного аналізу

Емпірична формула	$C_4H_{30}K_2O_{23}P_4Zn$
Молярна маса	713.73
Температура, К	173
$\lambda$ , Å	0,71073
Сингонія, просторова група	Моноклінна, $P2_1/c$
Параметри елементарної комірки	$a = 14.8763(10)$ , $b = 12.9487(8)$ , $c = 13.3648(10)$ Å, $\beta = 105.007(4)$
Об'єм, Å <sup>3</sup>	2486.6(3)
$Z$ ; $\rho_{розр}$ , г/см <sup>3</sup>	4; 1.906
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.675
$F(000)$	1464
Розмір кристалу, мм	0.49x0.17x0.10
Область збору даних, $\theta$	Від 1.42 до 26.13
Діапазон $h, k, l$	$-18 \leq h \leq 18$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-12 \leq l \leq 16$
Всього відбиттів / незалежних	15603 / 4852 [ $R(int) = 0.0350$ ]
Завершеність до $\theta = 26.13$	98 %
Корекція на абсорбцію	Напівемпірична по еквівалентам
Пропускання, min / max	0.4917 / 0.8464
Метод уточнення	Повноматричний МНК по $F^2$
Дані/обмеження/параметри $S$ по $F^2$	4852 / 29 / 381 1.101
$R$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0623$ , $wR2 = 0.1662$
$R$ (всі дані)	$R1 = 0.0761$ , $wR2 = 0.1757$
Залишкова електронна густина max/min, e/Å <sup>3</sup>	1.893 / -0.761

води, а також екзоєфекти при температурах 411, 435 та 246, 408, 477 °С відповідно, які зумовлені розкладанням органічної частини комплексу.

В ІЧ-спектрах комплексів зареєстровано зсув

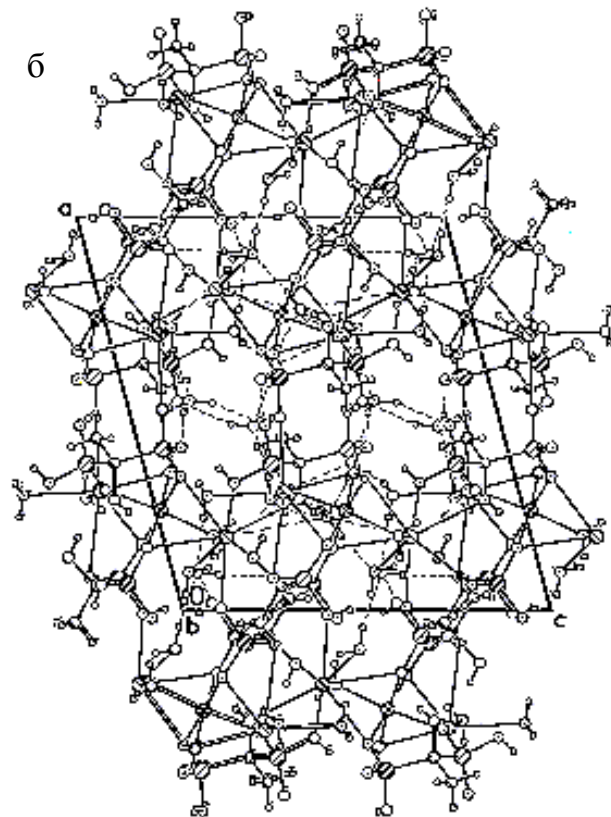
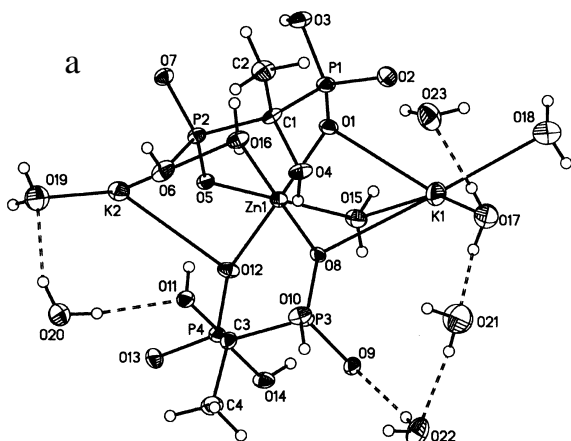


Рис. 4. *a* — Молекулярна структура комплексу  $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$ ; *b* — кристалічна упаковка комплексу  $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$ , проекція вздовж осі *b*.

характеристичних смуг поглинання координованих фосфонових груп відносно вільного ліганду [13]:

$K[ZnH_2L(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ :  $1154\text{ cm}^{-1}$  —  $\nu_{as}(PO_2)$ ;  $1085\text{ cm}^{-1}$  —  $\nu_s(PO_2)$ ;  $1011\text{ cm}^{-1}$  —  $\sigma(PO_3)$ ;  $958\text{ cm}^{-1}$  —  $\nu_s(PO_3)$ ;  $912\text{--}937\text{ cm}^{-1}$  —  $\nu(POH)$ ;

$K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$ :  $1142\text{ cm}^{-1}$  —  $\nu_{as}(PO_2)$ ;  $1081\text{ cm}^{-1}$  —  $\nu_s(PO_2)$ ;  $1065\text{ cm}^{-1}$ ,  $1040\text{ cm}^{-1}$  —  $\nu_{as}(POH)$ ;  $965\text{ cm}^{-1}$  —  $\nu_s(POH)$ ;  $944$ ,  $905\text{ cm}^{-1}$  —  $\nu(POH)$ .

Зміщення характерних смуг поглинання фосфорильної групи в ІЧ-спектрах у низькочастотну область підтверджують утворення комплексних сполук Zn (II) з hedp через атоми кисню  $PO_3$ -груп. Для оксіетилідендифосфонату цинку еквімолярного складу поява смуг при  $1011$  і  $958\text{ cm}^{-1}$  свідчить про витіснення протону з однієї фосфонові групи з утворенням комплексу з  $H_2L^{3-}$ -аніоном кислоти. Для комплексу зі співвідношенням ком-

понентів Zn : hedp = 1:2 спостерігається дещо більше зміщення характеристичних частот фосфорильної групи, що зумовлено утворенням додаткового хелатного циклу завдяки наявності другої молекули hedp.

Кристалічні структури комплексів цинку з hedp описано в роботах [14—16]. Авторами [14] показано, що внутрішня координаційна сфера комплексу Zn (II) з hedp сформована винятково за

#### Т а б л и ц я 4

Вибрані довжини зв'язків (*d*) та валентні кути ( $\omega$ ) у структурі  $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	$\omega$ , град	Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	$\omega$ , град
Zn(1)–O(1)	2.044(4)	O(1)–Zn(1)–O(12)	178.31(17)	P(1)–O(3)	1.564(4)	O(15)–Zn(1)–O(16)	95.38(19)
Zn(1)–O(12)	2.049(4)	O(1)–Zn(1)–O(15)	84.95(18)	P(2)–O(5)	1.510(4)	O(5)–Zn(1)–O(16)	88.94(17)
Zn(1)–O(15)	2.089(5)	O(12)–Zn(1)–O(15)	94.61(19)	P(2)–O(6)	1.551(4)	O(1)–Zn(1)–O(8)	88.02(17)
Zn(1)–O(5)	2.091(4)	O(1)–Zn(1)–O(5)	92.75(17)	P(2)–O(7)	1.507(4)	O(12)–Zn(1)–O(8)	93.61(16)
Zn(1)–O(16)	2.108(5)	O(12)–Zn(1)–O(5)	87.81(18)	C(1)–O(4)	1.447(7)	O(15)–Zn(1)–O(8)	88.62(18)
Zn(1)–O(8)	2.151(4)	O(15)–Zn(1)–O(5)	175.05(18)	C(3)–O(11)	1.445(7)	O(5)–Zn(1)–O(8)	86.92(16)
P(1)–O(1)	1.503(4)	O(1)–Zn(1)–O(16)	88.80(18)	O(4)–H(4)	0.850(2)	O(16)–Zn(1)–O(8)	174.65(17)
P(1)–O(2)	1.511(4)	O(12)–Zn(1)–O(16)	89.61(18)	O(11)–H(11)	0.840(2)		

Т а б л и ц я 5

Параметри водневих зв'язків для  $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$

D–H...A	$d(D-H)$	$d(H...A)$	$d(D...A)$	$\angle(DHA)$ , град
	Å			
O(3)–H(3O)...O(7)#2	0.82(2)	1.72(2)	2.534(6)	174(9)
O(4)–H(4O)...O(8)	0.82(2)	2.01(4)	2.787(6)	159(9)
O(6)–H(6O)...O(2)#5	0.82(2)	1.71(4)	2.489(6)	158(9)
O(10)–H(10O)...O(13)#4	0.82(2)	1.74(3)	2.539(6)	167(9)
O(11)–H(11O)...O(5)	0.81(2)	1.94(4)	2.725(6)	162(9)
O(14)–H(14O)...O(9)#1	0.82(2)	1.81(3)	2.622(6)	168(9)
O(15)–H(151)...O(17)#6	0.82(2)	1.88(2)	2.699(7)	172(9)
O(15)–H(152)...O(9)#1	0.83(2)	1.93(3)	2.750(6)	167(9)
O(16)–H(161)...O(7)#2	0.82(2)	2.05(3)	2.841(6)	164(9)
O(16)–H(162)...O(18)#6	0.82(2)	1.84(3)	2.637(7)	163(9)
O(17)–H(171)...O(21)	0.82(2)	1.88(4)	2.670(9)	162(9)
O(17)–H(172)...O(23)	0.82(2)	2.08(2)	2.902(8)	176(9)
O(18)–H(181)...O(20)#7	0.82(2)	2.01(4)	2.773(7)	155(9)
O(18)–H(182)...O(22)#8	0.82(2)	1.93(3)	2.740(8)	168(9)
O(19)–H(191)...O(23)#5	0.83(2)	2.20(4)	2.977(8)	156(8)
O(19)–H(192)...O(4)#3	0.82(2)	1.94(2)	2.760(7)	174(9)
O(20)–H(201)...O(19)	0.82(2)	2.02(4)	2.787(7)	156(8)
O(20)–H(202)...O(11)	0.82(2)	1.97(3)	2.774(7)	168(9)
O(21)–H(211)...O(20)#4	0.83(2)	1.94(3)	2.738(8)	161(9)
O(21)–H(212)...O(22)	0.82(2)	2.03(3)	2.850(9)	173(8)
O(22)–H(221)...O(9)	0.82(2)	2.11(4)	2.894(7)	159(9)
O(22)–H(222)...O(13)#4	0.82(2)	1.91(3)	2.705(7)	164(9)
O(23)–H(231)...O(2)	0.82(2)	2.06(4)	2.808(7)	151(7)
O(23)–H(232)...O(7)#9	0.82(2)	2.35(7)	2.938(7)	130(8)

П р и м і т к и. Перетворення симетрії для генерування еквівалентних атомів: #1  $-x+1,-y,-z+2$ ; #2  $-x,-y,-z+2$ ; #3  $x,-y+1/2,z+1/2$ ; #4  $x,-y+1/2,z-1/2$ ; #5  $-x,y+1/2,-z+3/2$ ; #6  $x,-y-1/2,z+1/2$ ; #7  $x,y-1,z$ ; #8  $-x+1,y-1/2,-z+3/2$ ; #9  $-x,y-1/2,-z+3/2$ .

рахунок атомів кисню фосфонових груп ліганду. В роботі [15] одержано *транс*-ізомер комплексу  $(Et_2NH_2)_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2]$ , а в [16] описано *цис*-ізомер  $\{(HOCH_2CH_2)_3NH\}[Zn(H_{3,5}L)_2(H_2O)_2] \cdot 5H_2O$ , який відрізняється від одержаного нами ступенем протонізації ліганду.

Монокристал  $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$  для структурних досліджень одержували з 0.02 М розчину, який нагрівали протягом 3 год при 60 °С. Через місяць витримання при кімнатній температурі у темному місці відбувалось виділення прозорих кристалів, розчинних у воді, мінеральних кисло-

тах і не розчинних в етанолі, ацетоні, диметилсульфоксиді.

Комплекс  $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$  кристалізується в моноклінній сингонії (просторова група  $P2_1/c$ ) з однією молекулою в незалежній частині (рис. 4). Внутрішня координаційна сфера комплексу — двохзарядний аніон  $[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2]^{2-}$ , де йон цинку двічі бідентатно-циклічно координується атомами кисню фосфонових груп трипротонованої *hedp*, а інші два вакантних місця займають молекули води. Координаційне оточення йона цинку має форму викривленого октаедра, витягнутого в напрямку O(8)–Zn(1)–O(16) (рис. 4, табл. 4). При аналізі лінійних та кутових параметрів координаційного оточення йона цинку встановлено *цис*-розташування координованих лігандів. Одна молекула *hedp*-ліганду координується в екваторіальній площині O(1)–Zn(1)–O(5) координаційного вузла; інша займає одну аксіальну O(12) і одну екваторіальну O(8) позиції. Координовані молекули води знаходяться в аксіальній O(15) і екваторіальній O(16) *цис*-позиціях. Катіони калію K(1) та K(2), що виявлені в структурі, компенсують негативний заряд комплексного аніону, утворюють цілий ряд переважно йонних зв'язків K–O та формують складні неправильної форми поліедри. Наявність в молекулі досліджуваного комплексу гідрофільних фосфонових груп є однією з причин присутності в структурі значної кількості кристалізаційної води. Як наслідок, при аналізі кристалічної структури комплексу виявлено розгалужену трьохвимірну мережу внутрішньомолекулярних та міжмолекуляр-

них водневих зв'язків, параметри яких наведено в табл. 5. Проекцію кристалічної упаковки по осі *b* наведено на рис. 4, б.

Одержаний нами комплекс  $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$  є ізоструктурним до комплексних сполук 3*d*-металів з *hedp* зі співвідношенням компонентів 1:2 [17].

Повний набір структурних даних  $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$  внесено в Кембріджську базу даних під номером CCDC 684746 і може бути отриманий безкоштовно за адресою:

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request>.

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано комплексобразование в системе Zn (II)—оксиэтилидендифосфоновая кислота (соотношение компонентов 1:1; 1:2) в водных растворах и в твердой фазе методами ЯМР, pH-потенциометрии, ДТА, РСА и ИК-спектроскопии. Установлено, что в растворах в зависимости от pH среды и соотношения Zn (II) : H<sub>5</sub>L образуются по-разному протонированные комплексы общей формулы ZnH<sub>n</sub>L (1:1) и Zn(H<sub>n</sub>L)<sub>2</sub>, где n = 1—3. Рассчитаны константы устойчивости комплексов и построены диаграммы их распределения в зависимости от pH раствора. Установлена кристаллическая структура соединения K<sub>2</sub>[Zn(H<sub>3</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O, которая имеет *цис*-конфигурацию координированных лигандов и кристаллизуется в P2(1)/c пространственной группе.

**SUMMARY.** The complexation in system Zn (II)—hydroxyethanediphosphonic acid with a ratio of components 1:1; 1:2 in water solutions and in a solid state is investigated by methods of NMR, pH-potentiometry, DTG, X-ray and IR-spectroscopy. It is established that in solutions depending on pH and ratio Zn (II): H<sub>5</sub>L set of protonated complexes of general formula ZnH<sub>n</sub>L (1:1) and Zn(H<sub>n</sub>L)<sub>2</sub> formed, where n = 1—3. Stability constants of complexes have been calculated and diagrams of complexes distribution depending on pH of solution are presented. The crystal structure of K<sub>2</sub>[Zn(H<sub>3</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O is defined. The compound adopts a *cis*-configuration of coordinate ligands and crystallizes in P2(1)/c space group.

1. Кабачник М.И., Дятлова Н.М. Фосфорсодержащие комплексоны. -М.: Знание, 1989.
2. Fischer K. // Water Reseach. -1993. -27, № 3. -P. 485—493.

3. Nowack B. // Ibid. -2003. -37, № 11. -P. 2533—2546.
4. Ross J.R., Saunders Y., Edmonds P.M. et al. // Health Technology Assessment. -2004. -8, № 4.
5. Lippard J., Berg J. M. Principles of Bioinorganic Chemistry. -University Science Books. -Mill Valley, CA, 1994. -P. 176.
6. Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С. и др. Координационные соединения металлов в медицине. -Киев: Наук. думка, 1986.
7. Живонисцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. -М.: Наука, 1975. -С. 200.
8. Sheldrick, G.M. SHELXTL. Bruker AXS IncMadison, Wisconsin, USA. -2003.
9. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. -М.: Наука, 1979.
10. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексобразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели. Математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
11. Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. -London: Oxford, 1971.
12. Rizkalla E.N., Zaki M.T.M., Ismail M.I. // Talanta. -1980. -27. -P. 715—719.
13. Бухман Б.И., Уринович Е.М., Киреева А.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. -1973. -18, № 9. -С. 2406—2409.
14. Song H.-H., Zheng L.-V., Wang Z. et al. // Inorg. Chem. -2001. -40. -P. 5024—5029.
15. Сергиенко В.С., Афонин Е.Г., Александров Г.Г. // Журн. неорганической химии. -1998. -43, № 6. -С. 1002—1007.
16. Сергиенко В.С., Александров Г.Г., Афонин Е.Г. // Кристаллография. -2000. -45, № 2. -С. 262—269.
17. Сергиенко В.С. // Журн. неорганической химии. -2000. -45, № 11. -С. 1816—1822.

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

Надійшла 30.07.2009

УДК 546.641'56'681

**Н.М. Білявина, М.В. Тимошенко, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник**

### **ІЗОТЕРМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ СПОЛУК ТА ФАЗ СИСТЕМИ Y—Cu—Ga**

При температурі 700 °С на повітрі досліджено кінетику ізотермічного окиснення сполук та фаз, які існують у багатій на мідь області концентрацій системи Y—Cu—Ga. Встановлено, що незалежно від кристалічної структури фаз реакції їх окиснення здійснюються на центрах, які з часом активуються згідно з експоненціальним законом за моделлю випадкового зародкоутворення. Серед усіх досліджених об'єктів найбільш стійким до корозії виявився галід Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>.

За даними авторів [1—3], при температурі 700 °С у багатій на мідь області концентрацій системи Y—Cu—Ga існують 10 інтерметалічних сполук та фаз (табл. 1), які кристалізуються в 9 стру-

© Н.М. Білявина, М.В. Тимошенко, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, 2009