

ОХИ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
имени Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ПОПОВ Константин Иванович
СТРУКТУРНЫЕ ФУНКЦИИ И ДЕНТАТНОСТЬ КОМПЛЕКСОНОВ
ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

02.00.01 - неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук



Москва - 1991

Работа выполнена во Всесоюзном ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательском институте химических реактивов и особо чистых химических веществ.

Официальные оппоненты - член-корреспондент АН СССР,
доктор физико-математических наук
М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ
профессор, доктор химических наук
В. П. ВАСИЛЬЕВ
доктор физико-математических наук
В. П. ТАРАСОВ

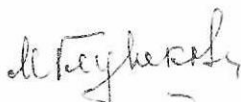
Ведущая организация - Институт элементоорганических соединений АН СССР

Защита состоится " _____ " 1991 г. в _____ часов на заседании специализированного Совета Д 002.37.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу : 117907, ГСП-1, Москва, В-71, Ленинский пр 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР

Автореферат разослан " _____ " 1991 г.

Ученый секретарь
специализированного Совета
кандидат химических наук



М. А. Глушкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Данная работа выполнена в отделе технологии комплексонов Всесоюзного научно-исследовательского института химических реактивов и особо чистых химических веществ (ИРЕА), а также на кафедре неорганической химии Высшей технической школы Швейцарской Конфедерации (ETH, Zurich). Исследования проводились в соответствии с тематическим планом работ в области химии и технологии комплексонов Министерства химической промышленности СССР; программ ГКНТ СССР (постановления N 492/245/164 от 08.12.1981 г., N 475/251/131 от 12.12.1980 г., N 474/250/132 от 12.12.1980 г.), а также координационного плана Научного совета по неорганической химии АН СССР.

Актуальность темы. Комплексоны являются одним из наиболее интересных в теоретическом и перспективных в прикладном отношении классов органических лигандов. Координационные соединения, образуемые комплексонами (комплексонаты), занимают пограничную область между простыми координационными соединениями монодентатных лигандов и комплексными соединениями библигандов. Это обстоятельство постоянно стимулирует широкий круг исследователей использовать координационные соединения комплексонов в качестве моделей биологических объектов, а сами хеланты - как один из инструментов воздействия на биосистемы. Вместе с тем обширная патентная литература и богатый торговый ассортимент свидетельствуют об интенсивном использовании комплексонов в технике.

Несмотря на неуклонное расширение спектра практических приложений комплексонов (медицина, биология, новые конструкционные

материалы) и возрастающие в связи с этим требования к селективности комплексообразования, кинетическим свойствам, растворимости, термоустойчивости хелатообразующих лигандов современное состояние теоретических представлений о строении комплексонатов в водных растворах, о взаимосвязи между строением комплексоната, дентатностью комплексона и свойствами координационного соединения отличается крайней противоречивостью и не соответствует уровню выдвигаемых практикой задач. Отмеченным несоответствием обусловлена актуальность проблемы совершенствования теоретических основ воздействия комплексонов на катионы металлов в водных растворах.

Непосредственным стимулом к постановке данного исследования послужила начавшаяся в конце 40-х годов и продолжающаяся до настоящего времени обширная дискуссия о соотношении между потенциальной и реально проявляемой в водных растворах дентатностью комплексона. Анализ опубликованных работ показывает, что противоречивость оценок дентатности комплексонов, а соответственно и строения комплексонатов, является следствием несовершенства применяемых экспериментальных методов. Поэтому к началу настоящей работы назрела настоятельная необходимость критической оценки корректности существующих способов установления строения комплексных соединений, образуемых полидентатными лигандами в водных растворах, а также поиска и разработки новых методов.

Постановка и проведение исследований по оценке строения комплексонатов в водных растворах имеют как фундаментальное, так и

прикладное значение. Результаты структурных исследований в жидкой фазе создают основу для сопоставлений строения координационных соединений обсуждаемого класса в кристаллическом и жидком состоянии, а также дают возможность соотносить структурные характеристики со свойствами комплексных соединений. Обобщение получаемых при этом корреляций позволяет детализировать механизм действия комплексонов в различных ситуациях, открывает пути обоснованного подбора и применения тех или иных лигандов.

Цель работы - выявление закономерностей и особенностей строения комплексонов в водных растворах, сопоставление строения в растворе со строением комплексонов в твердой фазе и поиск взаимосвязей между строением и свойствами координационных соединений, образуемых комплексонами.

В связи с поставленной целью нами были сформулированы следующие задачи:

- разработка экспериментального метода определения реально проявляемой комплексоном в водном растворе дентатности, а также оценки строения комплексона в целом;

- выяснение строения в водных растворах комплексонов, образованных комплексонами аминокарбонового и аминокислотного ряда с диамагнитными катионами переходных и непереходных элементов II-VI и VIII групп Периодической системы;

- сопоставление полученных данных о строении комплексонов и дентатности лигандов в водных растворах со свойствами комплексов (константами устойчивости, селективностью комплексо-

образования), а также со строением этих соединений в твердой фазе;
 - соотношение найденных особенностей и закономерностей строения в водных растворах с общей системой знаний о комплексообразовании с участием полидентатных лигандов.

Научная новизна. В рамках сформулированных задач разработан и апробирован новый физический метод исследования строения комплексонов в водных растворах, основанный на эффекте селективной парамагнитной релаксации ядер ^{13}C и ^{31}P , входящих в состав различных в структурном отношении фрагментов исследуемого диамагнитного комплексона (субстрата) под воздействием комплексов гадолиния (релаксантов). На модельных соединениях показано, что селективность парамагнитной релаксации является следствием избирательности соответствующих донорных центров субстрата по отношению к образованию химических связей с релаксантом. Выявлены оптимальные релаксанты и установлены наиболее благоприятные условия их применения.

Установлено, что для карбоксилсодержащих комплексонов введение релаксанта позволяет надежно идентифицировать сигналы ЯМР ^{13}C координированных и некоординированных COO -групп, а также этилендиаминных фрагментов. Для фосфоновых групп введение парамагнетика дает возможность выделить на фоне монодентатных и некоординированных бидентатно-связанные PO_3H_x -группы.

Собраны и обобщены данные о влиянии на селективность действия релаксанта таких факторов, как протонирование субстрата, внутри- и межмолекулярная лабильность субстрата, реакции обмена лигандов

между релаксантом и субстратом, кинетика такого обмена, абсолютная концентрация субстрата, соотношение субстрат:релаксант и др. Оценена степень селективности, составлены корреляционные таблицы релаксационной эффективности для различных в структурном отношении функциональных групп. Сформулированы возможности и ограничения нового метода.

Методом ЯМР ^{13}C и ^{31}P с привлечением по мере необходимости резонанса на ядрах катионов проведено исследование растворов комплексонов (ИДА, НТА, ЭДДА, ЭДТА, ДТПА, ГФ, НТФ, ЭДДФ, ДТДФ) и ОЭДФ, а также комплексов этих хелантов состава ML , MHL , ML_2 с бериллием(II), кальцием(II), кадмием(II), ртутью(II), палладием(II), алюминием(III), индием(III), таллием(III), иттрием(III), лантаном(III), висмутом(III), германием(IV), оловом(IV), ванадием(V), молибденом(VI). При помощи парамагнитных релаксантов полностью или частично оценено строение комплексонатов и реально проявляемая дентатность в 34 соединениях.

В результате обобщения полученных данных сформулировано общее правило, в соответствии с которым в нормальных комплексонатах, образованных важнейшими полиаминополикарбонowymi кислотами, при потенциальной дентатности, меньшей или равной координационной емкости катиона, все донорные атомы лиганда координированы и не могут вытесняться из координационной сферы катиона молекулами воды. Вместе с тем показано, что для комплексонов аминокислотного ряда это правило не применимо.

Вторым, имеющим принципиальное значение для химии растворов

комплексонатов следствием выполненного нами анализа структур комплексов, является установление соответствия между способами координации комплекса аминокарбонового ряда катионом в кристаллической и жидкой фазах. Под соответствием понимается тот факт, что хелатированная часть структуры сохраняется при растворении кристалла в воде, а реально проявляемая дентатность и набор донорных атомов лиганда в координационной сфере "своего" катиона не изменяются, что впрочем не исключает возможности изменения в рамках данного соответствия расстояний металл-лиганд, координационных чисел катиона и угловых характеристик комплекса, а также присутствия в водных растворах наряду с адекватным кристаллическому аналогу других комплексов данного катиона с данным лигандом, имеющих строение, а чаще всего и состав, отличные от того, что наблюдалось для твердой фазы.

Отмеченные правила в свою очередь позволили выявить новые линейные корреляции между константами устойчивости комплексонатов. Найдено, что для комплексонатов ЭДТА кристаллографические расстояния металл-азот (Zd -катионы) или обратные им величины (лантаноиды) линейно коррелируют с величинами lgK_{ML} при условии соответствия строения комплексонатов в твердой фазе и в растворе. Показано, что растворимость комплексонатов антибатно коррелирует со степенью полимеризации их в твердой фазе. Впервые показано, что наличие линейных корреляций между lgK_{ML} и lgK_{HL} обусловлено образованием в водных растворах комплексов аминокарбонового ряда вилочных водородных связей.

Наряду с закономерностями общего характера были рассмотрены более частные, но принципиальные вопросы. Так, впервые экспериментально были зарегистрированы факты замыкания комплексоном 8- и 11-членных циклов; обнаружены и идентифицированы в водной фазе бидентатные фосфоновые группы; впервые получено прямое свидетельство первоначального присоединения протонов к свободным, а не к координированным COO -группам при протонировании комплексоната; у палладия(II) зафиксировано аномально большое координационное число 6 (что является проявлением общей тенденции завышения координационных чисел катионов в комплексонатах по сравнению с соединениями простых лигандов); выявлены различия в склонности к образованию бидентатно-мостиковых связей у карбоновых и фосфоновых групп и т. д.

Получен, систематизирован и обобщен новый спектроскопический материал. В частности, применительно к комплексонатам проведено сопоставление возможностей ИК и ЯМР спектроскопии, термографии и ЯМР широких линий. Предложен метод оценки количества молекул воды, координированных катионом, в рентгеноаморфных твердых объектах методом ЯМР широких линий. Впервые получены и обсуждены радиоспектроскопические данные о хелатных соединениях таллия(III) в водных растворах и твердом состоянии (константы спин-спинового взаимодействия, химические сдвиги ядер таллия-205).

Практическая значимость работы. Полученные экспериментальные данные и сформулированные на их основе закономерности позволяют существенным образом уточнить, а в некоторых аспектах и полностью

пересмотреть представления о строении комплексонов в водных растворах и о взаимосвязи строения со свойствами комплексных соединений. В конечном итоге они являются необходимым элементом современной теории действия комплексонов.

Разработанный новый метод идентификации координированных монодентатных карбоновых и бидентатных фосфоновых групп представляет интерес как при исследовании комплексонов, так и других полидентатных молекул, например оксокислот, а также биологических объектов. Наряду с этим релаксанты и методы их применения, предложенные нами, могут использоваться в практике радиоспектроскопических центров для упрощения спектров ЯМР (селективное уширение сигналов "свободных" лигандов). Опытные партии релаксанта наработаны и выпущены в НПО "ИРЕА".

Основные положения диссертации, выносимые на защиту, сформулированы в выводах.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались и получили одобрение на XXVI и XXVIII Международных конференциях по координационной химии (ICCC) в Порто (1988) и Йене (1990); на Первой международной конференции по прикладной бионеорганической химии (Ухань, 1990); на XIV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Ташкент, 1989); на II и III Всесоюзных совещаниях по химии и применению комплексонов и комплексонов металлов (Москва, 1983; Челябинск, 1988); на XII и XVII Всесоюзных Чугаевских совещаниях по химии комплексных соединений (Новосибирск, 1975; Минск, 1990) на VI, IX и X Всесоюзных совещаниях "Физические и математические

методы в координационной химии" (Кишинев, 1977, 1990; Новосибирск 1987); на II Всесоюзном совещании "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар, 1982); на II Всесоюзной конференции "Спектроскопия ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений" (Иркутск, 1983), на семинаре профессора Дж. Андерегга (Цюрих, 1984 г.) и др.

Публикации. По теме диссертации в соавторстве с Н. М. Дятловой и В. Я. Темкиной опубликована монография "Комплексоны и комплексонаты металлов", где автором самостоятельно написаны третья и четвертая главы, а также разделы 2.1; 2.2; 2.5 второй главы; опубликованы два обзора, а также свыше 70 статей и тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы (287 наименований). Работа изложена на 335 страницах текста, включая 35 таблиц и 69 рисунков.

Таблица 1.

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

ИДА	(H ₂ ida),	иминодиуксусная кислота
МИДА	(H ₂ mida),	N-метилиминодиуксусная кислота
ЭДДА	(H ₂ edda),	этилендиамин-N,N'-диуксусная кислота
НТА	(H ₃ nta),	нитрилотриуксусная кислота
ЭДТА	(H ₄ edta),	этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота
ЦГДТА	(H ₄ cdta),	1,2-циклогександиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота
ЭДДЯ	(H ₄ edds),	этилендиамин-N,N'-диянтарная кислота
ПДТА	(H ₄ pdta),	пропандиаминтетрауксусная кислота
ДТПА	(H ₅ dtpa),	диэтилтриамин-N,N,N',N',N'-пентауксусная кислота
ТТГА	(H ₆ ttha),	триэтилтетрамингексауксусная кислота

- ГМДА (H_4hmdta), гексаметилендиаминтетрауксусная кислота
 ГФ (H_5gph), глицинбис(метиленфосфоновая кислота)
 НТФ (H_6ntph), нитрилтри(метиленфосфоновая кислота)
 ЭДДИФ ($H_4eddiph$), этилендиамин-N,N'-ди(изопропилфосфоновая кислота)
 ДТДФ ($H_{10}dtpph$), диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота)
 ОЭДФ (H_4oedph), 1-оксиэтилендифосфоновая кислота
 М - металл, катион
 L - лиганд
 $K_{ML} = [ML] / [M] [L]$;
 $\beta_{ML_2} = [ML_2] / [M] [L]^2$
 μ - ионная сила ;
 Z = [парамагнетик] / [субстрат]
 ССВ - спин-спиновое взаимодействие
 КССВ - константа спин-спинового взаимодействия (J)
 ΔH - ширина линии ЯМР, Гц
 σ - химический сдвиг, миллионные доли (м. д.)
 T_2 - время спин-спиновой релаксации
 к.ч. - координационное число
 Ln - лантаноид
 R - радиус иона или межатомное расстояние

ЧАСТЬ I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕНТАТНОСТИ КОМПЛЕКСОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.

1.1. Исследование воздействия парамагнитных комплексов на параметры спектров ЯМР ^{13}C модельных соединений. Эффект селективной магнитной релаксации.

Спектроскопия ЯМР ^{13}C характеризуется наибольшей чувствительностью к изменениям; происходящим с органическим лигандом при его координации диамагнитным катионом. При этом для нелабиль-

ных в шкале времени ЯМР комплексонов нередко удается зафиксировать в виде индивидуальных сигналов структурно неравноценные фрагменты комплекса, в том числе аксиальные и экваториальные глицинатные циклы, "свободные" и координированные центральным катионом фрагменты. Однако, отнесение сигналов ЯМР к поглощению координированных и некоординированных карбоксилатных групп на основании химических сдвигов не представляется возможным.

Для уточнения факта координации карбоксилатной группы нами было предложено использовать результат воздействия на параметры спектров ЯМР ^{13}C раствора исследуемого субстрата парамагнитных релаксантов. В основе такого эксперимента лежит априорное предположение о том, что карбоксилатные группы (или другие донорные центры) субстрата, не координированные "своим" диамагнитным катионом, могут образовывать координационные связи с ионом-парамагнетиком, а соответствующие сигналы ЯМР при этом селективно уширяются. Координированные диамагнитным катионом карбоксилатные группы, напротив, не образуют с парамагнитным катионом координационных связей (или же формирование подобных связей происходит с несоизмеримо меньшей вероятностью, чем для некоординированных COO -групп). Соответственно сигналы ЯМР ^{13}C координированных диамагнитным катионом фрагментов лиганда уширяются в значительно меньшей степени. Селективное уширение сигналов ЯМР ^{13}C COO -групп комплексонов ранее не описано.

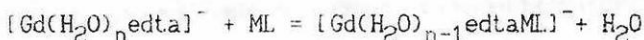
Действенность выдвинутого нами постулата проверялась на серии модельных соединений: лигандов (ацетата, пропионата натрия, динатриевой соли ЭДТА) и комплексов ЭДТА с ванадилем, германи-

ем(IV), оловом(IV) и лантаном(III), для которых имелись расщепленные структуры, а также веские основания полагать, что при переходе из кристаллической фазы в раствор эти комплексы не претерпевают существенных изменений. Сохранение структуры в растворе независимо контролировалось методом ЯМР. При выборе модельных комплексов мы дополнительно руководствовались требованием малой скорости внутри- и межжелатного обмена, хорошей растворимости в воде и соответствия исследуемого субстрата составу нормального моноядерного комплекса.

В качестве парамагнитных катионов были выбраны релаксанты гадолиний(III) и марганец(II), а также используемый в качестве компонента шифт-реагентов европи(III). Выбор комплексного соединения парамагнитного катиона определялся совокупностью разноплановых факторов. Простое введение в исследуемый раствор акваионов лантаноидов является нежелательным, поскольку, как правило, влечет за собой серию побочных процессов: образование осадка гидроксида $[Ln(OH)_3]$ при $pH > 6$; формирование с исследуемым субстратом ML малорастворимых биядерных комплексов типа $LnML$; вытеснение парамагнитным ионом диамагнитного катиона из субстрата. Вместе с тем чрезмерное экранирование иона лантаноида за счет его хелатирования (например в виде комплекса $[Gd(H_2O)_9(dtpa)]^{2-}$), хотя и позволяет стабилизировать релаксант по отношению к гидролизу и образованию биядерных комплексов, но, как показали наши исследования, резко снижает его релаксационную эффективность.

Оптимальными координационными соединениями оказались комплексы лантаноидов с ЭДТА и ЦГДА. Благодаря значительному

хелатозффекту гидролиз полностью подавляется до pH=11. При этом каждый из хелантов заполняет лишь часть координационной сферы иона лантаноида, оставляя пространство для двух-трех молекул воды. Последние в свою очередь могут легко замещаться на донорные атомы субстрата с образованием смешаннолигандных биядерных комплексов:



При неблагоприятном соотношении констант устойчивости комплексов в системе "релаксант-субстрат" возможна побочная реакция обмена лигандов, затрудняющая анализ:



В этом случае стабильность действия релаксанта в период накопления сигнала ЯМР в значительной степени зависит от скорости диссоциации релаксанта. При этом более предпочтительным оказалось использование комплексов парамагнитных ионов с ЦГДА, для которых период полураспада при pH 5-8 составляет приблизительно 2-4 часа.

В целом проведенные нами с модельными соединениями эксперименты позволили подтвердить правильность выдвинутых априорно положений. На рисунках 1-3 и в таблице 2 представлены результаты исследования воздействия комплекса $[\text{Gdedta}]^-$ на параметры спектров ЯМР ^{13}C комплексоната $[\text{VO}_2\text{edta}]^{3-}$. Этилендиаминтетраацетат ванадила содержит согласно структурным данным тетрадентатный лиганд, у которого по одной ацетатной ветви каждого из атомов азота координировано ванадием, а две другие - "свободны" от координации. Симметрия комплексонного аниона близка к C_2 . (см. рис. 1, А). Соответственно в спектре ЯМР этого соединения наблюдаются 5 линий равной интенсивности, легко относимых к поглощению атомов углерода COO ,

$(\text{CH}_2)_{\text{ac}}$ и $(\text{CH}_2)_{\text{en}}$ -групп комплексона. Однако, только введение парамагнетика позволяет выявить сигналы "свободных" от координации и координированных ванадилем фрагментов ЭДТА. Действительно при последовательном повышении мольного соотношения парамагнетик/субстрат (Z) было найдено, что только две из пяти линий спектра селективно уширяются, обнаруживая способность соответствующих ацетатных ветвей комплекса $[\text{VO}_2\text{edta}]^{3-}$ образовывать химические связи с гадолинием.

Исследование зависимости степени уширения от Z , показало, что при $Z < 0,1$ ширина линий ЯМР ^{13}C COO-групп линейно возрастает с ростом количества релаксанта в растворе (рис. 2), что хорошо согласуется с представлениями Соломона-Бломберг на о быстром обмене молекул субстрата в координационной сфере иона-парамагнетика. Отсутствие дополнительных линий в спектре свидетельствует о том, что релаксант не в состоянии изменить строение исследуемого комплексоната.

Нами была предпринята попытка оценить средние расстояния между атомами углерода комплексоната ванадила и ионом гадолиния в биядерном комплексе $[\text{GdedtaV}^-\text{edta}]^{4-}$. Для этого мы воспользовались координатами атомов в структуре Хорда для $\text{Na}_3\text{VO}_2\text{edta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, располагая ион гадолиния в плоскости некоординированной ванадилем COO-группы. Полученные при этом усредненные расстояния $\text{Gd}-\text{C}_1$ (рис. 3) хорошо коррелировали со степенью уширения соответствующих линий ЯМР (линейная корреляция между $(T_{2B})^{-1}$ и $R_{\text{C}_1-\text{Gd}}^{-6}$). Дополнительный анализ возможных конформаций биядерного агрегата показал, что атом углерода C_5 не может приблизиться к гадолинию на расстояния, меньшее, чем 5 Å. Таким образом, координированная ванадилем COO-группа в агрегате с релаксантом оказывается под таким же

парамагнитным воздействием, как и не входящие в координационную сферу гадолиния частицы.

Таблица 2.

Влияние концентрации $[Gd\text{edta}]^-$ на химический сдвиг σ , ширину линий ΔH и $(T_{2B})^{-1}$ спектров ЯМР¹³ 0,2 М раствора $[VO_2\text{edta}]^{3-}$ при pH = 6 и 20°C.

Z	ацетатные фрагменты ЭДТА				этилендиаминный фрагмент ЭДТА CH ₂ CH ₂
	координированный COO	Cl ₂	не координированный COO	CH ₂	
			σ , м. д.		
0	182,2	61,3	177,0	63,1	54,2
0,01	182,4	61,5	177,5	63,2	54,4
0,02	182,6	61,7	177,9	63,2	54,6
0,05	183,2	62,3	178,8	63,4	55,2
			ΔH , Гц		
0	7,6	10	4,3	10	6,0
0,01	10	16	21	21	10
0,02	10	15	30	28	12
0,05	12	24	82	49	17
			$(T_{2B})^{-1}$, сек ⁻¹		
0,01	7,2	19	52	43	13
0,02	6,6	16	79	57	16
0,05	14	44	250	123	35

T_{2A} - T_2 раствора субстрата; T_Z - T_2 раствора субстрата в присутствии парамагнетика; $(T_{2B})^{-1} = (T_{2Z})^{-1} - (T_{2A})^{-1}$.

Нами также было проведено исследование зависимости химических сдвигов σ от Z (для $[Gd\text{edta}]^-$); зависимости ширины линии и T_2 от

концентрации субстрата при постоянном Z ; зависимости релаксационной эффективности $(T_{2B}Z)^{-1}$ от природы релаксанта; характера влияния степени протонирования COO -группы на эффективность действия

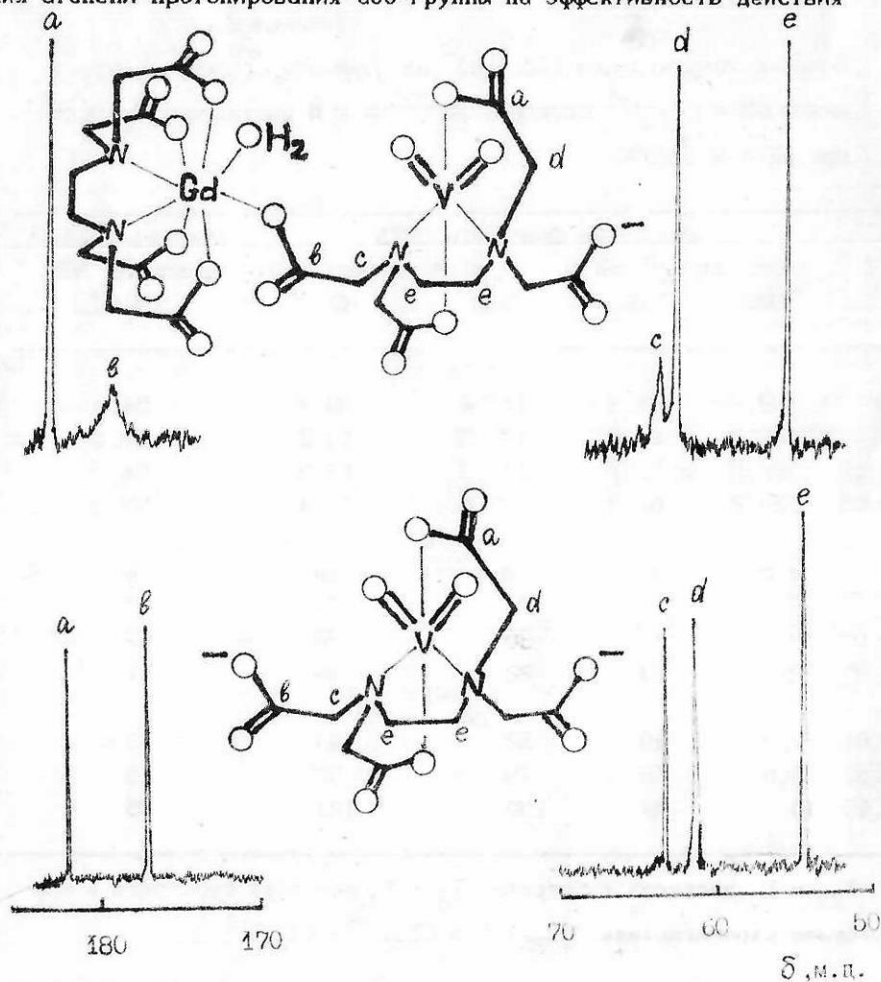


Рисунок 1. Эффект селективной релаксации ядер ^{13}C .
 субстрат - $[\text{VO}_2\text{edta}]^{3-}$, 0,2M; релаксant - $[\text{Gdedta}]^-$; pH=6; $Z=0.1$.

рис.2. Зависимость ширины линий ЯМР ^{13}C (ΔН) комплекса $[\text{VO}_2\text{edta}]^{3-}$ от Z ; релаксация - $[\text{Gd edta}]^{3-}$.

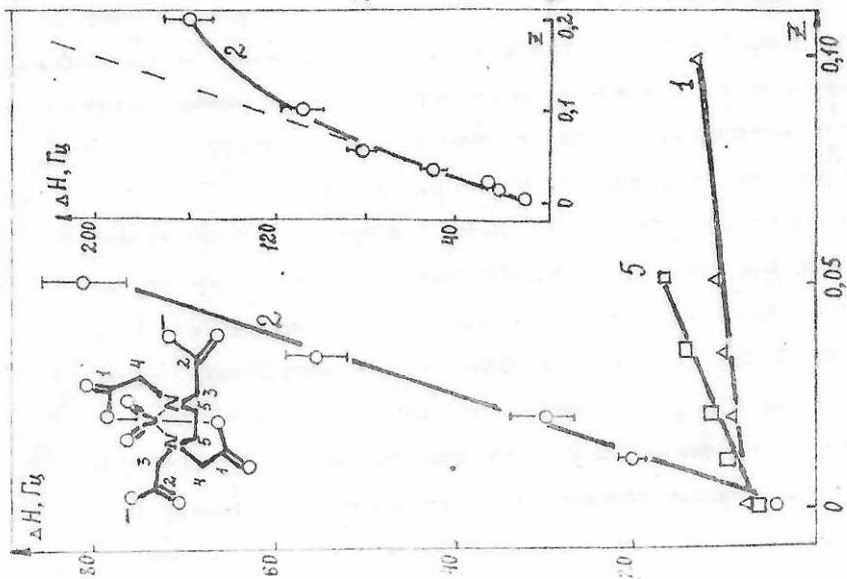
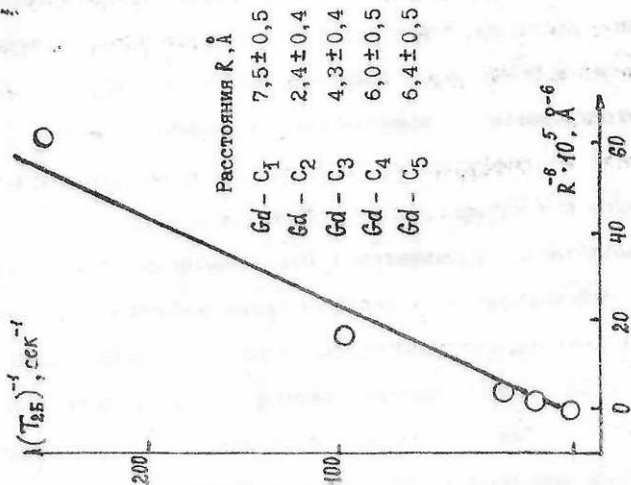


рис.3. Корреляция между $(T_{2B})^{-1}$ и $(R)^{-6}$ для $[\text{VO}_2\text{edta}]^{3-}$.



парамагнетика. В частности, было установлено, что величина парамагнитного уширения и селективность резко уменьшаются при разбавлении раствора. Этот результат обусловлен сдвигом равновесия диссоциации биядерного агрегата $[VO_2\text{edtaGdedta}]^{4-}$. Вместе с тем, концентрационная зависимость релаксационной эффективности указывает на диффузионный контроль скорости реакции обмена анионов субстрата в координационной сфере гадолиния.

Было также установлено, что химические сдвиги линейно возрастают с увеличением Z . При этом также наблюдается селективность изменения химических сдвигов сигналов координированных и некоординированных COO -групп, однако степень селективности оказалась примерно на порядок ниже по сравнению с парамагнитным уширением.

Протонирование COO -групп, как было показано на примере комплекса $[Ge(OH)Hedta]$ и ацетата натрия, приводит к снижению релаксационной эффективности парамагнетика. Тем не менее установлено, что идентификация некоординированных $COOH$ -групп на фоне координированных COO -групп принципиально возможна.

Для субстрата $[VO_2\text{edta}]^{3-}$ было проведено сравнение селективности действия различных релаксантов, а также шифт-реагента $[Eu\text{edta}]^-$ на сигналы координированных и некоординированных COO -групп (табл. 3). При этом было показано, что релаксационная селективность в случае $[Gdaq]^{3+}$, $[Gdedta]^-$ и $[Gdc\text{dta}]^-$ существенно выше селективности изменения химических сдвигов для всего рассмотренного ряда парамагнитных комплексов. Установлено, что степень экранирования парамагнитного иона комплексоном оказывает существенное влияние на селективность воздействия парамагнетика на субстрат.

Таблица 3.

Характеристики релаксантов (субстрат - $[\text{VO}_2\text{edta}]^{3-}$).

N	КОМПЛЕКС	РАБОЧИЙ ДИАПАЗОН pH	СЕЛЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ НА ^{13}C	
			хим. сдвиг	релаксация
1.	$[\text{Gdaq}]^{3+}$	< 4	2,4	27,4
2.	$[\text{Gd}(\text{ida})_2\text{aq}]^-$	5-8	1,6	11,0
3.	$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_x\text{edta}]^-$	2-12	3,0	18,1
4.	$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_x\text{cdta}]^-$	2-12	1,8	16,5
5.	$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_y\text{dtpa}]^{2-}$	2-13	1	4,2
6.	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_x\text{edta}]^-$	2-12	3,1	1-1,5
7.	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{edta}]^{2-}$	3-10	1	5

x = 2-3; y = 0-1

Оптимальными селективно действующими парамагнитными соединениями, как видно из данных таблицы 3, являются $[\text{Gd}(\text{edta})^-]$ и $[\text{Gd}(\text{cdta})^-]$.

Для наиболее эффективного релаксанта, $[\text{Gd}(\text{edta})^-]$, было проведено исследование серии модельных соединений (см. таблицу 4). При этом было установлено, что

- селективность действия парамагнетика распространяется как на сигналы ЯМР ^{13}C COO-групп, так и метиленовых атомов углерода ацетатного и этилендиаминного фрагментов комплексона;
- наиболее чувствительны к действию релаксантов сигналы ЯМР COO- и $(\text{CH}_2)_{\text{en}}$ -групп, а наименее - $(\text{CH}_2)_{\text{ac}}$ -групп;
- степень ионности или ковалентности связей металл-лиганд в субстрате не оказывает существенного влияния на степень уширения сигналов ЯМР координированных фрагментов комплексона.

1.2. Исследование воздействия релаксантов на параметры спектров ЯМР ^{31}P модельных соединений.

Для комплексоноватов с лигандами аминокислотного ряда рентгеноструктурные данные практически отсутствуют. Поэтому, помимо собственно радиоспектроскопических экспериментов, нами была предпринята постановка структурных работ, включая препаративные исследования, выделение монокристаллов. В качестве опорного лиганда использована ОЭДФ, а ионов-комплексообразователей - молибден(VI) и бериллий(II).

Из водных растворов были выделены и структурно проанализированы следующие кристаллогидраты^{*)}: $\text{Na}_5[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{oedph-H})]4\text{H}_2\text{O}$ (I); $(\text{NH}_4)_5[\text{MoO}_2\text{H}(\text{oedph})_2]5\text{H}_2\text{O}$ (II), $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_6\text{O}_{17}\text{H}_2(\text{oedph-H})_2]10\text{H}_2\text{O}$ (III). В (III) впервые для хелатов ОЭДФ было обнаружено, что алифатическая оксигруппа депротонирована и участвует в координации металла. Одновременно с этим свободные от координации атомы кислорода фосфоновых групп ОЭДФ оказались протонированными. Поскольку обычно ОЭДФ принято рассматривать как четырехосновную кислоту H_4I , для обозначения лиганда с отщепленным протоном алифатической оксигруппы мы использовали запись $[\text{oedph-H}]^{5-}$.

Примечательно, что в (III) все фосфоновые группы оказались бидентатными, координируя каждая по два атома молибдена. Однако, самой уникальной особенностью этого соединения является цепочечное строение оксомолибденового фрагмента Mo_6O_{17} . Вероятно такую, не имеющую пока аналогов конфигурацию, атомы молибдена приобретают в результате специфического расположения донорных

*) данные получены совместно с Э. А. Стариковой и И. А. Кроль

атомов ОЭДФ.

В (I) одна фосфоновая группа является монодентатной, а другая - бидентатной. Для (II) установлено, что оба лиганда равноценны, а фосфоновые группы - монодентатны. При этом атомы фосфора каждого из лигандов структурно неравноценны: одна фосфоновая группа располагается в транс-положении к диоксомолибденовому фрагменту, а другая - в цис-положении. Различия в длинах связей $Mo-O_{\text{транс}}$ и $Mo-O_{\text{цис}}$ весьма существенны, составляя 0.19-0.27 Å, и отчетливо проявляются в спектрах ЯМР ^{31}P водных растворов этого комплекса.

Другой модельной системой служили комплексы ОЭДФ с бериллием, для которых благодаря ССВ $^9Be-^{31}P$ можно было однозначно идентифицировать состав комплекса и определить дентатность лиганда.

Наконец, нами были также использованы монокристаллы комплексоната палладия $PdH_2eddiPh \cdot 2.5H_2O$, где палладий(II) координирует два атома азота и две монопротонированные фосфоновые группы.

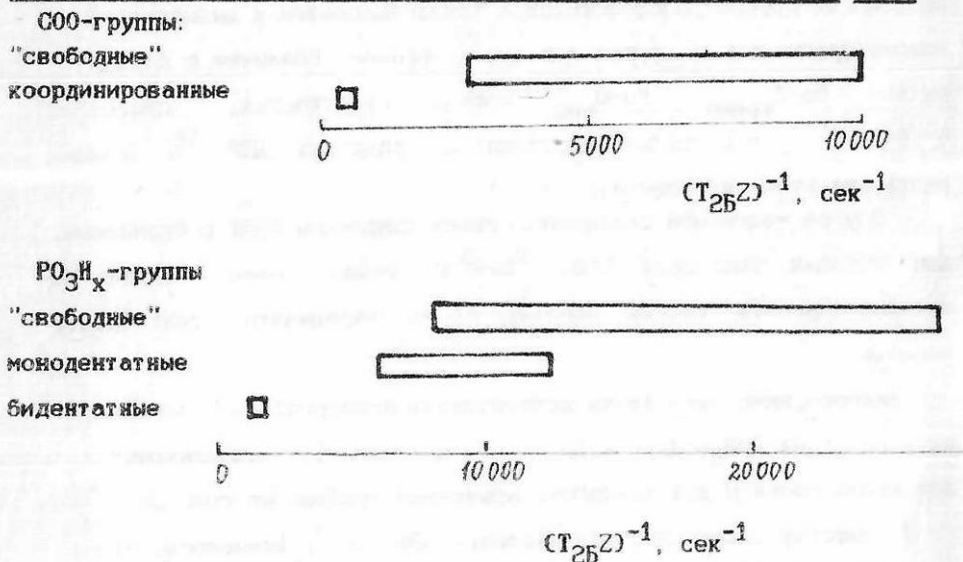
В качестве релаксанта использовали $[Gdcdta]^-$. Оказалось, что при введении парамагнетика в водный раствор фосфорсодержащего субстрата линии ЯМР координированных (монопротонированных и депротонированных) фосфоновых групп уширяются примерно в одинаковой степени по сравнению с сигналами "свободного" лиганда.

Однако оказалось, что сигналы бидентатных фосфоновых групп уширяются существенно слабее, чем линии монодентатных и некоординированных фрагментов хеланта. Таким образом, было показано, что предлагаемым методом в водном растворе могут быть идентифицированы только би- и более высокодентатные фосфоновые группы комплексов.

Наблюдаемые различия в характере селективности ЯМ-релаксации для карбоновых и фосфоновых групп хорошо коррелируют с различиями в донорных свойствах этих фрагментов комплексонов.

Таблица 5.

Корреляционные диаграммы релаксационной эффективности парамагнетиков для различных в структурном отношении карбоксилатных и фосфоновых групп



1.3. Радиоспектроскопия комплексонов в твердой фазе.

В рамках диссертации выполнен цикл работ по исследованию комплексонов и комплексонов в твердой фазе методом ЯМР широких линий. Проведено комплексное исследование этилендиаминтетраацетатов лантана и неодима методом ПМР, спектрографии и термического анализа. Показано, что в ряде случаев возможна идентификация стадий удаления внутри- и внешнесферной воды комплексонов.

Предложен метод определения количества молекул внутрисферной воды комплекса, основанный на сравнении вторых моментов спектров ЯМР центрального катиона исследуемого комплекса и его дейтерированного аналога.

ЧАСТЬ 2. ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОНАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ВЫЯВЛЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ РЕЛАКСАНТОВ.

Полученные для модельных соединений данные о релаксационной эффективности комплексонов гадолиния были использованы для систематических исследований строения комплексонов наиболее широко применяемых комплексонов: ИДА, НТА, ЭДТА, ДТПА, НТФ. Выбор катионов определялся кругом практически разрабатываемых отделом технологии комплексонов задач дезактивации поверхностей и выведения из живого организма токсичных металлов (Be^{2+} , Tl^{3+} , La^{3+} , Cd^{2+} , Bi^{3+}), создания радио- и флуоресцентных диагностических препаратов (In^{3+} , La^{3+}), получения биологически активных соединений (Mo^{6+} , V^{5+} , Ge^{4+} , Pd^{2+}), поиска оптимальных электролитов палладирования (Pd^{2+}). Наряду с этим набор катионов должен был удовлетворять требованиям охвата наиболее широкого спектра координационных чисел (от 4 у бериллия до 9 у лантана), степени ионности связей, а также соответствия условиям экспериментов по релаксации (диамагнетизм, малые скорости обмена).

Основные результаты представлены в таблице 6 и на рисунке 4. Полученный экспериментальный материал дает основания для следующих заключений общего характера.

1. Все четыре модельных комплекса ЭДТА, имевших согласно

Таблица 6.

Результаты определения строения комплексонатов, образованных лигандами аминокарбонового и фосфонового ряда, в водных растворах.

КОМПЛЕКС	ДЕНТАТНОСТЬ ЛИГАНДА		КООРДИНИРОВАНО		ПРИМЕЧАНИЕ
	потенциальная	реальная	атомов		
			0	N	
1	2	3	4	5	6
[Be $\text{nta}]^-$	4	4	3	1	
[Be(OH) $_2\text{H}_2\text{edta}]^{2-}$	6	2	2	0	координировано по одной СОО-группе каждого из атомов азота
[Cd $\text{dtpa}]^{3-}$	8	7	4	2	быстрый обмен СОО-групп
[Ca $\text{edta}]^{2-}$	6	(6)	(4)	2	быстрый межмолекуляр. обмен
[Al $\text{nta}]$	4	4	3	1	
[Al $\text{dtpa}]^{2-}$	8	6	3	3	см. рис. 4
[In(OH) $\text{dtpa}]^{3-}$	8	(7)	(4)	3	быстрый обмен СОО-групп
[Tl $\text{dtpa}]^{2-}$	8	8	5	3	см. рис. 4.
[Tl(NTA) $_2]^{3-}$	8	8*	6	2	обе молекулы НТА равноценны
[Tl(H $_2\text{O})_x\text{edta}]^-$	6	6*	4	2	x=2
[Tl(en) $\text{edta}]^-$	6(ЭДТА)	6*	4	2	en-лабилен
[Tl(ida) $\text{edta}]^{3-}$	6(ЭДТА)	6*	4	2	ИДА-лабилен
[Tl(NTA) $\text{edta}]^{4-}$	6(ЭДТА)	6*	4	2	НТА-лабилен
[TlH $_x(\text{gph})_2]^{x-10}$	8	8 \times *	3+?	1+?	x=0-5, лиганды неравноценны
[La(H $_2\text{O})_3\text{edta}]^-$	6	6	4	2	

1	2	3	4	5	6
$[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9\text{dtpa}]^{2-}$	8	8	5	3	
$[\text{Ge}(\text{OH})\text{Hedta}]$	6	5	3	2	
$[\text{Ge}(\text{OH})\text{edta}]^-$	6	5	3	2	
$[\text{Sn}(\text{OH})\text{edta}]^-$	6	6	4	2	
$[\text{VO}_2\text{edta}]^{3-}$	6	4	2	2	см. рис. 1
$[\text{VO}_2\text{dtpa}]^{4-}$	8	4	3	1	см. рис. 4
$[\text{BiHdtpa}]^-$	8	7	(4)	3	быстрый обмен COO-групп, центральная COO-группа коорд.
$[\text{Pdedta}]^{2-}$	6	4	2	2	симметричная коорд. ЭДГА
$[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$	6	4	2	2	оба лиганда равноценны
$[\text{Pd}(\text{nta})_2]^{4-}$	8	4*	2	2	- " -
$[\text{Pd}(\text{edda})_2]^{4-}$	8	4+2	2	4	лиганды равноценны
$[\text{Pddtpa}]^{3-}$	8	4	1	3	см. рис. 4
$[\text{AlH}_x\text{ntph}]^{x-6}$	4	2	2	0	НТФ имеет по одной "свободной", моно- и бидентатной фосфон. группе

*¹) определено без парамагнетика на основании констант ССВ и(или) химических сдвигов

рентгеноструктурным данным одноцентровое островное строение в кристаллическом состоянии, сохраняют дентатность и основные черты строения при переходе в водный раствор из кристаллической фазы.

Для остальных исследованных нами в растворе комплексов наблюдалось соответствие строению ближайших структурных аналогов. В частности, полученная нами картина координации лиганда в $[LaDtpa]^{2-}$ полностью соответствовала рентгеноструктурным данным для $BaNddtpa \cdot 3H_2O$; наша оценка реальной дентатности ЭДТА в $[Ti(H_2O)_x edta]^-$ совпала с данными для хелатированного фрагмента кристаллов $[Ti(en)edta]$, а в случае раствора комплекса $[Ti(нта)_2]^{3-}$ выявлена полная аналогия со способом координации НТА в кристаллах комплекса $KZr(нта)_2 \cdot 2H_2O$ и т. д. Проведенные нами сопоставления позволяют констатировать, что экстраполяция выводов рентгеноструктурного анализа на область водных растворов для комплексных анионов ML, слабо взаимодействующих с соседними фрагментами кристаллической решетки комплексонатов, является правомерной.

2. Для всех исследованных нами нормальных комплексов моно-, ди- и триаминных карбоксилсодержащих комплексонатов единственной причиной понижения потенциальной дентатности лиганда является координационная емкость катиона, но не конкуренция за место в координационной сфере металла между COO-группой и молекулой воды. Так, максимальная дентатность НТА (4) была установлена в комплексах с Al^{3+} и Tl^{3+} , ЭДТА (6) - для La^{3+} , Tl^{3+} , Sn^{4+} , ДТПА (8) - для La^{3+} , Tl^{3+} . Таким образом, для нелабильных комплексонатов, образованных лигандами аминокарбонового ряда, представления о понижении дентатности комплексона за счет вытеснения COO-групп молекулами воды из координационной сферы катиона (Шварценбах, Оакс, Йоргенсен, Эвила и др.) не нашли экспериментального подтверждения.

3. В тех нормальных комплексах, где потенциальная дентатность

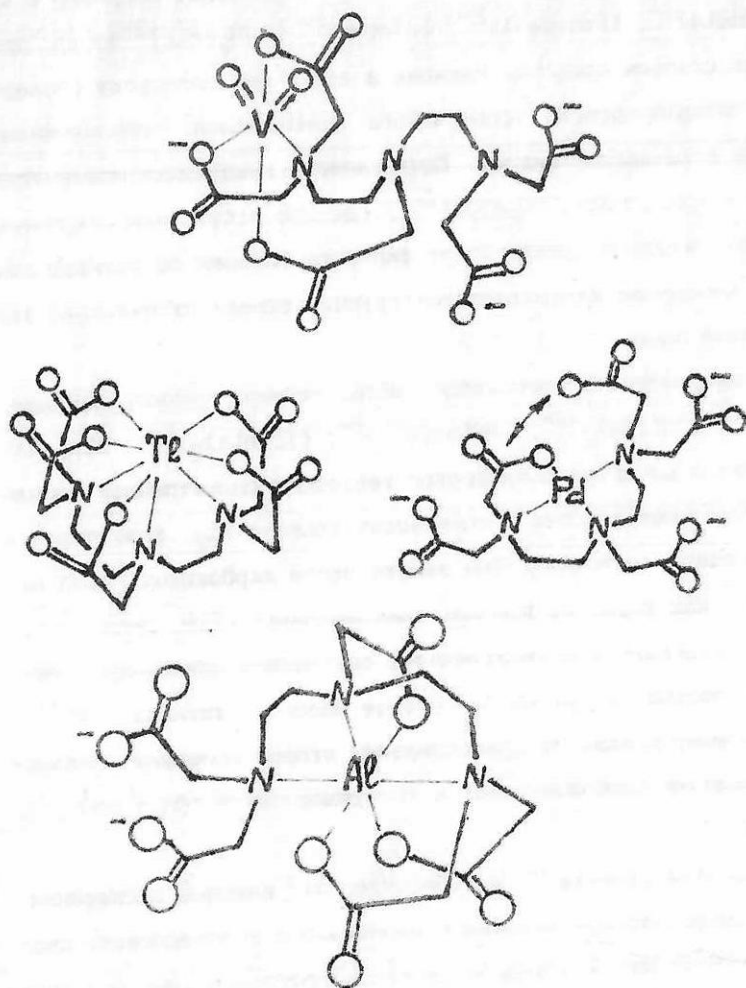


Рис. 4. Строеие комплексонатов ванадила, таллия, алюминия и палладия с ДТРА в водных растворах.

лиганда превышает координационную емкость катиона, например в случаях $[\text{Pd}(\text{edta})]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{dtpa})]^{2-}$, $[\text{VO}_2(\text{edta})]^{3-}$ и др., независимо от степени сродства катиона к азоту или кислороду преимущественно координируется атом азота комплексона, обеспечивающий замыкание пятичленных циклов. Единственным выявленным исключением оказался комплексопат $[\text{VO}_2(\text{dtpa})]^{4-}$, где при отсутствии стерических препятствий ванадий предпочитает замыкать больший по размеру цикл с атомом кислорода карбоксилатной группы, нежели пятичленный этилендиаминный цикл.

4. Исследование дикомплексов, образованных аминокарбоновыми лигандами ($[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{edda})_2]^{2-}$, $[\text{Tl}(\text{nta})_2]^{3-}$), показало, что в целом в растворе сохраняется тенденция симметричной координации молекул комплексона в комплексах состава ML_2 , выявленная в кристаллическом состоянии. При замене части карбоновых групп на фосфоновые, как видно на примере комплексопата $[\text{TlH}_x(\text{gph})_2]^{x-7}$, нарастает тенденция к асимметричному связыванию одноименных лигандов, приводящая в предельном случае малого катиона Al^{3+} и ИТФ к полному отказу от присоединения второй молекулы комплексона при наличии свободных мест в координационной сфере центрального атома.

5. На примере $[\text{Pd}(\text{edta})]^{2-}$ и $[\text{Ge}(\text{OH})\text{edta}]^-$ впервые экспериментально доказано, что при наличии у нормального комплексопата свободной ацетатной ветви в водном растворе протонированию подвергается именно эта ацетатная группа, а остальная часть комплексопата не претерпевает при этом структурных перестроек. Таким образом доказана справедливость выводов о механизме протонирования, сделан-

ная на основе сопоставления структур кристаллогидратов (Порай-Кочиц).

Наряду с закономерностями общего характера для растворов были выявлены некоторые принципиальные особенности структур комплексонатов.

Так одним из центральных вопросов координационной химии хелатирующих лигандов является проблема возможности (или невозможности) замыкания крупных циклов с числом звеньев, превышающим 6. В кристаллической фазе были обнаружены 8-членные Н-циклы; аналогичных металлоциклов с числом звеньев 7, 8 и более не зарегистрировано. Полученные нами данные для $[\text{VO}_2\text{dtpa}]^{4-}$ и $[\text{Be}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{edta}]^{2-}$ позволили впервые подтвердить принципиальную возможность замыкания соответственно 8- и 11-членного металлоциклов.

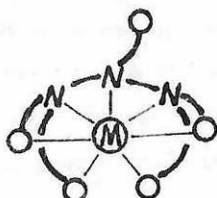
Другой весьма малоизученной в структурном отношении проблемой является вопрос о структурных функциях фосфоновых групп при их введении в молекулу комплексона вместо карбоновых. Выполненные до настоящего времени рентгеноструктурные работы не выявили новых структурных возможностей у имеющей иную по сравнению с COO -группой геометрию и иные донорные свойства фосфонатной группы. Единственная исследованная нами в растворе структура комплексоната алюминия с НТФ позволила обнаружить сразу несколько особенностей. Так, например, была впервые зарегистрирована бидентатная фосфоно-вая группа. Наряду с этим впервые обнаружено диспропорционирование структурных функций фосфоновых групп в рамках одного лиганда: у

молекулы ИТФ одна фосфоновая группа оказывается некоординированной при неполном насыщении координационной сферы иона алюминия, а другая - бидентатной.

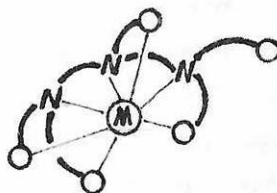
Исследование в водном растворе семи комплексонатов ДТПА позволило расширить представления о координационных возможностях этого универсального хеланта.

Для шести из семи исследованных нами комплексов в целом подтвердились выводы о преимущественной координации атомов азота, что позволяет охарактеризовать эту тенденцию как основную для комплексов ДТПА в кристаллическом и жидком состояниях. При этом для катионов малого ионного радиуса были обнаружены не описанные ранее варианты строения. Так у комплексоната алюминия(III) некоординированными оказались две крайние ацетатные ветви (см. рис. 4), т. е. лиганда обнаружил способность к низкосимметричной координации по сравнению с описанным ранее комплексом $[\text{CuH}_3\text{dtpa}]$.

В случае $[\text{VO}_2\text{dtpa}]^{4-}$ (см. рис. 4) асимметрия оказалась выраженной еще сильнее. Примечательно, что для катионов с к.ч. 7 (Cd, In) при переходе от сравнительно высокосимметричных комплексов ЭДТА к аналогичным соединениям ДТПА из двух возможных вариантов структур предпочтительным оказывается менее симметричный (II):



(I)



(II)

Правда, эта асимметрия в растворе несколько сглаживается за счет внутримолекулярного обмена крайних ацетатных ветвей в координационной сфере центрального иона так, что сигналы ЯМР "правого" и "левого" этилендиаминных фрагментов лиганда усредняются. Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что обмен происходит по вполне определенным правилам, выравнивая структурную неравноценность двух половин ДПА, но сохраняя структурную неэквивалентность между крайними ацетатными ветвями, принадлежащими одному атому азота.

По-видимому, общим правилом является понижение симметрии координации катиона лигандом при переходе от комплексов ЭДА к аналогичным соединениям ДПА. Если в случае ЭДА обе иминодиацетатные группы комплексона присоединяются к катиону равноценным образом и отклонения от этой тенденции могут быть вызваны только внешними причинами, например внедрением в шестикоординационный полиэдр катиона иона гидроксила, оксогруппы, либо протонированием (не всегда) одной из ацетатных ветвей комплексона, то в случае ДПА, напротив, равноценность иминодиацетатных фрагментов является скорее исключением.

Наконец, проведенные нами исследования позволили выявить ряд неизвестных ранее координационных особенностей ряда катионов. Так, для палладия в комплексе $[Pd(edda)_2]^{2-}$ в водном растворе была обнаружена неравноценность ацетогрупп при структурной эквивалентности этилендиаминных фрагментов. Это дало нам основания полагать, что в данном соединении помимо "нормальной" плоскоквадратной координации палладием четырех атомов азота от двух анионов ЭДА реализуется также экстраординация двух COO-групп. При этом связи Pd-O на-

столько слабы, что при введении парамагнетика соответствующие сигналы ЯМР ушிரяются также, как и в случае некоординированных COO-групп. Связи Pd-N, напротив, весьма прочны, и соответствующие сигналы ЯМР ^{13}C этилендиаминной цепочки не ушிரяются. В целом данный пример является экспериментальным подтверждением выявленной ранее в структурных работах тенденции повышения координационных чисел катионов при их взаимодействии с комплексонами.

ЧАСТЬ 3. НЕКОТОРЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И СВОЙСТВАМИ КОМПЛЕКСОНАТОВ.

Выявленные нами общие закономерности и особенности строения комплексонов были использованы для анализа некоторых частных, но принципиальных для развития теории действия комплексонов случаев взаимосвязи между строением и свойствами комплексонов.

3.1. Корреляции между константами устойчивости комплексонов.

Выяснение взаимосвязи между константами устойчивости комплексонов конкретного иона металла с набором различных лигандов или определенным лигандом с серией катионов является одной из основных целей исследования равновесий в растворах. Формальные математические выражения, описывающие связи между константами равновесия, обычно отражают корреляции самих констант и не могут рассматриваться как причинно-следственные отношения. Первопричиной любой подобной корреляции всегда является некая структурная общность рассматриваемых комплексонов, которая, как правило, не известна. Однако проведенные нами исследования строения комплексонов в водных растворах позволяют выявить для нормальных комплексонов аминокислот ряда такую общность - реально проявляемую комплексоном ден-

татность.

Тогда линейные корреляции логарифмов констант устойчивости комплексов для двух лигандов являются либо показателем изоструктурности комплексонов одного и того же катиона (как это наблюдалось Россотти для ЭДТА и ЦГДТА), либо свидетельствуют об однотипности изменений строения для какой-либо серии катионов при переходе от комплексов одного лиганда к соединениям другого. В частности, наблюдающаяся для комплексов ЭДТА и НТА линейная корреляция значений $\lg K_{ML}$ свидетельствует не об одинаковом строении комплексонов столь различных лигандов, а об однотипном изменении этого строения для большинства катионов, в данном случае - об увеличении реально проявляемой в растворе дентатности (от 4 в случае НТА до 6 в случае ЭДТА).

Наиболее наглядно определяющее влияние реально проявляемой дентатности может быть продемонстрировано на примере сопоставления констант устойчивости комплексов состава M_2L_2 для метилиминодиуксусной и нитрилотриуксусной кислот (рис. 5). Оказалось, что в координатах $\lg \beta_{M(mida)_2} - \lg \beta_{M(нта)_2}$ в первом приближении корреляция вообще отсутствует. Однако дальнейший анализ показал, что имеющаяся совокупность точек может быть представлена двумя прямыми с различным углом наклона, что свидетельствует о наличии двух типов изменения структуры при переходе от комплексов МИДА к соединениям НТА. Действительно, для крупных катионов с к.ч. 8 и 9 (Ca^{2+}, Y^{3+}, La^{3+}) общая реально проявляемая дентатность меняется от 6 (комплексы МИДА) до 8 (комплексы НТА). Этот вывод хорошо согласуется с рентгеноструктурными данными и

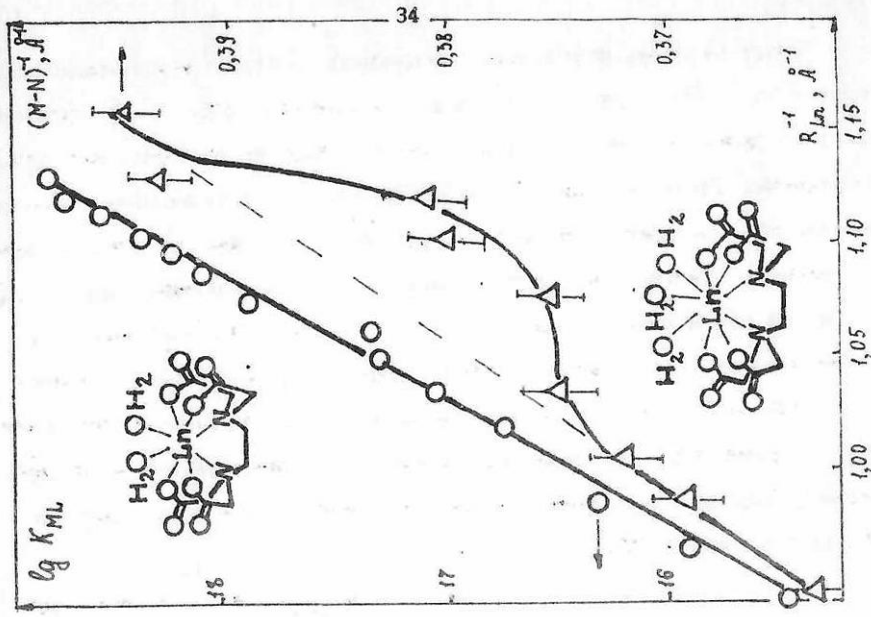


Рис. 5. Корреляция между значениями β_{ML_2} для НТА и ИДА.

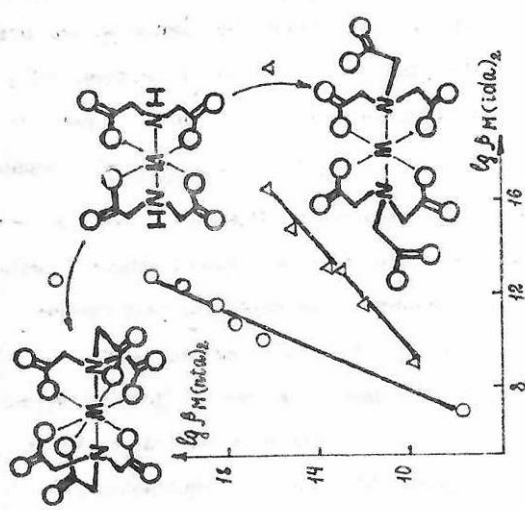


Рис. 6. Корреляция между $\lg K_{ML}$ (o), расстояниями M-N комплексов лантаноидов с ЭДА (Δ) и ионными радиусами лантаноидов R_{Ln} .

результатами релаксационных экспериментов. В случае катионов с к. ч. б (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и др.) общая дентатность при замене МИДА на НТА не изменяется: по одной ацетатной ветви НТА оказываются согласованно рентгеноструктурным и релаксационным данным некоординированными. Соответственно угол наклона корреляционных прямых в первом случае вдвое выше, чем во втором (когда он практически равен единице).

Аналогичные эффекты были установлены для пары таких лигандов, как ЭДТА и ДТПА.

Анализ полученных данных показывает, что комбинированное использование сведений о реальной дентатности и значений $\lg K_{ML}$ позволяет, зная строение нескольких комплексов и значения констант устойчивости, определять экстраполяцией значения неизвестных констант, а отклонения от корреляции рассматривать как признак структурного отклонения, либо как прямое указание на ошибку в измерении константы.

3.2. Корреляции констант протонирования комплексонов и констант образования комплексонатов.

Факт линейной корреляции значений $\lg K_{ML}$ и $\lg K_{HL}$ для серий монодентатных лигандов L однотипной структуры хорошо известен. Аналогия между протонированием монодентатного лиганда и его комплексобразованием сомнений не вызывает. Однако подобная корреляция была выявлена нами и для полидентатных комплексонов аминокарбонового ряда, что не могло не вызывать удивления, поскольку протон, присоединяясь лишь к одному донорному атому комплексона (при бетаиновом строении это атом азота), вообще говоря, не дол-

жен служить аналогом катиона, координирующего сразу несколько до-
норных атомов лиганда. Опираясь на наши данные по оценке строения
комплексонатов аминокарбонового ряда в водных растворах и на крис-
таллографические данные о наличии вилочных водородных связей в
структуре кристаллических комплексонатов, нам удалось преодолеть это
кажущееся противоречие.

Наблюдаемые корреляции устойчивости комплексонатов и pK моно-
протонированных лигандов привели нас к заключению, что аналогия в
свойствах катионов и протона является следствием образования
вилочных водородных связей, придающих протонированному лиганду
конфигурационное сходство с комплексонатом. Такая ситуация
реализуется только для хелантов, имеющих бетаиновое строение. Для
тиодиуксусной, этилендиотиодиуксусной кислот и их аналогов не обна-
ружено бетаинового строения и соответственно не найдено корреляций
в координатах $\lg K_{ML} - \lg K_{HL}$.

3.3. Корреляции между строением кристаллогидратов комплексонатов и их растворимостью.

Для 24 кристаллогидратов комплексов магния, кальция, стронция,
бария, никеля, меди, олова, кадмия, лантаноидов с ЭДТА и НТА было
проведено сопоставление кристаллической структуры со способностью
этих соединений переходить при комнатной температуре в водный рас-
твор.

В случае нормальных и биядерных комплексонатов ЭДТА отмечена
устойчивая тенденция понижения растворимости с ростом степени
"сшивки" анионов $[Medta]^{2-}$ внешнесферными катионами. При отсутст-
вии координационных связей между $[M^{2+aq}]$ и $[Medta]^{2-}$

растворимость составляет 0,1- 1,0 м л/л. Наличие полимерных цепочек $-([Maq]-[Medta]-[Maq]-[Medta])^n-$, возникающих при соединении двух хелиатированных фрагментов $[Medta]$ посредством бидентатно-мостиковых связей с акваионами внешнесферного катиона, снижает растворимость до 0,2-0,04 моль/л. Трехмерные полимеры имеют самую низкую растворимость: 0,02-0,001 моль/л. Нарушение полимерной цепочки, например за счет введения дополнительного лиганда (этилендиамина), приводит к существенному повышению растворимости. Примечательно, что свойства катионов, хелиатированных ЭДТА, существенного влияния на растворимость комплексонатов не оказывают.

Показано, что степень полимеризации комплексов играет определяющую роль и для растворимости комплексонатов НТА. Так, при переходе от комплекса $Ndnta \cdot 3H_2O$, отличающегося высокой степенью межмолекулярной "сшивки", к имеющему островную структуру $K_3[Nd(H_2O)(nta)_2] \cdot 5H_2O$ отмечается увеличение растворимости примерно в 1000 раз.

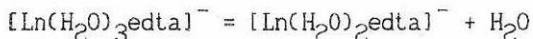
Установлено, что варьирование эффективной дентатности комплексона путем изменения соотношения металл:лиганд или введения дополнительных лигандов позволяет управлять содержанием комплексоната в водном растворе.

3.4. Некоторые соотношения между кристаллографическими параметрами комплексонатов и константами устойчивости соответствующих комплексов в водных растворах.

Выявленное нами при помощи релаксантов соответствие между строением островных комплексонатов в кристаллической фазе и в растворе делает оправданными некоторые сопоставления параметров

строения кристаллогидратов комплексонатов и их свойств в водных растворах.

В частности, нами была рассмотрена наиболее полно изученная кристаллографически и потенциметрически серия комплексонатов ML , образованных лантаноидами и ЭДТА (см. рис. 6). Оказалось, что значения $\lg K_{LnL}$ практически линейно зависят от $(R_{Ln^{3+}})^{-1}$, где R - ионный радиус лантаноида, что свидетельствует о преимущественно ионном характере связи лантаноидов с ЭДТА. Спектрофотометрически было обнаружено, что в "области" европия в водных растворах происходит изменение к.ч. ионов редкоземельных элементов:



При неизменной дентетности ЭДТА, равной 6, количество внутрисферных молекул воды уменьшается с 3 у лантана до 2 у лютеция. Вместе с тем, для выделенных из раствора кристаллогидратов было установлено, что подобная перестройка в кристаллическом состоянии несколько "запаздывает" по сравнению с раствором. Она происходит где-то в районе между Dy^{3+} и Er^{3+} .

Нами было проведено сопоставление кристаллографических расстояний металл-азот $(M-N)^{-1}$ и ионных радиусов (рис. 6). Оказалось, что "запаздывание" приводит к снижению эффективности взаимодействия металл-лиганд, а именно - к аномалиям в расстояниях $M-N$. Величина $(M-N)^{-1}$ линейно коррелирует с изменением обратного ионного радиуса и константой устойчивости ($\lg K_{ML}$) для тех соединений, у которых строение твердой и жидкой фазы идентично (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}), и довольно резко отклоняется от линейности в той области ряда лантаноидов, где наблюдается рас-

хождение между строением комплексоната в твердой фазе и в растворе

На более ограниченном экспериментальном и литературном материале нами было также проведено сопоставление констант устойчивости ($\lg K_{ML}$) с кристаллографическими расстояниями M-O и M-N для комплексов ЭДТА с Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , имеющих одинаковое строение в твердой фазе и в растворе. Оказалось, что если для M-N наблюдается линейная корреляция, то в случае M-O этого не происходит. Ограниченный структурный материал не позволяет на данном этапе делать сколько-нибудь широких обобщений. Однако представляется несомненным, что количественные взаимосвязи между кристаллографическими параметрами и свойствами комплексонатов в водных растворах (в данном случае значениями $\lg K_{ML}$) существуют.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Выявлен и описан эффект селективной магнитной релаксации ядер изотопов ^{13}C и ^{31}P , входящих в состав неравноценных в структурном отношении фрагментов в молекулах комплексонатов при образовании ими нелабильных комплексов с диамагнитными катионами в водных растворах. На модельных соединениях показано, что селективность парамагнитной релаксации является следствием избирательности соответствующих фрагментов комплексоната диамагнитного катиона по отношению к образованию химических связей с релаксантом.
2. На основе эффекта селективной релаксации разработан новый физический метод определения реальной дентатности комплексонатов в водных растворах. Установлено, что для строения комплексонатов в водных растворах.

дежно идентифицировать сигналы ЯМР ^{13}C координированных и некоординированных СОО-групп, а также этилендиаминных фрагментов. Для фосфоновых групп применение парамагнетика позволяет выделить сигналы ЯМР ^{31}P бидентатно связанных фрагментов $-\text{PO}_3\text{H}_x$ ($x=0; 1$) на фоне монодентатных и некоординированных групп.

Собраны и обобщены данные о влиянии на селективность действия парамагнетика таких факторов, как протонирование субстрата, внутри- и межмолекулярная лабильность исследуемого комплекса, реакции обмена лигандов между релаксантом и субстратом, кинетика этого обмена, концентрация субстрата, мольное соотношение субстрат: парамагнетик, природа релаксанта и др. Оценена степень селективности, составлены корреляционные таблицы релаксационной эффективности для различных в структурном отношении функциональных групп. Установлено и обосновано оптимальное строение комплекса парамагнетика, а также наиболее благоприятные условия его использования. Сформулированы возможности, охарактеризованы перспективы и ограничения нового метода.

3. Методом ЯМР ^{13}C и ^{31}P с использованием при необходимости резонанса на ядрах катионов проведено исследование растворов комплексов (ИДА, НТА, ЭДА, ДТПА, ГФ, НТФ, ЭДДФ, ДТДФ) и ОЭДФ, а также комплексов этих хелантов состава ML , MHL и ML_2 с бериллием(II), кальцием(II), кадмием(II), ртутью(II), палладием(II), алюминием(III), индием(III), таллием(III), иттрием(III), лантаном(III), висмутом(III), германием(IV), оловом(IV), ванадием(V), молибденом(VI). Полностью или частично оценено строение комплексов и реально проявляемая дентатность хелантов в 34 соеди-

нениях.

4. В результате обобщения полученных нами данных сформулировано общее правило, в соответствии с которым в нормальных комплексонах, образованных полиаминополикарбонowymi кислотами, при потенциальной дентатности, меньшей или равной координационной емкости катиона, все донорные атомы лиганда ($\text{N}, \text{O}_{\text{COO}}$) координированы и не могут вытесняться из координационной сферы катиона молекулами воды. Показано, что для комплексонов аминокислотного ряда это правило в общем случае не применимо, что отражает специфику в донорных свойствах фосфоновых и карбоновых групп.

5. Проведенное нами сопоставление строения комплексонов аминокислотного ряда в кристаллической и жидкой фазах позволяет констатировать, что хелатированная часть структуры комплексона при растворении, как правило, сохраняется, а реально проявляемая дентатность и набор донорных атомов лиганда в координационной сфере "своего" катиона не изменяются.

Прямым следствием этого правила является возможность соотнесения кристаллографических параметров со свойствами растворов, содержащих только один тип комплексона. В частности, нами было показано, что кристаллографические расстояния металл-азот линейно коррелируют с величинами $\lg K_{ML}$ для однотипно построенных комплексов 3d-катионов и лантаноидов.

6. Установлена определяющая роль влияния реально проявляемой дентатности комплексона на устойчивость комплексона и селективность комплексообразования. Показано, что линейность корреляций

типа $\lg K_{ML} - \lg K_{ML}$ обусловлена постоянством реальной дентатности лиганда. Правильная оценка дентатности позволяет при наличии определенного набора констант устойчивости прогнозировать неизвестные значения $\lg K_{ML}$ и, наоборот, по соотношению констант оценивать строение комплексоната.

7. Предложена концепция строения монопротонированных анионов комплексонов в водных растворах, основанная на аналогии со строением полностью протонированных лигандов в кристаллическом состоянии. Показано, что наличие корреляций между $\lg K_{ML}$ и $\lg K_{HL}$ обусловлено образованием в водных растворах комплексонов, имеющих бетаиновое строение, вилочных водородных внутримолекулярных связей. Установлено, что для комплексонов, не имеющих цвиттер-ионного строения, подобные корреляции не характерны.

8. Показано, что по мере замещения карбоновых групп на фосфоновые понижается тенденция к формированию комплексов ML_2 , при этом появляется неравноценность в координации обоих лигандов.

9. Установлено, что при переходе от комплексов ЭДТА к комплексонатам, образованным ДТНА, как правило, понижается симметрия лиганда.

10. Наряду с закономерностями общего характера в процессе выполнения данной работы были решены частные, но принципиальные для химии комплексонов вопросы. Так, впервые экспериментально зарегистрирован факт замыкания комплексонем в водном растворе 8-членного цикла; обнаружены и идентифицированы бидентатные фосфоновые группы; впервые получено прямое свидетельство первоначального присоединения протонов к свободным, а не к коорди-

нированными COO-группам в процессе протитирования комплексоната; зафиксировано к.ч.б в комплексонате палладия и показано, что прочность связей экстраординированных COO-групп существенно меньше, чем в случае обычных связей; выявлены различия в склонности к образованию бидентатно-мостиковых связей у карбоновых и фосфоновых групп комплексонов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. М., Химия, 1988. 544 с.
2. Дятлова Н.М., Попов К.И., Рудомино М.В., Мальцева Ю.В. Бифункциональные комплексоны - новые реагенты для медицины. Обзорная информация. Серия "Реактивы и особо чистые вещества". М., ИРЕА, НИИТЭХИМ. 1989. 22 с.
3. Литвинова Т.В., Попов К.И., Темкина В.Я. Анализ отечественного и зарубежного ассортимента комплексонов и их производных. // Химические реактивы и особо чистые вещества. М., ИРЕА. 1990. Выпуск 52. С.197-201.
4. Попов К.И., Чуваев В.Ф., Мартыненко Л.И., Спицын В.И. Исследование состояния гидратной воды в этилендиаминтетраацетате неодима. // Известия АН СССР, серия химич. 1975. №8. С.1710-1714.
5. Попов К.И., Мартыненко Л.И., Чуваев В.Ф., Печурова Н.И., Спицын В.И. Исследование состояния гидратной воды в этилендиаминтетраацетатах редкоземельных элементов методом ПМР. // Известия АН СССР, серия химич. 1976. № 4. С. 725-730.

6. Попов К. И., Чуваев В. Ф., Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Исследование дегидратации этилендиаминтетраацетата лантана. // Доклады АН СССР. 1976. Т. 229. № 6. С. 1389-1392.
7. Баринов А. В., Печурова Н. И., Мартыненко Л. И., Попов К. И., Спицын В. И. Смешаннометалльные этилендиаминтетраацетаты неодима и щелочноземельных элементов. // Известия АН СССР, серия химич. 1977. № 6. С. 1235-1239.
8. Попов К. И., Векшин В. В., Чуваев В. Ф., Печурова Н. И. Исследование этилендиаминтетраацетатов таллия(III) методом ЯМР ^{205}Tl . // Известия АН СССР, серия химич. 1978. № 5. С. 1195-1196.
9. Попов К. И., Парченко В. Е., Митрофанова Н. Д., Дятлова Н. М. Использование вторых моментов спектров ЯМР низкого разрешения для установления координации молекул воды центральным ионом комплекса в твердом теле. // Коорд. химия 1982. Т. 8. № 8. С. 1021-1024.
10. Попов К. И., Парченко В. Е., Чуваев В. Ф., Дятлова Н. М. Исследование методом ЯМР ^{31}P и ^1H поликристаллической нитрилотриметиленфосфоновой кислоты. // Ж. неорг. химии. 1982. Т. 27. № 11. С. 2756-2758.
11. Парченко В. Е., Попов К. И., Григорьев А. И., Дятлова Н. М. Изучение строения нитрилотриметиленфосфонатов Al(III) в растворе методом ЯМР ^1H и ^{31}P . // Коорд. химия 1984. Т. 10, № 9. С. 1187-1193.
12. Парченко В. Е., Попов К. И., Григорьев А. И., Никитина Л. В., Дятлова Н. М. Исследование комплексообразования Al(III) с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой методом ЯМР ^{27}Al . // Коорд. химия. 1984. Т. 10. № 4. С. 492-496
13. Anderegg G., Popov K., Pregosin P. Nitrogen-NMR Studies on the Protonation of 2-(Aminomethyl)pyridine and Tris(2-pyridyl)methylamine. // Helvetica Chimica Acta. 1986. V. 69. P. 329-332.
14. Anderegg G., Popov K., Pregosin P. S. ^{13}C NMR Studies of Polyaminocarboxylate Complexes of Tl(III). // Magnetic Res in Chem. 1987. V. 25. № 1, P. 84-86.
15. Парченко В. Е., Григорьев А. И., Литвинова Л. А., Попов К. И. Изучение комплексообразования иттрия с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой методом ПМР. // Ж. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 3. С. 596-599.

16. Григорьев А.И., Ларченко В.Е., Попов К.И., Литвинова Л.А. Комплексообразование Be^{2+} с оксиэтилидендифосфоновой кислотой по данным ЯМР ^1H , ^9Be и ^{31}P . // Ж. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 6. С. 1326-1330.

17. Dyatlova N.M., Popov K.I., Dobrycova H.O., Krol I.A. Molybdenum(VI) complexes with hydroxyethylidenediphosphonic acid. Book of Abstr. XXVI Int. Conf. Coord. Chem. (Supplement) 1988. Porto. C 74.

18. Попов К.И. Об использовании корреляций между константами устойчивости комплексонов в растворе для выявления однотипно построенных комплексов. Тезисы III Всесоюзного совещания по химии и применению комплексонов и комплексонов металлов. Челябинск. 1988. С. 53.

19. Попов К.И., Дятлова Н.М. Формирование Н-циклов в растворах комплексонов. Там же, С. 55.

20. Попов К.И., Кожанова С.П. Взаимодействие комплексонов с пероксидазой. Там же, С. 287.

21. Давидович Р.П., Самсонова И.Н., Попов К.И. Комплексные соединения сурьмы(III) и висмута(III) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой. Там же, С. 111.

22. Вендило А.Г., Попов К.И., Каслина Н.А., Кессених А.В. Изучение образования комплексонов Pd(II) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой методом ЯМР ^{13}C . Там же, С. 61.

23. Никитенко С.И., Попов К.И. Изучение растворов этилендиаминтетраацетата лютеция(III) методом ПМР-спектроскопии высокого разрешения. Там же, С. 59.

24. Ларченко В.Е., Григорьев А.И., Попов К.И. Золеобразование в водных растворах нитрилотриметиленфосфонатов лантана(III) и иттрия(III). Там же, С. 58.

25. Попов К.И., Леонтьева М.В., Дятлова Н.М. О корреляции между строением и растворимостью кристаллогидратов комплексов ЭДТА с металлами. // Химические реактивы и особо чистые вещества. М., ВНИИ ИРЕА, научные труды. 1989. Вып. 51. С. 51-55.

26. Попов К.И. О возможностях применения метода в. о. р. х. момен-

тов ЯМР ^{31}P для изучения характера протонирования фосфоновых групп в поликристаллических фосфорсодержащих комплексонах. // Там же, 1988. Вып. 50, С. 83-89.

27. Попов К. И. Исследование методом ЯМР ^{13}C водных растворов диэтилентриаминпентаацетатов кадмия. // Там же, 1988. Вып. 50, С. 90-93.

28. Попов К. И., Митрофанова Н. Д., Макаревич Л. А. Растворимость нитрилотриацетатов РЗЭ. // Там же, 1990. Вып. 52. С. 74-76.

29. Попов К. И. ЯМР широких линий ^{1}H и ^{31}P поликристаллических комплексонов. // Там же, 1990. Вып. 52, С. 67-70.

30. Popov K. I., Vendilo A. G., Djallova N. M. On the possibilities and Conditions of Determination of polyaminepolycarbonic Acids real Denticity in Complexes by NMR ^{13}C with the usage of paramagnetic selectively acting Relaxants. Abstr. of XXVIII Int. Conf. on Coord. Chem. 1990. Gera. V. 3, P. 126.

31. Попов К. И., Ковалева Н. Е., Каслина Н. А. О дентатности диэтилентриаминпентаацетата в комплексонате таллия(III). // Журнал неорг. химии 1990. Т. 35. №5, С. 2048-2049.

32. Толкачева Е. О., Попов К. И., Кроль И. А., Старикова Э. А., Дятлова Н. М. Условия образования и кристаллизации диоксокомплексов Mo(VI) с 1-оксиэтилидендифосфоновой кислотой (H_4L) в водных средах. Кристаллическая структура $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_2\text{H}_3\text{L}_2] \cdot 6.5 \text{H}_2\text{O}$. // Журнал неорг. химии 1990. Т. 34, №9, С. 2265-2272.

33. Кроль И. А., Толкачева Е. О., Старикова Э. А., Попов К. И. Слоистый характер кристаллической структуры $\text{NH}_4\text{Na}_4[\text{MoO}_2(\text{HL})\text{L}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, H_4L - 1-оксиэтилидендифосфоновая кислота. // Коорд. химия. 1990. Т. 16, №12, С. 1621-1627.

34. Popov K. I., Vendilo A. G., Djallova N. M. Determination of Polyaminocarboxylate Ligand's Denticity by ^{13}C NMR Paramagnetic Linebroadening. // Magn. Res. in Chem. 1991. V. 29. №4, P. 301-303.

35. Попов К. И., Вендило А. Г., Дятлова Н. М. О селективности уширения линий в спектрах ЯМР ^{13}C этилендиаминтетраацетата ванадия(V) при его взаимодействии с парамагнитными комплексами гадолиния(III) в растворе. // Доклады АН СССР. 1990. Т. 314. №3, С. 660-664.

36. Попов К. И., Сейфуллина И. И., Баталова Т. П. Исследование

водных растворов этилендиаминтетраацетата германия методом ЯМР ^{13}C . // Коорд. химия. 1991. Т. 17, N4, С. 452-454.

37. Попов К. И., Ковалева Н. Е., Вендило А. Г., Дятлова Н. М. Строение диэтилентриаминпентаацетата алюминия в водном растворе. // Журнал неорг. химии 1991. Т. 36. N4, С. 1021-1023.

38. Попов К. И., Парченко В. Е. Селективное парамагнитное уширение линий ЯМР ^{31}P в растворе комплекса нитрилотриметиленфосфоната алюминия. // Журнал неорг. химии 1991. Т. 36. N4, С. 1019-1020.

39. Попов К. И., Толкачева Е. О., Дятлова Н. М. Селективное уширение спектров ЯМР ^{13}C раствора диэтилентриаминпентаацетата ванадила циклогександиаминтетраацетатом гадолиния. // Журнал неорг. химии 1991. Т. 36, N4, С. 1017-1018.

40. Попов К. И., Вендило А. Г., Дятлова Н. М. Экспериментальный метод определения дентатности лиганда в водных растворах комплексных соединений полиаминополикарбоновых кислот. // Теор. эксп. хим. 1991. N3, С. 316-319.

41. Сапронов А. Р., Славянский А. А., Попов К. И., Гаврилов А. М. Способ очистки диффузионного сока. АС СССР N 1234423 от 27.12.84.

42. Дятлова Н. М., Попов К. И., Солоп К. А. и др. АС СССР N 4703749 от 12.12.89.

43. Djatlova N. M., Popov K. I., Tsareva Z. I. Complexes of Biometals as Fertilisers. Abstr. Int. Symp. on Appl. Bioinorg. Chem. WUHAN, China. 1990. P. 43.

44. Толкачева Е. О., Попов К. И., Гуревич М. Э., Кроль И. А. Комплексообразование Mo(VI) с 1-оксиэтилидендифосфоновой кислотой (H_4L) в концентрированных водных растворах по данным ЯМР ^{31}P . Тез. докл. X Всесоюз. Совец. "Физические методы в координационной химии", 1990. Кишинев. С. 170.

45. Попов К. И., Вендило А. Г. Селективное уширение сигналов ЯМР ^{13}C диамагнитных комплексонов комплексами гадолиния в растворах. Там же, С. 147.

46. Попов К. И., Дятлова Н. М., Вендило А. Г., Каслина И. А. О возможности определения строения комплексов полиаминополикарбоновых кислот методом ЯМР ^{13}C с использованием селективно действующих пара-

магнитных релаксантов. Сб. рефератов докладов и сообщений XIV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 1989. Ташкент. Т. 1, С. 113.

47. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Полов К. И. "Современные аспекты координационной химии комплексонов" в сборнике Координационная химия, Нова Сайенс Паблишерс, Нью Йорк, 1991. 100 с. (в печати).

Handwritten signature or mark

ПОПОВ
КОНСТАНТИН ИВАНОВИЧ

П30124 Подписано к печати сентября 1991 г. Формат 60x90 1/16
Объем 2,0 печ. л. Тираж 100 экз. Заказ N 95 Бесплатно

Отпечатано: ИРЕА, 107258 , МОСКВА, Богородский вал, 3.

12010