

На правах рукописи

ЛОГВИНОВА ВЕРА БОГДАНОВНА

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОНАТОВ СВИНЦА(II)
С АНИОНАМИ АМИНОПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

г. Владивосток – 2003 г.

119371

Работа выполнена в лаборатории химии редких металлов Института
химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
г. Владивосток.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Р.Л. Давидович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Н.П. Шапкин

кандидат химических наук
старший научный сотрудник
С.А. Полищук

Ведущая организация - Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита состоится «.....».....200...г. вчасов

на заседании регионального диссертационного совета Д 005. 001. 01 в
Дальневосточном отделении Российской академии наук по адресу:
690022 г. Владивосток-22, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Институт
химии ДВО РАН

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Дальневосточного отделения РАН

Автореферат разослан «.....» 200...г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук

Н.С. Блищенко

2003-A
19371

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

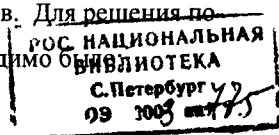
Актуальность проблемы. Координационные соединения металлов с комплексонами в качестве лигандов нашли широкое применение не только в аналитической химии, где они используются для определения практически всех элементов, но и в различных областях науки и техники. В последние годы комплексоны металлов привлекают внимание исследователей как перспективные объекты для биологии и медицины.

Широко применяемыми и наиболее известными комплексонами являются: моноаминные (иминодиуксусная – H_2Ida , нитрилотриуксусная – H_3Nta), диаминные (этилендиаминтетрауксусная – H_4Edta) и триаминные (диэтилентриаминпентауксусная – H_5Dtpa) кислоты.

Наиболее полно изучены комплексоны щелочных и двухвалентных металлов, редкоземельных элементов, а также сурьмы и висмута. В отличие от них, комплексные соединения свинца(II) с аминополикарбоксилатными лигандами практически не изучены. Имеющиеся в литературе сведения о комплексонах свинца(II) немногочисленны и противоречивы. В то же время комплексоны представляют значительный интерес для связывания токсичного металла свинца(II) и вывода его из организма. На пути целенаправленного поиска новых соединений с заданными свойствами очень важно получить сведения о способе образования, а также выявить основные кристаллохимические закономерности их формирования.

Цель работы: синтез и исследование новых координационных соединений свинца(II) с анионами аминополикарбоновых кислот (H_2Ida , H_3Nta , H_4Edta , H_5Dtpa), установление связи между условиями образования, составом и строением синтезированных комплексонов.

Для решения поставленной в диссертационной работе задачи необходимо



1. Провести систематическое исследование по разработке методов синтеза комплексонов свинца(II) с анионами наиболее часто применяемых на практике аминополикарбоновых кислот с различными внешнесферными катионами.
2. Разработать методы получения и синтезировать новый класс смешанных комплексонов свинца(II).
3. Исследовать строение полученных комплексонов свинца(II).
4. Установить связь между условиями образования, составом и строением синтезированных комплексонов.

Научная новизна исследования определяется следующими положениями:

1. Разработаны методы получения и впервые синтезированы новые комплексные соединения свинца(II) с анионами аминополикарбоновых кислот с различными внешнесферными катионами.
2. Синтезирован и исследован новый класс смешанных комплексонов свинца(II) с анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты и тиокарбамидом.
3. Установлена зависимость комплексообразования от pH среды, а также связь между условиями образования, составом и строением комплексонов свинца(II) с анионами аминополикарбоновых кислот.
4. Изучено строение 13 комплексонов свинца(II), выявлены новые мотивы их строения.

Практическая значимость работы. Синтезированы и детально исследованы 32 новых комплексонов свинца(II) с анионами аминополикарбоновых кислот, а также со смешанными лигандами. ИК-спектроскопические, рентгенометрические и термогравиметрические характеристики исследованных комплексонов свинца(II) могут быть использованы в качестве справочного материала при изучении координационных соединений свинца(II) с органическими лигандами. Полученные в работе данные

представляют интерес для установления фундаментальных закономерностей строения комплексонов $Pb(II)$ с органическими лигандами и направленного синтеза новых соединений свинца с заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-32255а).

На защиту автор выносит:

1. Закономерности и особенности синтеза новых комплексонов свинца(II) с различными внешнесферными катионами и со смешанными лигандами.
2. Состав, ИК-спектроскопические исследования, структура, термические свойства полученных комплексонов свинца(II).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Росгов-на-Дону, 2001).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 статей в научных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из: введения, 5 глав, заключения, выводов, списка литературы, включающего 107 наименований, и приложения. Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 29 рисунков и 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность, сформулирована основная цель исследования, указана практическая значимость и новизна полученных результатов.

В первой главе проведен анализ научной литературы, свидетельствующий о том, что комплексным соединениям $Pb(II)$ с аминополикарбонowymi лигандами посвящено относительно небольшое число работ. Как правило, публикации ограничиваются лишь описанием кристаллических структур.

Во второй главе приводятся данные об использованных в работе реагентах, описание методик получения координационных соединений, а также отражено приборное оформление экспериментов. Комплексные соединения свинца(II) с аминополикарбоновыми кислотами изучены методами химического, термогравиметрического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, а также ИК-спектроскопии.

Третья глава посвящена описанию методов получения впервые синтезированных и исследованных моноаминных комплексонатов свинца(II): иминодиацетатов и нитрилотриацетатов.

Моноаминные комплексонаты свинца(II)

Нами впервые разработаны методы получения иминодиацетатов свинца(II) в кристаллическом состоянии в системе (Pb^{2+} - H_2Ida) и определены их составы. Установлена зависимость состава от мольного отношения реагирующих компонентов в растворе и от кислотности среды. В системе PbO - H_2Ida - H_2O в интервале мольных отношений компонентов $\text{PbO} : \text{H}_2\text{Ida}$ 1:1–1:5 установлено образование трех индивидуальных иминодиацетатов свинца(II): $\text{Pb}(\text{Ida})$ (1:1, $\text{pH}=4.7$), $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:2–1:3, $\text{pH}=3.6\text{--}3.3$) и $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:4–1:5, $\text{pH}=3$) (рис. 1).

Из кристаллогидратов $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в щелочной среде образуется безводный $\text{Pb}(\text{Ida})$. Последний же в присутствии избытка H_2Ida легко превращается в моно- и гексагидрат в зависимости от количества кислоты, т. е. при соотношении 1:1 образуется $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при отношении 1:3- $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Моногидрат и гексагидрат взаимопревращаются в зависимости от условий: $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в избытке H_2Ida (отношение 1:2) превращается в $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, последний же согласно термогравиметрии при нагревании до 135°C теряет 5 молекул воды с образованием $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

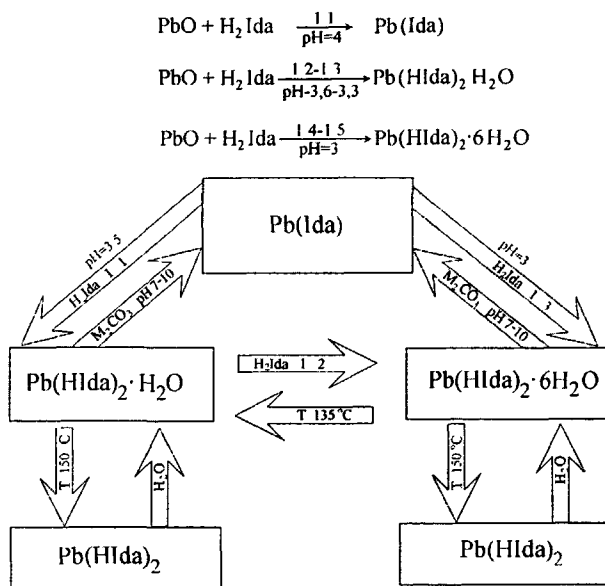


Рис.1. Схема образования и взаимопревращения иминодиацетатов свинца(II)

Исследование термической устойчивости иминодиацетатов показало, что комплексонат Pb(Ida) не претерпевает изменений при нагревании его до 250°C , а дальше начинается разложение соединения.

Дегидратация $\text{Pb(HIda)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ протекает в одну стадию при сравнительно высокой температуре $150 - 200^\circ\text{C}$ (рис. 2). Образующийся в процессе дегидратации безводный Pb(HIda)_2 представляет собой индивидуальное соединение с характерной дифрактограммой.

На термограмме $\text{Pb(HIda)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) в интервале температур от 20 до 300°C наблюдаются 4 эндотермических эффекта. Первый небольшой эндотермический эффект при 70°C связан с плавлением вещества. Одновременно при этой температуре начинается дегидратация комплексоната, которая протекает в две стадии. На первом этапе, судя по термограмме, в

интервале температур 70-135° С отщепляются 5 молекул H_2O с образованием $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Как и в случае $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, удаление шестой молекулы воды из $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ происходит при 135 - 170° С, а разложение образовавшегося безводного $\text{Pb}(\text{HIda})_2$ начинается при 210° С. Представляется интересным то, что при температуре 150° С оба соединения, теряя молекулу воды, превращаются в безводный $\text{Pb}(\text{HIda})_2$, а при взаимодействии обезвоженного соединения с водой образуется то соединение, из которого оно было получено, что подтверждено ИК-спектроскопическими исследованиями (рис. 4-6).

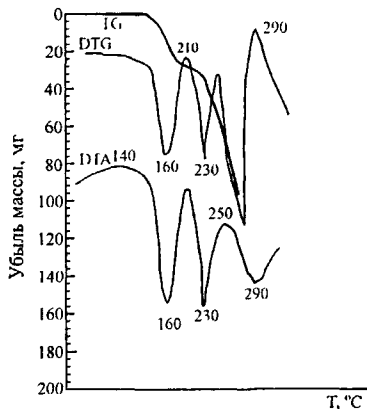


Рис.2. Термограмма $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

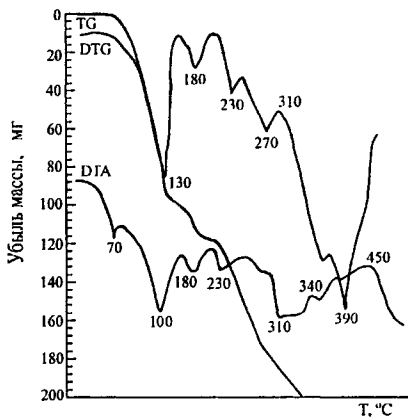


Рис.3 Термограмма $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В синтезированных иминодиацетатах свинца (II) связи Pb-O преимущественно ионные. Асимметричные валентные колебания $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ в ИК-спектре $\text{Pb}(\text{Ida})$ (рис. 4) представлены двумя полосами поглощения: сравнительно узкой полосой поглощения средней интенсивности с максимумом при 1620 см^{-1} и весьма интенсивной уширенной полосой 1560 см^{-1} . Валентные колебания связей C-N в ИК-спектре $\text{Pb}(\text{Ida})$ представлены полосой средней интенсивности с максимумом при 1092 и 1096 см^{-1} , в то

время как в $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ атомы азота в координации с металлом не участвуют (рис.5-6).

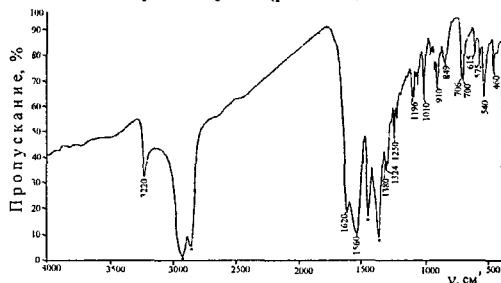


Рис. 4. ИК-спектр $\text{Pb}(\text{Ida})$.

* - здесь и дальше звездочками отмечены полосы поглощения вазелинового масла

В комплексонате $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержатся три набора длин связей $\text{Pb}-\text{O}$: 2.34-2.41, 2.51-2.67 и 2.81-3.09 Å [1], и они более прочные по сравнению с $\text{Pb}(\text{Ida})$, на что указывает значительный сдвиг полосы валентного колебания $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ в высокочастотную сторону.

ИК-спектр $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сходен с $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и отличается только значительно более уширенной полосой в области валентных колебаний воды $2700 - 3500 \text{ см}^{-1}$

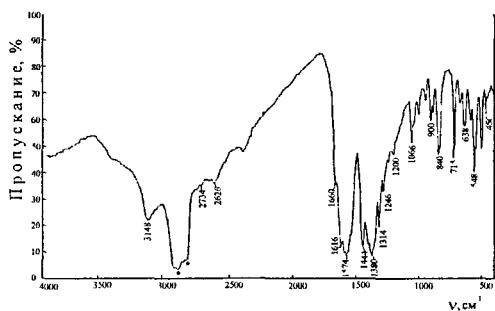


Рис. 5. ИК-спектр $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Это сходство позволяет заключить, что оба соединения имеют близкое строение и одинаковый способ

координации HIda . Удаление молекул H_2O из $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{HIda})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не приводит к каким-либо существенным изменениям в кристаллической структуре этих комплексонатов, на что указывает практически полное сходство ИК-спектров обезвоженных соединений со спектрами соответствующих гидратированных соединений в области $400 - 3200 \text{ см}^{-1}$.

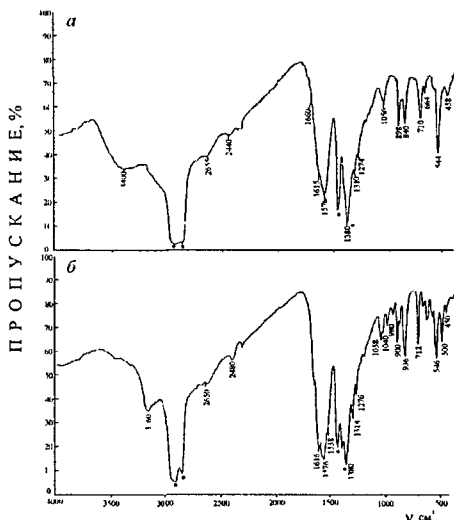


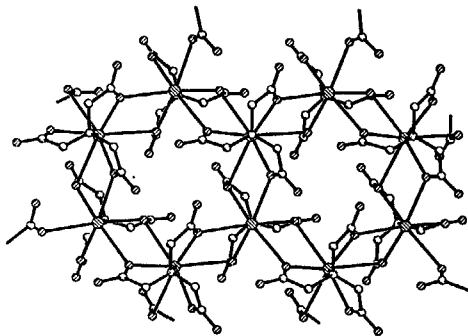
Рис. 6 ИК-спектры

а - $\text{Pb}(\text{Hlda})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ б - $\text{Pb}(\text{Hlda})_2$

С анионами H_3Nta катионы Pb^{2+} , как и с анионами H_2Ida , образуют два типа соединений: кислый комплексонат $\text{Pb}(\text{HNta})$ и средние комплексонаты $\text{MPb}(\text{Nta})$ и $\text{M}^{\text{II}}[\text{Pb}(\text{Nta})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Впервые синтезированы и исследованы средние комп-

лексонаты $\text{MPb}(\text{Nta})$ с катионами Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ и Ti^+ .

Установлено, что комплексообразование происходит при pH 7-8, при увеличении pH идет гидролиз, а при pH меньше 7 кристаллизуется исходная H_3Nta . Исследованы кристаллические структуры $\text{CsPb}(\text{Nta})$ и $(\text{NH}_4)\text{Pb}(\text{Nta})$.

Рис. 7. Фрагмент структуры $\text{CsPb}(\text{Nta})$.

Установлено, что комплексонаты $\text{RbPb}(\text{Nta})$ и $\text{TiPb}(\text{Nta})$ изоструктурны $(\text{NH}_4)\text{Pb}(\text{Nta})$.

Сравнение кристаллических структур $\text{KPb}(\text{Nta})$, $\text{NH}_4\text{Pb}(\text{Nta})$, $\text{CsPb}(\text{Nta})$ ($a=7.873, 7.926, 7.950$; $c=8.781, 18.012, 27.946$ Å пр. гр. P3m1 , P6_3 , R3 , соответственно) показывает, что при переходе от К к NH_4 и далее к Cs параметра сохраняется, в то время как параметр с удваивается и утраивается.

Структуры $\text{KPb}(\text{Nta})$, $(\text{NH}_4)\text{Pb}(\text{Nta})$ и $\text{Cs Pb}(\text{Nta})$ слоистые (рис. 7), в слое находятся комплексы $[\text{Pb}(\text{Nta})]^-$ и один из двух кристаллографически независимых внешнесферных катионов, второй внешнесферный катион находится между слоями.

Во всех соединениях атом свинца образует ковалентную связь с нитрильным атомом азота и связан с четырьмя лигандами Nta^{3-} . Синтезированные комплексонаты относятся к типу 1:1 и образуют полимерные структуры.

КЧ свинца(II) равно 4+3 и координационный полиэдр ближайшего окружения атома $\text{Pb}(\text{II})$ - Ψ -тригональная бипирамида с вакантной аксиальной вершиной, что впервые обнаружено для соединений постпереходных элементов в неполновалентном состоянии.

Расщепление полосы $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ в ИК-спектре $\text{NaPb}(\text{Nta})$ на компоненты свидетельствует о неэквивалентности связей $\text{Pb}-\text{O}$ в структуре соединения. Характеристические частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах $\text{MPb}(\text{Nta})$: $\text{NaPb}(\text{Nta})$ – 1603 с., 1578 о.с. ($\nu(\text{COO})$), 1114 ср. ($\nu(\text{CN})$), $\text{KPb}(\text{Nta})$ - 1592 о.с. ($\nu(\text{COO})$), 1114 ср. ($\nu(\text{CN})$), $\text{RbPb}(\text{Nta})$ – 1590 о.с. ($\nu(\text{COO})$), 1110 ср. ($\nu(\text{CN})$), $\text{CsPb}(\text{Nta})$ - 1590 о.с. ($\nu(\text{COO})$), 1110 ср. ($\nu(\text{CN})$), $\text{NH}_4\text{Pb}(\text{Nta})$ - 1588 о.с. ($\nu(\text{COO})$), 1118 сл.-ср. ($\nu(\text{CN})$), $\text{TlPb}(\text{Nta})$ - 1578 о.с. ($\nu(\text{COO})$), 1113 сл.-ср. ($\nu(\text{CN})$). Валентные колебания $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ в ИК-спектрах нитрилотриацетатных соединений, за исключением $\text{NaPb}(\text{Nta})$, представлены интенсивной, сравнительно узкой полосой поглощения в области 1578-1603 см^{-1} . Полоса $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ в ИК-спектре $\text{NaPb}(\text{Nta})$ расщеплена на компоненты с максимумами при 1578 и 1603 см^{-1} , причем высокочастотная компонента менее интенсивная и значительно более узкая. Это указывает на то, что в синтезированных нитрилотриацетатных комплексных соединениях свинца(II) связи $\text{Pb}-\text{O}$ преимущественно ионные, что согласуется с рентгеноструктурными исследованиями. Полосой средней интенсивности $\nu(\text{CN})$ 1110-1118 см^{-1} представлены валентные колебания связей $\text{C}-\text{N}$ в

ИК-спектре соединений MPb(Nta) , указывающие на то, что в этих структурах связи Pb-N , как и связи Pb-O , слабые.

В четвертой главе приводятся данные о впервые синтезированных диаминовых комплексных соединениях свинца(II) на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты с одно-и двухвалентными катионами, а также со смешанными серусодержащими лигандами.

Диаминовые комплексоны свинца(II)

Катионы Pb^{2+} , как и катионы Bi^{3+} , с H_4Edta в кристаллическом состоянии могут образовывать два типа этилендиаминтетраацетатных комплексных соединений состава 1:1 кислые (протонированные) и средние (полностью депротонированные). В отличие от Pb(II) , образующего с H_4Edta только один кислый этилендиаминтетраацетат состава $\text{Pb(H}_2\text{Edta)} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, Bi(III) с H_4Edta образует три кислых этилендиаминтетраацетата: безводный Bi(HEdta) и два дигидрата $\text{Bi(HEdta)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (α - и β -модификации).

Разработаны методы получения и определены условия образования этилендиаминтетраацетатных комплексных соединений свинца(II) с одно-и двухвалентными катионами состава $\text{M}_2\text{PbEdta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} - \text{Na, K, Rb, Cs, NH}_4, \text{Tl и CN}_4\text{H}_7$) и $\text{M}''\text{PbEdta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}'' - \text{Mn, Ca, Sr}$). Кристаллогидраты образуются при мольном соотношении $\text{PbO} : \text{H}_4\text{Edta}$ 1:1 и $\text{pH} = 7-8$. При увеличении pH идет гидролиз, а при $\text{pH} < 7$ кристаллизуется исходная H_4Edta .

Количество молекул H_2O в соединении зависит от природы внешнего сферного катиона так, в случае соединения с катионом Na^+ , Ca^{2+} - $n = 2$, с катионами K^+ , NH_4^+ - $n = 2.5$, Rb^+ , Cs^+ , CH_3N_4^+ - $n = 3.5$, с катионом Tl^+ - $n = 3$, а с катионом Mn^{2+} - $n = 4$.

Анализ ИК-спектров поглощения (табл. 1) показал, что наряду с COO -группами лиганда в координации с металлом принимают участие и нитрильные атомы азота, что обуславливает длинноволновый сдвиг полосы

$\nu(\text{CN})$ ($1084 - 1106 \text{ см}^{-1}$) свидетельствующий о том, что связи Pb-N в этих соединениях более прочные, чем аналогичные связи в нитрилотриацетатных комплексных соединениях. Исключение составляет соединение $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где связи Pb-O и Pb-N более прочные, чем в структуре NaPbNta . Полоса $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ($1540-1636 \text{ см}^{-1}$) в этилендиаминтетраацетатных комплексных соединениях Pb(II) по сравнению с аналогичной полосой в ИК-спектрах $\text{MPb}(\text{Nta})$ несколько более уширена и расщеплена на компоненты, а для $\text{Tl}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеет три полосы. Деформационные колебания молекул воды также накладываются на эту же полосу.

Таблица 1. Характеристические частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах

$\text{M}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Соединение	$\nu(\text{COO})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
$\text{Na}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1636 ср 1588 о.с	1100 пг 1090 сл-ср	3328 ср.ш
$\text{K}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1602 пл 1583 о.с	1105 сл 1086 сл-ср	3430 ср.ш 3196 ср.ш
$\text{Rb}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	1576 о.с 1558 о.с	1102 сл 1086 сл-ср	3376 пл.ш 3200 ср.ш
$\text{Cs}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	1575 пл 1562 о.с	1100 сл 1084 сл-ср	3370 пл.ш 3178 ср.ш
$(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1580 о.с 1564 о.с	1106 сл 1088 сл-ср	3418с р.ш 3188 ср.ш $\nu(\text{N-H})$
$\text{Tl}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1578 о.с 1566 о.с 1540 о.с	1104 сл 1089 сл-ср	3384 ср.ш 3180 ср.ш

Валентные колебания молекул H_2O в ИК-спектрах $\text{M}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представлены уширенной полосой средней интенсивности с двумя максимумами. Значительный длинноволновый сдвиг этой полосы указывает на

вовлечение молекул H_2O в $\text{M}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в водородные связи. В ИК-спектре $\text{MnPbEdta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8) частота поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ представлена интенсивной, сравнительно узкой полосой в области 1561 см^{-1} и перегибом при 1600 см^{-1} . С высокочастотной стороны на эту полосу накладывается очень слабая полоса при 1653 см^{-1} и полосы деформационных колебаний молекул воды.

Значения $\nu(\text{CN})$ $1100\text{--}1039\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о том, что связи Pb-N более сильные, чем в соединениях с одновалентными катионами ($\nu(\text{CN})$ $1110\text{--}1084\text{ см}^{-1}$). В области частот валентных колебаний молекул воды в ИК-спектре $\text{MnPbEdta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) присутствует широкая полоса поглощения средней интенсивности с максимумом при 3237 см^{-1} и две узкие полосы средней интенсивности с максимумами при 3473 и 3543 см^{-1} .

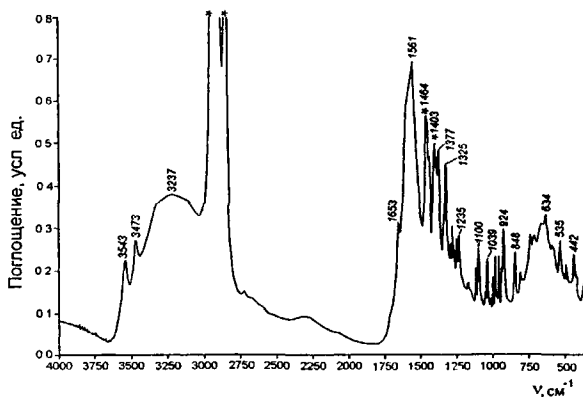


Рис.8. ИК-спектр
поглощения
 $\text{MnPbEdta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Эти полосы указывают на наличие в структуре $\text{MnPbEdta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ двух видов молекул воды.

Широкая полоса поглощения при 3237 см^{-1} отвечает координированным молекулам воды, а две узкие полосы поглощения соответствуют симметричным и антисимметричным валентным колебаниям свободных молекул H_2O . Наличие двух видов молекул воды в структуре $\text{MnPbEdta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ подтверждено при определении структуры соединения.

В отличие от кристаллических структур этилендиаминтетраацетатных комплексных соединений висмута(III) с одно- и двухвалентными катионами, имеющих слоистый и полимерно-цепочечный характер с КЧ атома Вi 8, кристаллические структуры синтезированных комплексонатов Pb(II) с анионом Edta^{4-} преимущественно содержат мономерные комплексные анионы $[\text{Pb}(\text{Edta})]^{2-}$ с КЧ атома Pb 6. Строение комплексного аниона зависит от размера, заряда и природы катиона.

Нами исследованы кристаллические структуры полученных соединений, они различаются как координационным окружением свинца, так и структурными мотивами. Посредством слабых вторичных связей Pb-O комплексы $[\text{Pb}(\text{Edta})]^{2-}$ в структуре $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9) объединяются в псевдополимерные цепи, а в структуре $(\text{CH}_3\text{N}_4)_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 10) в димерные комплексы (КЧ 6+1). Лишь в кристаллических структурах $\text{Cs}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 11) и $\text{Tl}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ комплексные анионы $[\text{Pb}(\text{Edta})]^{2-}$ сравнительно короткими вторичными связями Pb-O (2.80-3.07 Å) объединяются в вдвоенные полимерные цепи (КЧ атома Pb 6+2).

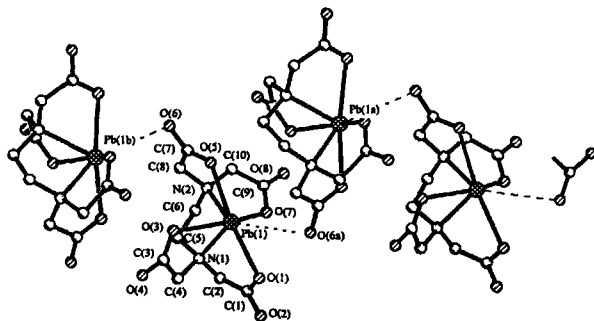


Рис. 9. Фрагмент полимерной цепочки $[\text{Pb}(\text{Edta})]^{2n-}_n$ в структуре $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В этилендиаминтетраацетатах свинца(II) лиганд проявляет свою максимальную дентатность шесть, кроме того, свинец(II) образует одну или две дополнительные связи с карбонильными атомами кислорода лигандов соседних атомов. Соединения $\text{Rb}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ изоструктурны между собой, но не изоструктурны $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{Edta}) 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллизуются в моноклинной сингонии с восемью формульными единицами в элементарной ячейке. Кристаллические структуры $\text{Cs}_2\text{Pb}(\text{Edta}) 3.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tl}_2\text{Pb}(\text{Edta}) 3\text{H}_2\text{O}$ построены из катионов M^+ , комплексных анионов $[\text{Pb}(\text{Edta})]^{2-}$ и молекул кристаллизационной воды.

Впервые синтезировано соединение свинца(II) с протонированным катионом аминогуанидиния(I) состава $(\text{CH}_7\text{N}_4)_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, кристаллическая структура которого образована из катионов $(\text{CH}_7\text{N}_4)^+$, комплексных анионов $[\text{Pb}(\text{Edta})]^{2-}$ и молекул кристаллизационной воды. Катионы $(\text{CH}_7\text{N}_4)^+$ и молекулы H_2O участвуют в образовании системы водородных связей, в которых принимают участие все атомы. Связи Pb-O имеют преимущественно ионный характер и сравнительно близкие значения длин (2.520(2), 2.522(1) и 2.596(1) Å и 2.728(1) Å).

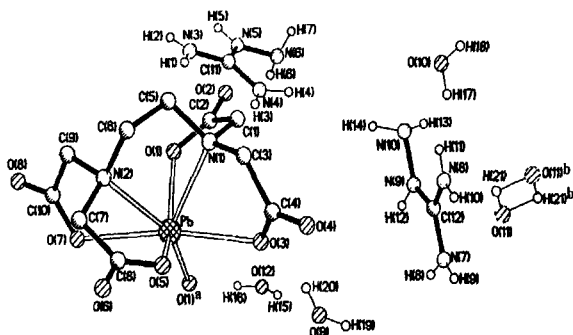


Рис. 10. Фрагмент кристаллической структуры $(\text{CH}_7\text{N}_4)_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$.

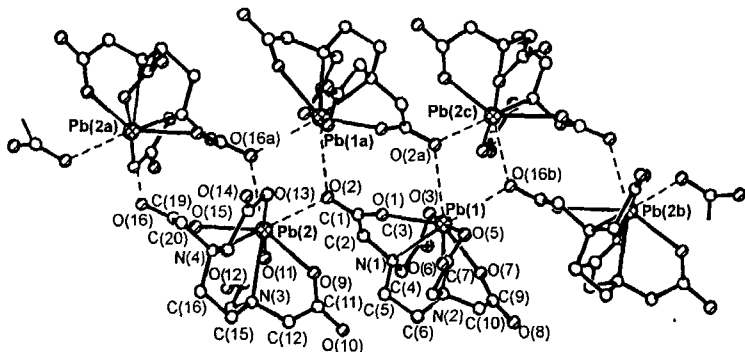


Рис. 11. Фрагмент полимерных цепочек $[\text{Pb}(\text{Edta})]_n^{2-}$ в структуре $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

С целью дальнейшего изучения влияния внешнесферного катиона на геометрию лиганда Edta^{4-} определена структура $\text{MnPbEdta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Она образована из катионов $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$, комплексных анионов $[\text{Pb}(\text{Edta})]^{2-}$ и молекул кристаллизационной воды.

Известны лишь две кристаллические структуры этилендиаминтетраацетатных комплексных соединений свинца, в составе которых содержатся координированные атомом $\text{Pb}(\text{II})$ молекулы H_2O . Это $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Edta}) \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Pb}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 2.930 Å) и $\text{MnPb}(\text{Edta}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Pb}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 3.223 Å).

Исследованы условия синтеза комплексных соединений свинца(II), содержащих в своем составе смешанные лиганды - этилендиаминтетрауксусную кислоту и тиомочевину(tu). Впервые получены смешаннолигандные комплексонаты $\text{Pb}(\text{II})$ состава $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Edta}) \cdot \text{tu}$ (при отношении исходных компонентов 1:2 и $\text{pH}=3$) (рис. 12) и $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Edta}) \cdot 2\text{tu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (при соотношении 1:3-1:6 и $\text{pH}=4$) (рис. 13). Установлено, что комплексообразование зависит от соотношения исходных компонентов, а также от pH среды. При синтезе серусодержащих комплексонатов обязательным условием синтеза

является то, что процесс испарения и кристаллизации должен проходить в затемненном месте и без нагревания растворов.

В кристаллической структуре $\text{Bi}(\text{HEdta})(\text{tu})_2$ обе молекулы tu координированы атомом Bi через атомы S (Bi-S $3.035(4) \times 2 \text{ \AA}$), а в структурах $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Edta}) \cdot \text{tu}$ и $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Edta}) \cdot 2\text{tu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ лишь одна молекула tu образует координационную связь с атомом Pb (Pb-S соответственно $3.0493(7)$ и $3.069(1) \text{ \AA}$). В структуре $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Edta}) \cdot 2\text{tu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ расстояние от атома Pb до атома S второй молекулы tu составляет $3.536(2) \text{ \AA}$, что несколько больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Pb и S , равной $3.40 \text{ \AA}$. А т. к. координационная сфера свинца уже насыщена, то эту молекулу tu в структуре $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Edta}) \cdot 2\text{tu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно рассматривать как свободную, не координированную Pb .

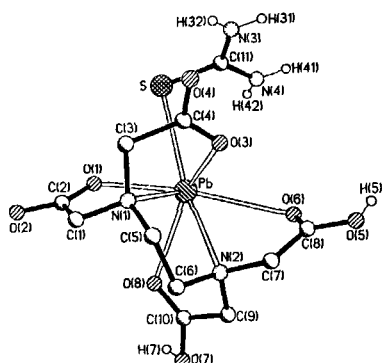


Рис.12. Строение молекулярного комплекса $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{Edta}) \cdot \text{tu}]$ в структуре $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Edta}) \cdot \text{tu}$

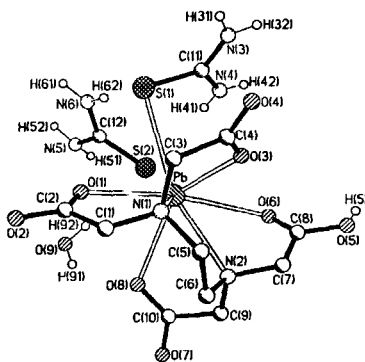


Рис. 13. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Edta}) \cdot 2\text{tu} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В кислой среде молекула тиосемикарбазида (tsc), присоединяя протон, превращается в однозарядный катион $\text{CH}_6\text{N}_3\text{S}^+$. При взаимодействии $\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}^+$ и $\text{Bi}(\text{Hedta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе (мольное соотношение 1-5:1) получено соединение состава $(\text{CH}_6\text{N}_3\text{S})\text{Bi}(\text{Edta}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащее тио-

семикарбазид в виде катиона $\text{CH}_6\text{N}_3\text{S}^+$. Однако синтезированный комплексонат свинца(II) имеет состав $[\text{Pb}(\text{tsc})]\text{PbEdta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и получается независимо от мольного соотношения исходных компонентов (1:1-1:3).

$[\text{Pb}(\text{tsc})]\text{PbEdta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ является вторым примером этилендиаминтетраацетатных комплексных соединений свинца(II), в которых атомы Pb(II) входят в состав как комплексного аниона, так и катиона. Нами также были получены соединения свинца(II), содержащие в своем составе смешанные лиганды тиосемикарбазид и анион неорганической кислоты. В зависимости от мольного соотношения исходных компонентов ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: tsc) получены два соединения состава $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{tsc}$ (1:1) и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{tsc}$ (1:2). В отличие от исследованных структур комплексных соединений ионов двухвалентных переходных металлов с тиосемикарбазидом, имеющих мономерное строение, кристаллическая структура $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{tsc}$ полимерного типа. В структуре $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{tsc}$ атом Pb связан бидентатно-хелатно с нейтральной молекулой тиосемикарбазида через атом S и концевой атом N гидразинового фрагмента с образованием пятичленного цикла. Кроме того, атом Pb образует бидентатные связи с двумя нитрильными группами, а также мостиковые связи с атомами O двух соседних NO_3^- групп. КЧ атома Pb равно 9. Длины связей Pb-S и Pb-N в структуре комплексного соединения $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{tsc}$ соответственно равны 2.7057(8) Å и 2.553(3) Å. Связи Pb-S несколько короче, чем в соединении $[\text{Pb}(\text{tsc})]\text{PbEdta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2.851(2) Å), а связи Pb-N незначительно длиннее (2.531 Å).

Таким образом, в $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnPb}(\text{Edta}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_7\text{N}_4)_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Edta}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,2$) КЧ=6+1, а неподеленная пара занимает позицию в координационном полиэдре, в остальных исследованных этилендиаминтетраацетатопломбах, а также в $(\text{CH}_6\text{N}_3)_3\text{PbDtpa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsPb}(\text{H}_2\text{Dtpa}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ КЧ=6+2, координационный

полиэдр Ψ - пентагональная бипирамида с неподеленной парой в экваториальной плоскости.

В пятой главе описаны условия образования, строение протонированных и полностью депротонированных триаминных комплексонов свинца(II).

Триаминные комплексоны свинца(II)

Впервые синтезированы и изучены протонированные диэтилентриамин-пентаацетатопломбаты(II) состава $MPb(H_2Dtpa) \cdot nH_2O$, где M - Li, Na, Rb, Cs и NH_4 , $n = 5, 4, 2, 1, 1$. Протонированные комплексоны образуются при $pH=5$. В слабощелочной среде кристаллизуется соединение с полностью депротонированным анионом диэтилентриаминпентауксусной кислоты состава $(CN_3H_6)_3PbDtpa \cdot H_2O$.

Термические исследования протонированных комплексонов диэтилентриаминпентаацетатов свинца(II) состава $MPb(H_2Dtpa) \cdot nH_2O$ показали, что их дегидратация протекает в интервале температур 80-120 °С (рис. 14).

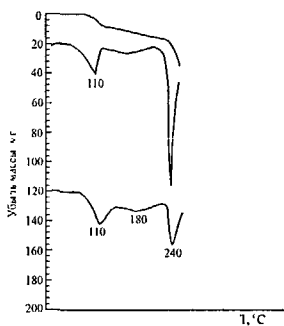


Рис.14. Термограмма
 $CsPb(H_2Dtpa) \cdot H_2O$.

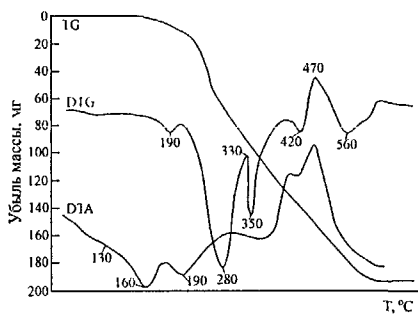


Рис. 15.Термограмма
 $(CN_3H_6)_3Pb(Dtpa) \cdot H_2O$.

Процесс дегидратации $CsPb(H_2Dtpa) \cdot H_2O$ является одностадийным. При температуре 230° начинается интенсивное разложение комплексоната

Комплексонат состава $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{Pb}(\text{Dtpa}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ устойчив при нагревании до 100°C . В интервале температур $120\text{--}150^\circ \text{C}$ протекает его дегидратация, а выше 265°C соединение интенсивно разлагается. Конечным продуктом является PbO (рис. 15). Сравнив термическую стабильность $\text{CsPb}(\text{H}_2\text{Dtpa}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{Pb}(\text{Dtpa}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, можно сделать вывод о том, что она зависит от степени протонирования комплексоната. Чем меньше протонов находится в комплексонате, тем он стабильнее, что согласуется с литературными данными, а также с термическими исследованиями иминодиацетатов.

Анализ ИК-спектров показывает, что в синтезированных комплексонатах атом свинца(II) образует связи как с атомами O, так и с атомами N лиганда Dtpa^{5-} . Наличие полосы поглощения в области 1710 см^{-1} (рис. 16) свидетельствует о том, что в синтезированных комплексонатах присутствуют протонированные карбоксильные группы, не координированные свинцом.

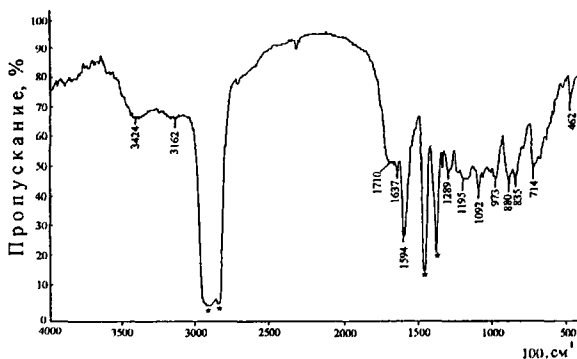


Рис. 16. ИК-спектр $\text{CsPb}(\text{H}_2\text{Dtpa}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Этот вывод подтвержден результатами РСА кристаллов $\text{CsPb}(\text{H}_2\text{Dtpa}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. ИК-спектр $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{Pb}(\text{Dtpa}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см^{-1}): 3386 ос (νNH), 3140 с (νNH), 2873 ср (νCH), 1665 ос (νNH), 1583 ос

($\nu_{as}COO$), 1399 см (ν_sCOO), 1332 см, 1276 см, 1108 см (νCH), 1096 см (νCH), 707 см (νNH).

В ИК-спектре $(CN_3H_6)_3Pb(Dtpa) \cdot H_2O$ полоса при 1710см^{-1} отсутствует. Карбоксильные группы полностью депротонированы. По сравнению со связями Pb-O, которые в структуре $(CN_3H_6)_3Pb(Dtpa) \cdot H_2O$ практически ионные, связи Pb-N (2.573(2)–2.709(2) Å) в значительной степени ковалентные, что характерно и для других исследованных кристаллических структур комплексов свинца(II) [1]. Все атомы водорода катионов $CN_3H_6^+$ и атомы водорода молекулы воды участвуют в образовании системы водородных связей, объединяющих структурные элементы в трехмерный каркас.

Кристаллическая структура $CsPb(H_2Dtpa) \cdot H_2O$ построена из катионов Cs^+ , комплексных анионов $[Pb(H_2Dtpa)]^-$ и молекул кристаллизационной воды и проявляет определенное сходство со структурой $Pb(H_3Dtpa) \cdot 2H_2O$. Обе структуры имеют островное строение, лиганд H_3Dtpa^{2-} октадентатен, КЧ атома Pb равно 8-9, атом Pb образует связи как с депротонированными атомами кислорода карбоксильных групп, так и с карбонильными атомами кислорода протонированных ацетатных ветвей лиганда.

Кристаллическая структура $(CN_3H_6)_3Pb(Dtpa) \cdot H_2O$ построена из катионов $CN_3H_6^+$, островных комплексных анионов $[Pb(Dtpa)]^{3-}$ и молекулы воды. Анион $Dtpa^{5-}$ является потенциально октадентатным лигандом. В исследованной структуре все восемь донорных центра лиганда ($5O+3N$) координированы атомом Pb. Координационный полиэдр свинца(II) в структуре представляет собой искаженную квадратную антипризму. Длины связей Pb-N в полиэдре находятся в интервале 2.573(2) - 2.709(2) Å, а расстояния Pb-O изменяются в большем интервале значений от 2.4483(18) до 2.934(2) Å.

Таким образом, аминополикарбоновые кислоты в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов и pH среды образуют со свинцом и различными внешнесферными катионами кислые и средние комплексоны. Как правило, кислые образуются при pH= 4-5, а средние при pH=7-8. Анализ исследованных кристаллических структур этилендиаминтетраацетатных комплексных соединений свинца(II) показывает, что во всех изученных структурах лиганд Edta^{4-} гексадентатен. Атом свинца(II), кроме связей с донорными атомами лиганда, в большинстве случаев образует одну или две связи с атомом кислорода соседних комплексов. При этом КЧ центрального атома возрастает от 6 до 7 и 9 и формируются различные мотивы строения комплексных анионов. Островные комплексные анионы выявлены в структурах $\text{MnPb}(\text{Edta}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Edta}) \cdot \text{tu}$, димерные - в структурах $(\text{CH}_7\text{N}_4)_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Edta}) \cdot 2\text{tu} \cdot \text{H}_2\text{O}$, одиночные полимерные цепи - в $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, двоянные полимерные цепи - в структурах $\text{Cs}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tl}_2\text{Pb}(\text{Edta}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Как правило, кристаллические структуры хорошо растворимых комплексонов являются островными.

Выводы

1. Разработаны методы получения и впервые целенаправленно синтезированы и исследованы комплексоны свинца(II) с анионами аминополикарбоновых кислот: иминодиуксусной, нитрилотриуксусной, этилендиаминтетрауксусной и диэтилентриаминпентауксусной с катионами щелочных металлов, аммония и таллия, с протонированными катионами органических оснований, а также с рядом двухвалентных катионов. Впервые синтезированы смешаннолигандные комплексоны Pb(II) – (тиокарбамид)этилендиаминтетраацетатные комплексные соединения $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Edta}) \cdot n\text{tu}$ ($n=1, 2$), комплексные соединения нитрата Pb(II) с тиосемикарбазидом состава $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{tsc}$ ($n=1, 2$), а также этилендиаминтетраацетатное ком-

плексное соединение свинца(II) с тиосемикарбазидсодержащим комплексным катионом Pb^{2+} состава $[Pb(tsc)(H_2O)][Pb(Edta)(H_2O)] \cdot H_2O$. Всего синтезировано и исследовано 32 комплексоната, 28 из них получены и изучены впервые.

2. Методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа изучено строение синтезированных комплексонатов и смешанных комплексонатов $Pb(II)$, а также комплексных соединений нитрата $Pb(II)$ с тиосемикарбазидом. Исследованы кристаллические структуры 13 впервые полученных комплексных соединений $Pb(II)$. Установлены мотивы строения комплексных анионов, входящих в состав изученных соединений: мономерные и димерные комплексы, одинарные полимерные цепи, сдвоенные полимерные цепи и полимерные слои.

3. Установлена зависимость координационного числа (КЧ) и координационного полиэдра (КП) атома в исследованных комплексонатах от дентатности лиганда - аниона аминополикарбоновой кислоты, природы и размера внешнесферного катиона.

4. Найдено, что катионы щелочных металлов и аммония обуславливают формирование полимерных структур этилендиаминтетраацетатоплюмбатов(II), протонированные катионы органических оснований способны к образованию водородных связей, а комплексные катионы двухвалентных металлов способствуют формированию кристаллических структур с мономерными комплексами $[Pb(Edta)]^{2-}$.

5. Сопоставлены составы и строение синтезированных и исследованных комплексонатов и смешанных комплексонатов Pb^{2+} с ранее полученными и исследованными комплексонатами изоэлектронного катиона Bi^{3+} . Показано, что комплексонаты $Pb(II)$ с анионами аминополикарбоновых кислот, в отличие от близких по составу комплексонатов $Bi(III)$, характеризуются

более низкими КЧ и более низкой степенью ассоциации комплексных анионов, входящих в состав этих соединений.

Цитированная литература:

1. Илюхин А.Б., Позняк А.Л., Сергиенко В.С., Стополянская Л.В. Кристаллическая структура комплексонатов свинца(II) с анионами иминодиуксусной, гидроксиптиллиминодиуксусной, нитрилотириуксусной и диэтилен-триаминпентауксусной кислот // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 5. С. 812- 828.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Кайдалова Т.А. Синтез и исследование иминодиацетатов свинца(II) // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 9. С. 684- 689.
2. Давидович Р. Л., Логвинова В.Б., Кайдалова Т.А. Нитрилотириацетатные и этилендиаминтетраацетатные комплексные соединения свинца(II) с однозарядными катионами // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 7. С. 499-505.
3. Илюхин А.Б., Логвинова В.Б., Давидович Р.Л. Строение нитрилотириацетатов и этилендиаминтетраацетатов свинца(II) // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 10. С. 1654-1660.
4. Давидович Р.Л., Герасименко А.В., Логвинова В.Б. Кристаллическая структура комплексоната висмута(III) со смешанными HIda^- и Ida^{2-} лигандами // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 8. С. 1311-1316.
5. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Самсонова И.Н. Нитрилотириацетатные комплексные соединения олова(IV) и висмута(III) с Nta^{3-} и HNta^{2-} лигандами // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 5. С. 400.
6. Илюхин А.Б., Давидович Р.Л., Логвинова В.Б. Нитрилотириацетатные комплексные соединения с кислотами и средними лигандами. Кристаллическая структура $\text{Cs}[\text{Sn}(\text{Nta})(\text{HNta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2[\text{Bi}(\text{Nta})(\text{HNta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1931-1934.
7. Plyukhin A.B., Davidovich R.L., Logvinova V.B. et al. Complexes of bismuth(III) with aminoholycarboxylic acids. Crystal structures of guanidinium

aqua(ethylenediaminetetraacetato) bismuthate(III) and aminoguanidinium eth-
ethylenediamineatetraacetatobismuthate(III) // Main Group Metal Chemistry.
1999. V. 22. No. 5. P 275-281.

8. Давидович Р.Л., Герасименко А.В., Логвинова В.Б. Синтез и кристалли-
ческая структура моногидрата этилендиаминтетраацетатовисмутата(III)
цезия // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 10. С. 1673-1678.

9. Давидович Р.Л., Герасименко А.В., Логвинова В.Б. Влияние кислотно-
сти раствора на состав этилендиаминтетраацетатовисмутатов(III) щелоч-
ных металлов и аммония // XX Международная Чугаевская конференция
по координационной химии. Тез. докл. Ростов на - Дону. 2001. С. 199-200.

10. Давидович Р. Л., Герасименко А.В., Логвинова В.Б. Синтез и кристал-
лическая структура моногидрата диэтиленetriаминпентаацетатоплюмба-
та(II) гуанидиния // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 5. С. 770-776.

Вера Богдановна Логвинова

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОНАТОВ СВИНЦА(II) С
АНИОНАМИ АМИНОПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

АВТОРЕФЕРАТ

Изд. лиц. ИД. №05497 от 01.08.2001 г. Подписано к печати 28.10.2003г.

Формат 60х84 / 16. Печать офсетная.

Усл. п.л. 1.5. Уч.- изд. л. 0,96.

Тираж 100 экз. Заказ 150

.....

Отпечатано в типографии ГУП «Издательство “Дальнаука”» ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7

2003-A

19371

P19371