

УДК 541.127:546.65

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, Э. Д. РОМАНЕНКО, Л. И. БУДАРИН

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОБМЕНА ЛИГАНДАМИ В ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТЕ ЛЮТЕЦИЯ МЕТОДОМ Я.М.Р.

Метод я.м.р. был использован при изучении многих реакций обмена лигандов в комплексных соединениях. Этим методом изучался обмен этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЕДТА) в комплексах некоторых непереходных (¹, ²), *d*-переходных (³) металлов и урана (⁴). Данные по изучению методом я.м.р. реакций обмена ЕДТА в комплексах р.з.э. в литературе отсутствуют. Однако, основываясь на имеющихся немногочисленных работах, можно было ожидать, что этот метод окажется применимым и для исследования реакций обмена в комплексах р.з.э. Так, в работе (⁵) показана неэквивалентность протонов ацетатных групп в комплексах $LnEDTA^-$, где $Ln^{3+} = Ce, Pr, Nd, Sm$. Это обстоятельство позволяет надеяться, что при определенных условиях (например, при повышении температуры) можно наблюдать обмен между неэквивалентными положениями.

Целью настоящей работы было изучение реакции обмена иона этилендиаминтетраацетата с этилендиаминтетраацетатом лютеция методом я.м.р. Спектры я.м.р. записывали на приборе JNM-C60L (рабочая частота 60 Мгц) с полевой разверткой. В качестве внутреннего эталона для измерения химических сдвигов использован бензол. Исследование проводилось в водном растворе. В работе использовались: азотнокислый лютеций и двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты марки ч.д.а.

Так как обмен лигандами предполагает наличие свободного ЕДТА в растворе, то эксперимент выполнен при соотношении реагирующих компонентов 1:3 (концентрация нитрата лютеция 0,02 мол/л, концентрация ЕДТА 0,06 мол/л) и при pH 9,7. В литературе есть указания на возможность образования в этих условиях комплекса состава 1:2 (⁶, ⁷), на это же указывает и изменение спектров поглощения в видимой области растворов хлорида неодима при изменении концентрации ЕДТА.

На рис. 1 показаны спектры я.м.р. раствора, содержащего 0,06 мол/л ЕДТА и 0,02 мол/л $Lu(NO_3)_3$ (pH 9,5) при различных температурах. Положение сигналов *a* и *b* в спектре раствора при 21° совпадает с положением этих сигналов в спектре раствора ЕДТА, не содержащего лютеция и имеющего такие же температуру и pH. Сигналы *a* и *b* смещены в сторону слабых полей. Сигнал *b* представляет собой квартет, однако при низкой концентрации ЕДТА, как в нашем случае, в спектре проявляются только две наиболее интенсивные компоненты этого квартета.

Из рис. 1 видно, что повышение температуры приводит к постепенному слиянию расщепленных сигналов. Слияние сигналов происходит вследствие быстрого (в шкале времен я.м.р.) обмена ядер между магнитно неэквивалентными положениями (⁸). В том случае, когда расстояние между расщепленными сигналами соизмеримо с их шириной, скорость обмена ($1/\tau$) может быть определена следующим образом (⁹):

$$1/\tau = \pi \Delta\nu_0 \sqrt{2(1 - \Delta\nu^2/\Delta\nu_0^2)},$$

где $\Delta\nu_0$ — расстояние между сигналами в отсутствие обмена, $\Delta\nu$ — то же расстояние при наличии обмена (величины $\Delta\nu$ и $\Delta\nu_0$ выражаются в герцах).

Используя приведенное уравнение, мы рассчитали скорости обмена в системе $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ — EDTA в интервале температур 15—82° (в указанном температурном интервале величины $1/\tau$ изменяются в пределах 15—47 сек⁻¹). Расчет был проведен по сигналам протонов этиленовой цепочки и ацетатных групп. Результаты представлены графически в виде зависимости $\ln 1/\tau_i - 1/T$, где T — абсолютная температура (рис. 2). Из рис. 2 видно, что в интервале температур 15—45° эта зависимость линейна; близка к линейной указанная зависимость и в другом температурном интервале — от 45 до 82°, однако наклон прямой в последнем случае меньше. Была рассчитана также энергия активации реакции обмена по сигналам этиленовых (ΔE_a) и ацетатных

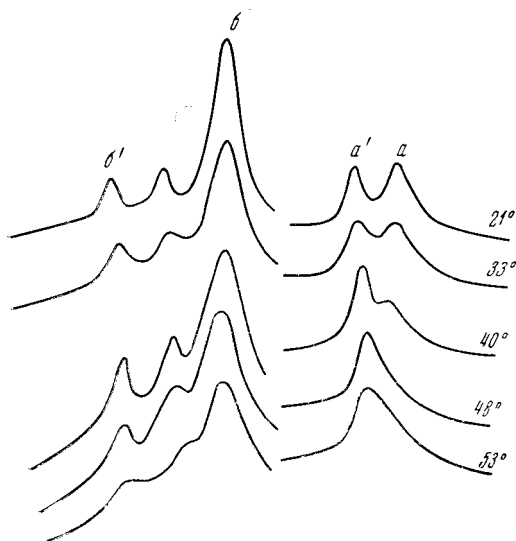


Рис. 1

Рис. 1. Спектры я.м.р. раствора EDTA в присутствии $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ при различных температурах

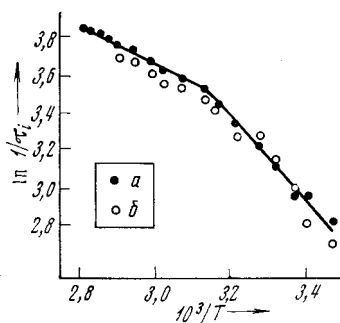


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости обмена ацетатных (α) и этиленовых протонов (δ) от температуры

(ΔE_δ) протонов. В области 15—45° получены следующие значения: $\Delta E_a = 2,22 \pm 0,08$ ккал/моль, $\Delta E_\delta = 1,04 \pm 0,09$ ккал/моль, в области 45—82° $\Delta E_a = 1,07 \pm 0,06$ ккал/моль, $\Delta E_\delta = 2,2 \pm 0,2$ ккал/моль; при 23° $1/\tau_a = 19,4$ сек⁻¹, $1/\tau_\delta = 19,3$ сек⁻¹. Результаты расчета показывают, что энергия активации для протонов обоих типов одинакова.

Для того чтобы сделать какие-либо выводы относительно природы изучаемого обмена, необходимо рассмотреть следующие возможности:

1. Расщепление сигналов этиленовых и ацетатных протонов комплекса $\text{Lu}(\text{EDTA})_2^{5-}$ обусловлено различным пространственным расположением последних. Внутри каждой группы может происходить быстрый обмен протонов.

2. Внутри каждой группы протоны эквивалентны, расщепление же сигналов обусловлено различием химических сдвигов свободного и замещенного лигандов. Между связанным и находящимся в избытке свободным лигандом может происходить быстрый обмен всей молекулы EDTA



3. В комплексе $\text{Lu}(\text{EDTA})_2^{5-}$ два остатка EDTA могут быть неодинаково связаны с металлом. Если в комплексе эквимолекулярного состава

молекула ЕДТА координируется через атомы кислорода и азота (¹⁰), то в комплексе $\text{Lu}(\text{EDTA})_2^{5-}$ одна из молекул лиганда может координироваться аналогичным образом, вторая же может присоединяться только через атомы кислорода. При этом возможно связывание не всех, а лишь части ацетатных групп, так как для комплексов тяжелых р.з.э. не известны координационные числа, превышающие 9 (¹¹). В пользу такого строения говорит тот факт, что в спектре я.м.р. раствора, содержащего $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ и ЕДТА в отношении 1:2, наблюдаются сигналы, совпадающие по своему положению с сигналами свободного ЕДТА, хотя, как уже отмечалось, спектры поглощения дают основание для предположения, что в таких растворах практически весь лиганд связан с ионом металла. Температурное изменение спектров я.м.р. таких растворов (с отношением металл:лиганд = 1:2) качественно сходно с теми изменениями, которые наблюдаются при избытке лиганда (сближение расщепленных сигналов). Этот факт свидетельствует о том, что молекулы ЕДТА, связанные различным образом в комплексе $\text{Lu}(\text{EDTA})_2^{5-}$, также могут обмениваться между собой. Схематично этот процесс можно представить так:



В нашем случае скорости обмена ацетатных и этиленовых протонов практически одинаковы. Равенство скоростей, рассчитанных по сигналам различных ядер, свидетельствует о том, что обмену подвергается вся молекула лиганда, а не отдельные ее части (¹²). На этом основании мы полагаем, что в нашем случае имеет место обмен всей молекулы ЕДТА. Полученные величины скоростей являются, по-видимому, суммарными и характеризуют процессы (1) и (2). В дальнейшем намечено проведение более подробных исследований для изучения деталей механизма предполагаемого обмена.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
8 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. J. Kula, D. L. Rabenstein, J. Am. Chem. Soc., **89**, 552 (1967).
- ² A. Bryson, I. S. Fletcher, Austr. J. Chem., **23**, 1095 (1967). ³ J. D. Carr, C. N. Reilly, Anal. Chem., **42**, 51 (1970). ⁴ L. E. Dewayne, T. S. Donald, Inorg. Chem., **9**, 204 (1970). ⁵ T. H. Siddal, W. E. Stewart, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **5**, 421 (1969). ⁶ D. Eckardt, L. Holleck, Zs. Elektrochem., **59**, 202 (1955). ⁷ M. Wald, Monatsh. Chem., **92**, 605 (1961). ⁸ H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., **25**, 1228 (1956). ⁹ Р. Драго, Физические методы в неорганической химии, М., 1967. ¹⁰ К. Б. Яценко и др., Теоретич. и эксп. хим., **1**, 100 (1965). ¹¹ T. Moeller et al., Chem. Rev., **65**, 1 (1965). ¹² R. G. Pearson, J. Palmer et al., Zs. Elektrochem., **64**, 110 (1960).