

УДК 541.49+546.657:546.666+535.34

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР Н. С. ПОЛУЭКТОВ, В. Т. МИЩЕНКО, Р. С. ЛАУЭР,
Е. А. ЖИХАРЕВА

ВЛИЯНИЕ МАССЫ ЛИГАНДОВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ Nd^{3+} И Er^{3+} В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ С 8-ОКСИХИНОЛИНОМ И ЕГО ДИГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫМИ

Интенсивность полос поглощения ионов лантаноидов, соответствующих сверхчувствительным переходам (с.ч.п.), при комплексообразовании зависит от рода лиганда ⁽¹⁾ и возрастает при увеличении их числа в комплексе ⁽²⁾. В работе ⁽³⁾ было показано, что в растворах комплексов с β -дикетонами молярные коэффициенты поглощения (ϵ) в максимумах полос поглощения, соответствующих с.ч.п., увеличиваются с увеличением молекулярной массы лиганда.

В настоящей работе была поставлена задача на примере комплексов с 8-оксихинолином (оксином) и его дигалоидопроизводными — 5,7-дихлор-

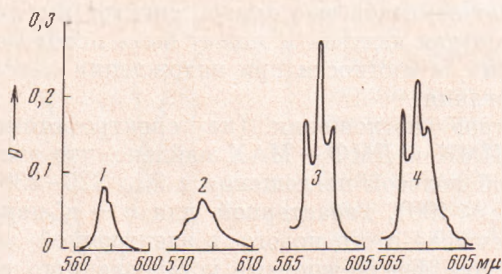


Рис. 1. Записи полосы поглощения с.ч.п. Nd^{3+} (переход $^4I_{9/2} \rightarrow ^2,^4G_{7/2, 5/2}$) в растворах: аква-иона (1) и комплексов в хлороформе с оксином (2), ДХО (3) и ХИО (4); $C_{\text{Me}} = 0,0025 \text{ M}$; $0,0005 \text{ M}$; $0,001 \text{ M}$ и $0,001 \text{ M}$, соответственно; $l = 5 \text{ см}$

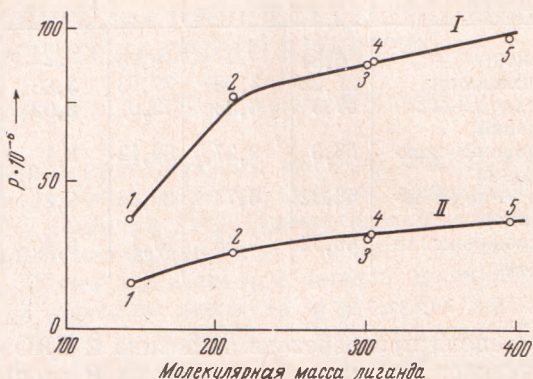
8-оксихинолином (ДХО), 5,7-дибром-8-оксихинолином (ДБО), 5-хлор-7-под-8-оксихинолином (ХИО) и 5,7-диод-8-оксихинолином (ДИО) — выяснить, как изменяется интенсивность полос поглощения Nd^{3+} и Er^{3+} в комплексе в зависимости от массы лиганда. Для получения растворов комплексов водные растворы хлоридов неодима или эрбия экстрагировали при pH 8,6–8,9 $0,005\text{--}0,02 \text{ M}$ растворами комплексообразующих веществ в хлороформе (соотношение Me^{3+} : лиганд в опытах равнялось 1:8). В связи с тем, что экстракция ионов лантаноидов происходит не полностью — экстрагируется 10–80% взятого количества элемента, содержание неодима и эрбия в экстрактах дополнительно определяли комплексно-метрически после выпаривания аликвотной части раствора досуха, озоления остатка и растворения его в соляной кислоте. Сравнительные данные были получены при приведении всех растворов к одной концентрации ($0,0025 \text{ M}$).

Спектры поглощения растворов комплексов регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-14 в области нахождения полос с.ч.п. Nd^{3+} $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ ($18600\text{--}20400 \text{ см}^{-1}$), $^4I_{9/2} \rightarrow ^2,^4G_{7/2, 5/2}$ ($16000\text{--}18200 \text{ см}^{-1}$) и Er^{3+} $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ ($18500\text{--}19800 \text{ см}^{-1}$). К первому переходу Nd^{3+} примешиваются два других его перехода ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{13/2}$; $^4G_{9/2}$), а к переходу Er^{3+} — один переход ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$), однако вызываемые ими полосы являются малointенсивными и существенно не влияют на интенсивность полос сверхчувствительных переходов ⁽⁴⁾. Поэтому в дальнейшем мы будем указывать только сверхчувствительные переходы.

Силы осцилляторов P рассчитывали, как это описано в ⁽⁵⁾, с введением поправки Лоренц — Лоренца на показатель преломления хлороформа.

Результаты опытов и их обсуждение. В растворах комплексов неодима и эрбия с оксинном и его дигалондопроизводными наблюдается значительное увеличение интенсивности полос поглощения, соответствующих с.ч.п., как это уже отмечалось в литературе для комплексов с ДХО ^(6, 7) и ДБО ⁽⁸⁾. Для растворов комплексов всех исследуемых нами дигалондопроизводных характерно глубокое расщепление полосы

Рис. 2. Зависимость силы осцилляторов с.ч.п. Nd^{3+} (переход $^4I_{9/2} \rightarrow ^2,^4G_{7/2, 5/2}$) (I) и Er^{3+} (переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$) (II) в хлороформных экстрактах комплексов от молекулярной массы лигандов: 1 — оксин; 2 — ДХО; 3 — ДБО; 4 — ХИО; 5 — ДИО



Nd^{3+} $^4I_{9/2} \rightarrow ^2,^4G_{7/2, 5/2}$ с образованием 3 пиков с максимумами поглощения при 574,5; 582,1 и 587,2 мμ (рис. 1). Для Er^{3+} наблюдается меньшее расщепление, наиболее интенсивный максимум полосы находится при 520,5 мμ.

В табл. 1 представлены значения ϵ и P , а также значения отношения $\epsilon_{\text{компл}} / \epsilon_{\text{аква}}$ и $P_{\text{компл}} / P_{\text{аква}}$ для более интенсивной полосы Nd^{3+} ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2,^4G_{7/2, 5/2}$) и исследуемой полосы Er^{3+} . Как следует из данных табл. 1, при переходе от оксина к его хлор-, бром- и иодопроизводным значениям

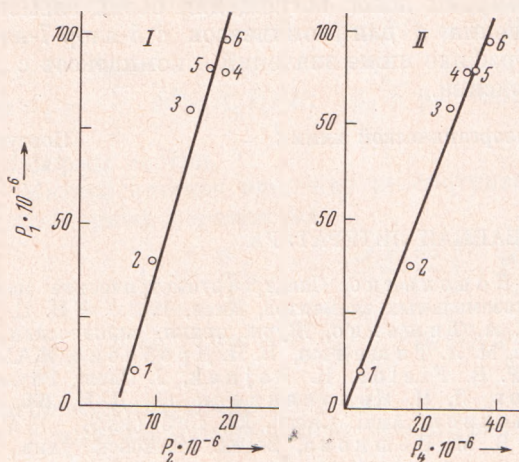


Рис. 3. Корреляционные графики зависимости P_1 полосы с.ч.п. Nd^{3+} ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2,^4G_{7/2, 5/2}$) от P_2 полосы Nd^{3+} ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$) (I), а также P_3 полосы Nd^{3+} ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2,^4G_{7/2, 5/2}$) от P_4 полосы Er^{3+} ($^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$) (II) для растворов аква-иона (1) и комплексов в хлороформе с оксинном (2), ДХО (3), ДБО (4), ХИО (5), ДИО (6)

ϵ и P увеличиваются в такой же последовательности. Для 5-хлор-7-под-8-оксипинолина значения P близки к значениям P для комплексов с ДБО, однако молярный коэффициент ниже, чем для других дигалондопроизводных, что связано с относительно меньшей интенсивностью пика при 582,1 мμ (рис. 1).

Как видно из рис. 2, с увеличением молекулярной массы лигандов, образующих с ионами лантаноидов комплексы состава ML_3 ⁽⁷⁻⁹⁾, значения сил осцилляторов полос с.ч.п. возрастают для обоих элементов в наиболь-

Таблица 1

Изменение ϵ и P полос с.ч.п. Nd^{3+} и Er^{3+} при комплексообразовании с 8-оксихинолином и его дигалондопроизводными

Лиганд	Полосы сверхчувствительного перехода							
	$\text{Nd}^{3+} ({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2, {}^4G_{7/2, 3/2})$				$\text{Er}^{3+} ({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2})$			
	ϵ	$\frac{\epsilon_{\text{компл}}}{\epsilon_{\text{аква}}}$	$P \cdot 10^{-6}$	$\frac{P_{\text{компл}}}{P_{\text{аква}}}$	ϵ	$\frac{\epsilon_{\text{компл}}}{\epsilon_{\text{аква}}}$	$P \cdot 10^{-6}$	$\frac{P_{\text{компл}}}{P_{\text{аква}}}$
Аква-ион	6,88	—	9,76	—	3,34	—	2,89	—
8-оксихинолин	21,22	3,08	37,93	3,88	12,91	3,87	16,38	5,67
5,7-дихлор-8-оксихинолин	57,3	8,33	79,0	8,09	21,5	6,43	26,55	9,2
5,7-дибром-8-оксихинолин	63,8	9,27	89,12	9,1	25,8	7,72	31,27	10,8
5-Хлор-7-под-8-оксихинолин	46,32	6,73	89,86	9,21	25,5	7,63	32,38	11,2
5,7-дишод-8-оксихинолин	65,72	9,55	97,1	9,96	28,1	8,41	36,69	12,7

шей степени при переходе от оксина к ДХО ($\sim$ в 2 раза), а затем менее интенсивно. По силе воздействия на P с.ч.п. используемые лиганды располагаются в следующий ряд:

оксин < ДХО < ДБО < ХИО < ДИО.

Графики зависимости P одной полосы Nd^{3+} (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2, {}^4G_{7/2, 3/2}$) от P другой полосы Nd^{3+} (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$) и значения P первой полосы Nd^{3+} от значений P полосы Er^{3+} (рис. 3) носят прямолинейный характер, что подтверждает ранее сделанный вывод⁽⁵⁾ о пропорциональном влиянии поля изучаемых лигандов на $4f$ -электронную оболочку обоих элементов. Подобная же пропорциональность наблюдается между значениями молярных коэффициентов поглощения в максимумах полос поглощения обоих элементов с той лишь разницей, что значения ϵ для комплексов с 5-хлор-7-под-8-оксихинолином находятся на графике ниже значений ϵ комплексов с другими дигалондопроизводными оксина.

Лаборатории Института общей и неорганической химии
Академии наук УССР
Одесса

Поступило
14 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Спектрофотометрические методы определения индивидуальных редкоземельных элементов, Киев, 1968. ² Н. С. Полуэктов, Л. А. Алакаева, М. А. Тищенко, Журн. прикл. спектроскоп., 17, 819 (1972). ³ Л. И. Кононенко, М. А. Тищенко, В. Н. Дробязко, ЖАХ, 26, 729 (1971). ⁴ W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys., 42, 4412 (1968). ⁵ Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко и др., ДАН, 206, 1395 (1972). ⁶ T. Moeller, D. E. Jackson, Anal. Chem., 22, 1393 (1950). ⁷ М. И. Громова, Т. И. Романцева, В. М. Пешкова, Вестн. Московск. ун-в, сер. хим., № 4, 57 (1964). ⁸ Т. И. Романцева, Автореф. кандидатской диссертации, МГУ, 1966. ⁹ Б. Б. Яценковский и др., Химия комплексных соединений редкоземельных элементов, Киев, 1966.