

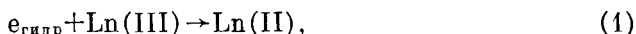
Б. Ф. МЯСОЕДОВ, Т. Д. СЛАВНОВА, М. Н. ЛИТВИНА,
А. К. ЧИБИСОВ, А. В. КАРЯКИН

ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВИДЕ КОМПЛЕКСОВ С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 3 IV 1974)

В последние годы в связи с развитием методов импульсного радиолиза и импульсного фотолиза появилась возможность исследования короткоживущих продуктов реакций, протекающих с участием гидратированного электрона ($e_{\text{гидр}}^-$). Высокий восстановительный потенциал $e_{\text{гидр}}^-$ обуславливает эффективное одноэлектронное восстановление многих органических и биологически важных веществ (¹, ²). Значительный интерес представляет исследование реакций $e_{\text{гидр}}^-$ с неорганическими соединениями и, в частности, с комплексными соединениями редкоземельных и трансплутониевых элементов. Такие исследования позволяют, с одной стороны, выяснить механизм переноса электрона в комплексных соединениях, а с другой — изучать свойства элементов в низших (неустойчивых) состояниях окисления.

В работе (³) была исследована реакция гидратированного электрона с некоторыми лантанидами (Ln):



и спектрально-кинетически доказано образование Eu(II), Yb(II), Sm(II) и Tm(II) *. В этих экспериментах, выполненных методом импульсного радиолиза, облучению подвергали растворы солей (сульфат, перхлорат) редкоземельных элементов. Вместе с тем большой интерес заслуживает изучение реакции $e_{\text{гидр}}^-$ с комплексными соединениями лантанидов, например, с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА).

В настоящем сообщении приведены результаты исследования взаимодействия $e_{\text{гидр}}^-$ с комплексными соединениями Eu(III), Yb(III), Sm(III), и Tm(III) с ЭДТА состава (1:1).

Измерения значений относительной константы скорости реакции $e_{\text{гидр}}^-$ с комплексными соединениями Ln с ЭДТА проводили на установке импульсного фотолиза (⁵). В качестве доноров электронов $e_{\text{гидр}}^-$ использовали фенол. Обескислороженные водные растворы фенола (10^{-3} M; рН 9,2, боратный буфер), содержащие комплексы (Ln и ЭДТА), облучали световыми импульсами с энергией 1000 Дж. ($\tau_{1/2} = 4 \cdot 10^{-5}$ сек.) через светофильтры УФС-2.

Хорошо известно, что образование гидратированного электрона происходит в результате реакции фотоионизации (⁶). Интенсивные исследования этой реакции, проводимые в последние годы методом импульсного фотолиза, обнаружили способность большого числа ароматических соединений (⁷, ⁸) и некоторых неорганических анионов (Br^- , J^- , OH^- , PO_4^{3-} и др. (⁹, ¹⁰)) к генерированию $e_{\text{ид}}^-$. При импульсном освещении обескислороженных растворов этих соединений происходит кратковремен-

* В процессе выполнения настоящей работы была опубликована статья (⁴), в которой подтверждена реакция (1).

соответствует стационарной концентрации $e_{\text{гидр}}^-$. Легко видеть, что относительное падение концентрации $e_{\text{гидр}}^-$, соответствующей максимуму на осциллограмме рис. 1, связано с концентрацией тушителя ($\text{Ln}+\text{ЭДТА}$) уравнением типа Штерна — Фольмера

$$\Delta D_0/\Delta D = 1 + k_{\text{эфф}}[\text{Ln}+\text{ЭДТА}], \quad (\text{I})$$

где $k_{\text{эфф}} = k_2\tau$, ΔD_0 и ΔD — максимальное изменение оптической плотности в результате поглощения гидратированного электрона без и в присутствии тушителя соответственно; τ — время жизни $e_{\text{гидр}}^-$ в отсутствие тушителя. На рис. 2 приведена линейная зависимость $\Delta D_0/\Delta D$ от концентрации комплексов в соответствии с (I) для $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Yb}(\text{III})$, $\text{Sm}(\text{III})$ и $\text{Tm}(\text{III})$, а в табл. 1 даны значения $k_{\text{эфф}}$.

В экспериментах третьей серии измеряли тушащее действие ЭДТА. Результаты измерений показали, что с возрастанием концентрации ЭДТА происходит падение относительного выхода $e_{\text{гидр}}^-$, подчиняющееся уравнению (1). В табл. 1 приведено значение $k_{\text{эфф}}$, найденное из соответствующей зависимости. Из сравнения $k_{\text{эфф}}$, найденных для комплексов Ln с ЭДТА и комплексона (ЭДТА) следует с полной очевидностью, что молекулы ЭДТА являются существенно менее эффективными акцепторами $e_{\text{гидр}}^-$ по сравнению с молекулами комплексных соединений.

Из сопоставления результатов настоящей работы с данными (3, 4) следует, что наблюдаемое исчезновение поглощения $e_{\text{гидр}}^-$ в присутствии комплексных соединений Ln с ЭДТА обусловлено реакцией (3). В пользу такой интерпретации говорит также обнаруженная в настоящей работе зависимость значения $k_{\text{эфф}}$ от величины окислительно-восстановительного потенциала (E_0) пар $\text{Ln}(\text{III})/\text{Ln}(\text{II})$ (рис. 3). Из рассмотрения приведенных в таблице значений $k_{\text{эфф}}$, найденных для комплексных соединений Ln с ЭДТА и приведенных в работе (12) для гидратированных ионов тех же металлов, следует, что при переходе от ионов к комплексным соединениям наблюдается

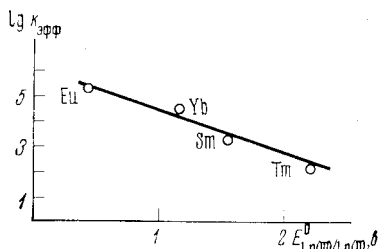


Рис. 3. Зависимость $\lg k_{\text{эфф}}$ от величины стандартного окислительного потенциала (E_0) пар $\text{Ln}(\text{III})/\text{Ln}(\text{II})$ (13, 15)

Таблица 1

Значения эффективной константы скорости $k_{\text{эфф}}$ реакции $e_{\text{гидр}}^-$ с комплексами $\text{Ln}+\text{ЭДТА}$

$\text{Ln}(\text{III})$	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^{-4}$, мол/л	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^{-5}$, мол/л по (12)
Eu	15,0	15,0
Yb	3,0	11,0
Sm	0,2	6,3
Tm	0,05	0,75
ЭДТА	0,03	—

наблюдается значительное различие в соответствующих значениях $k_{\text{эфф}}$, возрастающее в ряду $\text{Eu}-\text{Yb}-\text{Sm}-\text{Tm}$. Полученные результаты указывают на важную роль лиганда в механизме переноса электрона при восстановлении Ln в комплексных соединениях с ЭДТА.

Из рис. 3 видно, что для исследованных в настоящей работе элементов наблюдается линейная зависимость между значениями логарифма $k_{\text{эфф}}$ и стандартным окислительным потенциалом (E_0) пар $\text{Ln}(\text{III})/\text{Ln}(\text{II})$. Эти данные позволяют считать, что перенос электрона в реакции (3) происходит с участием внешней сферы (внешнесферный механизм) (13, 14).

Для гидратированных ионов подобная линейная зависимость наблюдается только для Eu , Yb и Sm (12), что также дало основание высказать предположение о внешнесферном механизме восстановления этих ионов

до двухвалентного состояния. Для реакции восстановления $Tm(III)$ до $Tm(II)$ в этом случае перенос электрона может происходить в результате туннелирования⁽²⁾.

Как следует из результатов настоящей работы (см. рис. 3), комплексные соединения Eu , Yb , Sm и Tm с ЭДТА, в отличие от гидратированных ионов, восстанавливаются по одному и тому же механизму.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, во-первых, существование реакции одноэлектронного фотохимического (сенсibilизированного) восстановления в комплексах Eu , Yb , Sm и Tm с ЭДТА до двухвалентного состояния и, во-вторых, позволили установить внешнесферный механизм переноса электрона в такой реакции. Наблюдаемая линейная зависимость $k_{эф}-E_0$ пар $Ln(III)/Ln(II)$ при восстановлении комплексных соединений этих элементов гидратированным электроном позволяет использовать метод импульсного фотолиза для экспериментального определения стандартного окислительного потенциала пар $Me(III)/Me(II)$ элементов, неустойчивых в двухвалентном состоянии, например редкоземельных и трансплутониевых.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Москва

Поступило
1 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. К. Пикаев, Импульсный радиолиз воды и водных растворов, «Наука», 1965.
² E. J. Hart, M. Anbar, The Hydrated Electron, Interscience, N. Y., 1970. ³ M. Faraggi, Y. Tendler, J. Chem. Phys., v. 56, 3287 (1972). ⁴ А. К. Пикаев, Г. К. Сибирская, В. И. Спицын, ДАН, т. 209, 1154 (1973). ⁵ А. К. Чибисов, А. В. Карякин, Оптика и спектроскопия, т. 15, 636 (1963). ⁶ А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967. ⁷ L. I. Grossweiner, H.-I. Joschek, Adv. in Chem. Series, № 50, 279 (1965). ⁸ H.-I. Joschek, L. I. Grossweiner, J. Am. Chem. Soc., v. 88, 3261 (1966). ⁹ W. Swenson, E. F. Zwickler, L. I. Grossweiner, Science, v. 141, 1042 (1963). ¹⁰ G. Dobson, L. I. Grossweiner, Radiation, Res., v. 23, 290 (1964). ¹¹ A. Szutka, J. K. Thomas et al., J. Phys. Chem., v. 69, 289 (1965). ¹² J. K. Thomas, S. Gordon, E. J. Hart. J. Phys. Chem., v. 68, 1524 (1964). ¹³ Y. Tendler, M. Faraggi, J. Chem. Phys., v. 57, 1358 (1972). ¹⁴ R. A. Marcus, J. Chem. Phys., v. 43, 3477 (1965). ¹⁵ L. J. Nugent, R. D. Baybarz et al., J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 33, 2503 (1971).