

УДК 541.49+546.65+535.34

ХИМИЯ

М. А. ТИЩЕНКО, Г. И. ГЕРАСИМЕНКО,
академик АН УССР Н. С. ПОЛУЭКТОВ, Л. М. ТИМАКОВА

ИНТЕНСИВНОСТЬ СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ИОНОВ НЕОДИМА, ГОЛЬМИЯ И ЭРБИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ С НЕКОТОРЫМИ АМИНОПОЛИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Влияние комплексообразования на спектры поглощения ионов лантанидов (Ln), возникающих вследствие $4f-4f$ -переходов электронов, изучалось во многих работах (¹⁻¹¹).

Особый интерес представляет исследование увеличения интенсивности полос поглощения, соответствующих так называемым сверхчувствительным переходам (с.ч.п.), для которых разность квантовых чисел J комбинирующих уровней должна быть не больше 2, $\Delta \leq 2$. Увеличение интенсивности полос поглощения с.ч.п. характеризует влияние атомов лиганда на $4f$ -оболочку иона лантанида. Поэтому пред-

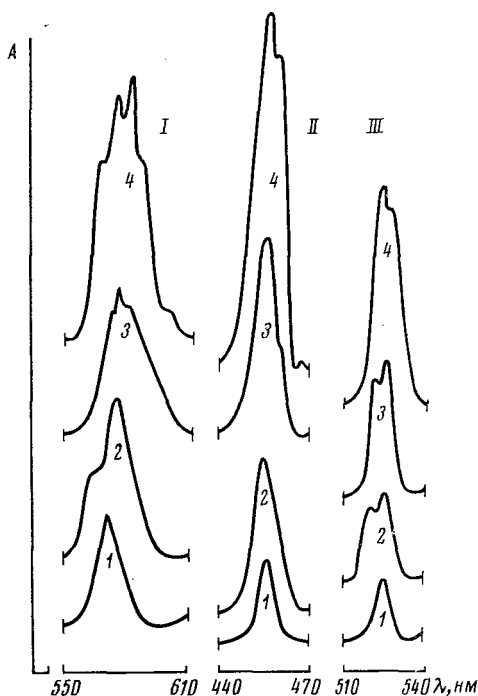


Рис. 1

Рис. 1. Спектры светопоглощения растворов хлоридов Nd (I), Ho (II), Er (III) в отсутствие (I) и в присутствии (2-4) аминокполикарбонновых кислот: 2 — ДТНА, 3 — о-ОФИДА, 4 — ОКНМИДА. $C_{Ln} = C_{АПК} = 1 \cdot 10^{-2}$, $l = 5$ см, $pH \sim 7,0$

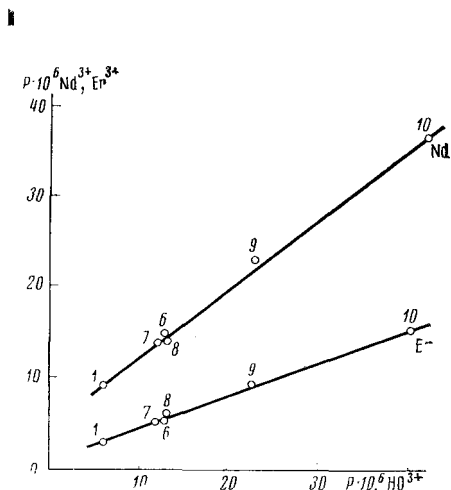


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость сил осцилляторов ионов Nd^{3+} и Er^{3+} от сил осцилляторов Ho^{3+} в растворах комплексов с производными иминодиуксусной кислоты: 1 — акванон, цифры соответствуют номерам кислот в табл. 1

ставляет интерес дальнейшее накопление материала по изменению интенсивности с.ч.п. в различных комплексных соединениях.

В настоящей работе была поставлена задача изучить, каким закономерностям подчиняется изменение интенсивности сверхчувствительных

Аминополикарбоновые кислоты, используемые в работе

№ п.п.	Аминополикарбоновая кислота (АПК)	Формула АПК	Обозначение в тексте	Источ-ник
Гомологи ЭДТА				
1	Этилендиаминтетра-уксусная кислота	$\begin{array}{c} \text{HOOC-H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC-H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	ЭДТА	(1)
2	Октилэтилендиамин-триуксусная кислота	$\begin{array}{c} \text{H}_{17}\text{C}_8 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC-H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	ОЭДАТА	(2)
3	Гексаметиленди-аминтетрауксусная кислота	$\begin{array}{c} \text{HOOC-H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N-(CH}_2\text{)}_6\text{-N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC-H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	ГМДТА	(3)
4	Оксиэтиленди-аминтриуксусная кислота	$\begin{array}{c} \text{HOOC-H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC-H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	ОЭЭДТА	(4)
5	Диэтилентриамин-пентауксусная кислота	$\begin{array}{c} \text{HOOC-H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC-H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	ДТПА	(4-6)
Гомологи ИДА				
6	Иминодиуксусная кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \quad \diagup \\ \text{H-N} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	ИДА	(7)
7	Нитрилтриуксусная кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \quad \diagup \\ \text{HOOC-H}_2\text{C-N} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	НТА	(8)
8	β -Оксиэтилиминоди-уксусная кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \quad \diagup \\ \text{HO-H}_2\text{C-H}_2\text{C-N} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	β -ОИДА	(9)
9	o-Оксифенилимино-диуксусная кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-N} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	o-ОФИДА	(10,11)
10	2-Окси-3-карбок-нафтилметилени-иминодиуксусная кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C-N} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{C}_{10}\text{H}_6\text{-OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$	ОКНМИДА	

переходов, измеряемой силой осциллятора (P), в спектрах поглощения ионов Nd^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} в растворах комплексов с рядом аминополикарбоновых кислот (АПК). Данные о величинах сил осцилляторов для некоторых подобных комплексов приведены в (1, 12). Наименование аминополикарбоновых кислот, исследуемых в качестве комплексообразующих лигандов, и их формулы приведены в табл. 1.

$1 \cdot 10^{-1}$ М растворы аминополикарбоновых кислот готовили при нагревании навески вещества с водой и нейтрализации полученного раствора аммиаком до $\text{pH} \sim 7,0$. При применении натриевых солей кислот навески последних растворяли в воде. Концентрация ионов лантанидов в опытах была $1 \cdot 10^{-2}$ М. Растворы комплексов готовили с соотношением концентраций Ln : аминополикарбоновая кислота = 1:1. Значения pH 6,5–7,0

Таблица 2

Силы осцилляторов ($P \cdot 10^6$) Nd, Ho, Er и величина длинноволнового сдвига λ (нм) неодима в растворах их комплексов

№№ п.п.	Аминополь- карбоновая кислота	Nd ³⁺ $^4I_{9/2} \rightarrow ^2I_{1/2}, ^3I_{3/2}$	Ho ³⁺ $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$	Er ³⁺ $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2} +$ $+ ^4S_{3/2}$	λ	$\Delta\lambda$
		Nd ³⁺ $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$				
		Аква-ион				
		9,76	6,0	2,89	427,3	0

Гомологи ЭДТА

1	ЭДТА	18,25	9,4	5,55	429,3	2,0
2	ОЭДАТА	20,5	15,9	6,5	429,1	1,8
3	ГМДАТА	17,5	15,5	6,2	429,4	2,1
4	ОЭЭДТА	16,6	18,2	7,0	429,3	2,0
5	ДТПА	19,6	14,7	6,5	429,3	2,0

Гомологи ИДА

6	ИДА	15,0	12,7	5,4	428,6	1,3
7	НТА	14,2	12,5	5,8	428,6	1,3
8	β -ОЭИДА	13,7	13,0	6,4	428,3	1,0
9	α -ОФИДА	23,6	22,5	8,8	428,7	1,4
10	ОКНМИДА	36,8	42,4	15,3	432,0	4,7

создавали прибавлением 40% раствора уротропина и контролировали с помощью рН-метра ЛПУ-01 со стеклянным и хлоридно-серебряным электродами. В работе использовали спектрофотометры СФ-14 и «Specord UV-VIS».

При добавлении к растворам хлоридов неодима, эрбия и гольмия аминокполикарбоновых кислот наступают характерные изменения в спектрах в области нахождения полос поглощения с.ч.п. На рис. 1 в качестве примера представлены спектры поглощения ионов Nd³⁺, Ho³⁺ и Er³⁺ с ДТПА, α -ОФИДА и ОКНМИДА. В табл. 2 приведены значения сил осцилляторов с.ч.п. неодима, гольмия и эрбия в растворах различных комплексов.

Из данных, приведенных в табл. 2, можно сделать следующие выводы: простейшие аминокполикарбоновые кислоты — ИДА, НТА и β -ОЭИДА вызывают наименьшее приращение сил осцилляторов с.ч.п. Оно составляет 1,4–1,54 в случае неодима, приблизительно 2,1 при гольмии и 1,9–2,2 при эрбии. Несколько большее возрастание интенсивностей спектра лантанидов происходит при образовании комплексов с ЭДТА и ее гомологами. Так, увеличение интенсивности полос поглощения для неодима 1,7–2,1, для гольмия 1,56–3,0 и для эрбия 1,9–2,4. При этом замена одной из карбоксильных групп оксиэтильной группой или же введение углеводородной цепи вместо нее, а также увеличение цепи углеродных атомов между атомами азота не приводит к существенному увеличению интенсивности с.ч.п.

Большее возрастание сил осцилляторов происходит при введении в молекулу аминокполикарбоновой кислоты фенильного и, в особенности, нафтильного радикала (соединения №№ 9 и 10). Увеличение сил осцилляторов составляет для неодима 2,4–3,8, для гольмия 3,75–7,1 и для эрбия 3,0–5,3 соответственно. Очевидно, при вхождении в молекулу реактива радикалов, содержащих сопряженную систему π -связей, воздействие электронной оболочки кислородного атома, связанного с атомом лантанида, на 4f-оболочку последнего возрастает. Была сделана попытка сравнить между собой силы осцилляторов элементов Nd, Ho и Er в растворах комплексов. Прямолинейная зависимость между силами осцилляторов с.ч.п. неодима и эрбия от сил осцилляторов гольмия установлена только в случае комплексов с ИДА и ее производными (рис. 2, 6–10). Для сил осцилляторов полос поглощения комплексов рассматриваемых элементов с другими реактивами зависимость не наблюдается.

Кроме изменения интенсивности с.ч.п. в изучаемых комплексах, представляло интерес рассмотреть нефелоксетический эффект, характеризующийся длинноволновым сдвигом ($\Delta\lambda$) полос поглощения и связанный с образованием частично ковалентных связей (¹³, ¹⁴). С этой целью было изучено положение максимума полосы неодима с $\lambda_{\text{max}} - 427,3$ нм для акванона (переход $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$); запись спектров поглощения производилась с использованием спектрофотометра типа «Specord UV-VIS». Установлено (табл. 2), что аминокислоты, являющиеся производными ЭДТА, вызывают при комплексообразовании примерно одинаковое смещение полосы 1,8–2,0 нм, а производные ИДА 1,0–1,4 нм. Исключение составляет 2-окси-3-карбоксиафтилметилениминодиуксусная кислота, $\Delta\lambda = 4,7$ нм. При этом корреляции между увеличением сил осцилляторов и нефелоксетическим эффектом не было установлено.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук СССР
Одесса

Поступило
26 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. В. Терновая, Н. А. Костромина, ЖНХ, т. 18, № 2, 363 (1973). ² Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, И. Д. Колпакова, Комплексоны, М., 1970. ³ В. Т. Крумина, К. В. Астахов, Г. С. Терешин, ЖФХ, т. 47, № 10, 2553 (1973). ⁴ Г. Л. Варламова, Л. И. Маргыненико и др., ЖНХ, т. 15, № 8, 2451 (1970). ⁵ Н. А. Костромина, Т. В. Терновая, Г. А. Комашко, ЖНХ, т. 15, № 5, 1502 (1970). ⁶ Э. Г. Яковлева, Н. И. Печурова, В. И. Спицын, ЖНХ, т. 17, № 9, 2416 (1972). ⁷ В. П. Храмов, Комплексоны редкоземельных элементов, Саратов, 1974. ⁸ Н. А. Костромина, Л. Б. Новикова, Н. И. Тананаева, Журн. прикл. спектроскоп., т. 16, № 1, 160 (1972). ⁹ Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, ЖНХ, т. 10, № 5, 1131 (1965). ¹⁰ В. Я. Темкина, Н. М. Дятлова и др., ЖНХ, т. 13, № 6, 1570 (1968). ¹¹ Н. И. Вдовенко, К. В. Астахов, Г. С. Терешин, ЖФХ, № 46, № 7, 1666 (1972). ¹² S. S. Surana, R. C. Mathur et al., Appl. Phys., v. 6, № 3, 363 (1975). ¹³ В. И. Спицын, Л. И. Маргыненико, Координационная химия редкоземельных элементов, М., 1970. ¹⁴ Н. К. Давиденко, К. Б. Яцимирский, Теоретич. и эксп. хим., т. 6, № 5, 620 (1970).