

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

**Исследование комплексообразования в четверной системе хлорид
эрбия – глицин – фторид натрия – вода**

АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ
БАКАЛАВРА

Студентки IV курса 411 группы
направления 04.03.01 «Химия»

Института химии
Никитиной Марии Сергеевны

Научный руководитель
к.х.н., доцент

дата, подпись

И.В. Кузнецова

Заведующий кафедрой
член-корр. РАЕН

доктор хим. наук, профессор

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Саратов 2018 год

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) занимают особое место в группе переходных металлов, что обусловлено заполнением глубоко лежащих 4f-орбиталей и их высокими координационными числами. Поэтому исследование строения и свойств соединений РЗЭ характеризуется некоторыми особенностями. В частности, интерпретация данных исследования реакций комплексообразования различными методами не всегда однозначна, несмотря на то, что чаще всего исследуются монолигандные комплексы, реже – гидроксомонолигандные.

Кроме того, широкое использование редкоземельных элементов в технике, биологии и медицине предопределяет актуальность анализа как самих РЗЭ, так и других соединений в их присутствии. Теоретическое обоснование разрабатываемых аналитических методик также основано на учете особенностей химии редкоземельных элементов.

Поэтому целью данной выпускной квалификационной работы явилось исследование процесса комплексообразования в системе хлорид эрбия – глицин – фторид натрия – вода для теоретического обоснования метода определения остаточного фторид-иона в оксиде эрбия.

Задачи исследования:

1. Провести анализ данных литературы по исследованию комплексообразования в системах PZr^{3+} – глицин – вода и PZr^{3+} – глицин – фторид натрия – вода.

2. Исследовать комплексообразование в системах Er^{3+} – глицин – вода и Er^{3+} – глицин – фторид натрия – вода.

3. Определить состав образующихся комплексов.

Выпускная квалификационная работа состоит из двух глав (обзора литературы и экспериментальной части). В первой главе были рассмотрены: комплексообразование в системах PZr^{3+} – глицин – вода и PZr^{3+} – глицин – фторид натрия – вода. Во второй главе: подготовка и характеристика исходных веществ; методы и методика исследования; исследование комплексообразования в тройной системе хлорид эрбия – глицин – вода; исследование комплексообразования в четверной системе хлорид эрбия – глицин – фторид натрия – вода и обсуждение результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Комплексообразование редкоземельных ионов с глицином изучалось как в твердой фазе, так и в растворе. Комплексообразование ионов тербия и празеодима с глицином спектрофотометрическим методом в нейтральной среде исследовали И. В. Кузнецова и С. С. Хмелев. Было установлено, что в водном растворе возникает металлобуферная система вследствие образования малоустойчивого катионного комплекса LnGly^{3+} . Также было показано, что введение фторид-ионов приводит к образованию внешнесферного смешаннолигандного комплекса состава LnGlyF^{2+} . Максимальная буферная емкость металлобуферной системы достигалась при соотношениях компонентов 1:2:1.

Ю.Б. Монахова, И.В. Кузнецова, С.П. Муштакова также изучали комплексообразование в системе Ln^{3+} – глицин – фторид-ион – вода. Были выбраны ионы празеодима и неодима. Поскольку их поведение качественно идентично, авторы рассмотрели первую систему. В работе были сняты спектры поглощения водного раствора хлорида празеодима и его смесей с глицином в УФ-диапазоне. Поглощение металла характеризовалось двумя максимумами при $\lambda = 198$ нм и $\lambda = 215$ нм. С введением глицина происходило уменьшение интенсивности поглощения при длине волны $\lambda = 198$ нм и одновременное увеличение при $\lambda = 215$ нм. Кроме того, было отмечено появление новой полосы с максимумом при $\lambda = 203$ нм. При пятикратном избытке глицина максимум поглощения металла ($\lambda = 198$ нм) исчезал, оставшиеся максимумы сливались в один с длиной волны $\lambda = 206$ нм. Хемометрические алгоритмы указывали на существование в системе трех частиц. Изучение изменения их относительного содержания в системе при различном соотношении металла и глицина позволило авторам считать частицу 1 акваионом Pr^{3+} , а вещества 2 и 3 – его комплексами с глицином. Также было проведено изучение составов комплексов по концентрационным контурам: концентрационный максимум вещества 2 приходился на соотношение $[\text{Gly}] : [\text{Pr}] = 2,5:1,0$. При дальнейшем

увеличении содержания лиганда в системе концентрация этого комплекса уменьшалась; концентрация соединения 3 монотонно увеличивалась, начиная с соотношения $[\text{Gly}] : [\text{Pr}] = 2,5:1,0$. Таким образом, принимая во внимание данные литературы, авторы сделали вывод, что в системе в указанных условиях образуются два предположительно малоустойчивых комплекса состава PrGly^{3+} (соединение 2) и $\text{Pr}(\text{Gly})_2^{3+}$ (соединение 3). Для установления влияния фторид-ионов на глицинатные комплексы празеодима регистрировали электронные спектры поглощения системы хлорид празеодима – глицин – фторид натрия – вода. Соотношение $[\text{Gly}] : [\text{Pr}]$ выбрали равным 1:1. Введение фторид – иона не меняло характера спектров поглощения системы PrCl_3 – глицин – H_2O , а лишь увеличивало оптическую плотность в максимуме поглощения металла ($\lambda = 215$ нм). Кроме комплекса состава 1:1 и акваиона празеодима, в четырехкомпонентной системе появлялась еще одна частица, концентрация которой возрастала с увеличением содержания фторид-иона. Это соединение отвечало смешаннолигандному комплексу состава PrGlyF^{2+} , что доказывалось постепенным уменьшением (вплоть до нулевой) концентрации комплекса состава 1:1 и увеличением концентрации комплекса PrGlyF^{2+} с нулевой до некоторой константы. Металлобуферные свойства данной системы подтверждались практически неизменной концентрацией акваиона празеодима при увеличении содержания фторид-ионов в системе. Также методами хемометрики были найдены абсолютные концентрации всех соединений в трех и четырех компонентных системах при разных концентрациях исходных веществ, и на их основе определены концентрационные константы устойчивости всех комплексных частиц.

Согласно данным литературы исследование комплексообразования ионов РЗЭ с глицином вызывает затруднения в интерпретации полученных результатов. Известно, что акваионы РЗЭ от церия до иттербия, исключая лантан и лютеций, обладают характеристичными спектрами поглощения, состоящими из ряда полос в ближней ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях. Набор узких полос в области длин волн $\lambda = 400 - 750$

нм обусловлен большим числом $f - f$ переходов, вызванных расщеплением уровней энергии из-за влияния несимметричного окружения и/или спин-орбитального взаимодействия. Подобные переходы запрещены правилами отбора, поэтому их интенсивность невелика ($\epsilon = 1 - 10$).

В ближней ультрафиолетовой области ($\lambda = 200 - 400$ нм) у акваионов Er, Eu, Pr, Tb наблюдаются $4f - 5d$ ридберговы интенсивные полосы, которые сильно уширены внешнем полем. Оказалось, что для исследования комплексообразования ионов лантаноидов наиболее информативны полосы в области 200 – 260 нм. Если таковые спектры отсутствуют, то никаких закономерных трансформаций с увеличением концентрации глицина не происходит, и исследование комплексообразования становится невозможным. Так как комплексообразование Tb и Pr было изучено ранее, была предпринята попытка исследования процесса комплексообразования в системе $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{глицин} - \text{вода}$.

Был записан спектр поглощения водного раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Однако в спектре данной соли максимум в области $\lambda = 200 - 260$ нм отсутствовал, и вид спектра не совпадал с данными литературы. Поэтому далее объектом исследования стала система $\text{ErCl}_3 - \text{глицин} - \text{вода}$.

В спектре поглощения водного раствора ErCl_3 присутствовала полоса с максимумом в области 200 – 260 нм ($\lambda_{\text{Er}} = 255$ нм), которая далее трансформировалась при введении избытка глицина. Следовательно, данная система может быть использована для исследования процесса комплексообразования иона эрбия с глицином.

Были записаны спектры поглощения водного раствора хлорида эрбия и его смесей с глицином в интервале длин волн 240 – 690 нм. Концентрация металла при всех измерениях сохранялась постоянной $C = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а концентрация глицина варьировалась от $C = 5 \cdot 10^{-2}$ до $C = 2,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

При введении глицина интенсивность полос поглощения металла увеличивалась, что свидетельствовало о наличии взаимодействия в системе.

Наиболее чувствительными оказались полосы при $\lambda = 255$ нм и $\lambda = 377$ нм. Никаких новых полос в системе не обнаружено.

Если в качестве раствора сравнения использовать водный раствор ErCl_3 с той же концентрацией, то полосы поглощения металла практически исчезали и появилась новая полоса, максимум которой постепенно смещался от $\lambda = 287$ нм при соотношении $[\text{Er}^{3+}] : [\text{Gly}] = 1:1$ до $\lambda = 273$ нм при соотношениях $[\text{Er}^{3+}] : [\text{Gly}] = 1:7$. Ее интенсивность также увеличивалась с ростом концентрации лиганда. Растворы глицина в интервале длин волн 200 – 290 нм характеризуются лишь остаточным поглощением, что позволило провести отнесение новой полосы к комплексному соединению хлорида эрбия с глицином. По-видимому, максимумом поглощения комплекса является $\lambda = 287$ нм. Его дальнейшее смещение можно объяснить наложением более коротковолнового остаточного поглощения глицина на полосу поглощения комплекса.

Так как значения оптических плотностей относительно невелики, поэтому были записаны спектры поглощения системы хлорид эрбия – глицин – вода при концентрации ионов эрбия $C = 2 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Однако увеличение концентрации металла привело к увеличению интенсивности его полос и наложению на полосу поглощения комплекса. При этом полоса комплекса исчезла.

Состав комплекса был установлен ограниченно – логарифмическим методом Бента – Френча, единственным пригодным для исследования малоустойчивых комплексов, каковыми согласно данным литературы являются комплексы редкоземельных элементов с глицином ($pK = 3,2 - 3,9$), и допускающим одновременное поглощение всех исходных и образующихся частиц. Он заключается в построении в построении графической зависимости обратных логарифмов оптической плотности растворов от общей концентрации лиганда.

Тангенс угла наклона полученной прямой отвечает количеству молей лиганда, приходящихся на 1 моль металла. Найденное таким образом соотношение числа молей в системе хлорид эрбия – глицин – вода при всех длинах волн оказалось равным 1:1. Полученный состав хорошо согласуется с данными литературы.

Согласно структурным исследованиям связь иона РЗЭ с глицином в моноядерном комплексе в нейтральной среде осуществляется через кислород карбоксильной группы. Внедрение донорных групп глицина во внутреннюю координационную сферу металла сопровождается последовательным вытеснением молекул воды и, соответственно, изменением координационного числа РЗИ³⁺.

Для установления влияния фторид-ионов на глицинатный комплекс эрбия были записаны электронные спектры поглощения системы хлорид эрбия – глицин – фторид натрия – вода. Соотношение $C_{Me} : C_R$ выбрали равным 1:7. Концентрация металла и лиганда в четверной системе соответствовала их концентрациям в тройной системе. Введение фторида натрия не меняло характера спектров поглощения системы $ErCl_3$ – глицин – H_2O , а лишь незначительно увеличивало оптическую плотность максимума металла при $\lambda = 255$ нм. Никаких новых полос в спектре не обнаружено.

Если в качестве раствора сравнения использовать водный раствор $ErCl_3$ с концентрацией $C = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, характер спектра не менялся, но увеличение оптической плотности становилось более заметным и появлялась новая полоса с $\lambda_{max} = 273$ нм. Отнесение этой полосы к какой-либо частице затруднено: это может быть и полоса комплекса $ErGly^{3+}$, и наложение двух полос комплекса и глицина. Не исключена возможность образования смешаннолигандного комплекса при той же или близко расположенной длине волны.

Запись спектра четверной системы на фоне тройной системы не дала положительного результата: максимумы поглощения металла практически исчезли, а новые максимумы не появились даже при увеличении концентрации фторида натрия до 10-кратного избытка.

Была предпринята попытка определения состава смешаннолигандного комплекса методом Бента – Френча. Однако однозначный вывод сделать не удалось, здесь необходимы другие методы обработки данных, например хемометрические, которыми ранее удалось установить состав и константы устойчивости смешаннолигандных комплексов в системах хлорид неодима – глицин – фторид натрия – вода и хлорид празеодима – глицин – фторид натрия – вода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен обзор литературы по исследованию комплексообразования в системах PЗИ^{3+} – глицин – вода. Установлено, что литературные данные о взаимодействии ионов лантана и эрбия с глицином противоречивы и требуют дополнительного уточнения. В системах хлорид неодима (празеодима, тербия) – глицин – вода в нейтральной среде образуются малоустойчивые комплексы состава 1:1 ($\text{pK}_{\text{Pr}} = 3.3 \pm 0.2$; $\text{pK}_{\text{Nd}} = 2.9 \pm 0.2$) и 1:2 ($\text{pK}_{\text{Pr}} = 3.3 \pm 0.3$; $\text{pK}_{\text{Nd}} = 3.1 \pm 0.3$). Данные о взаимодействии других PЗИ^{3+} с глицином отсутствуют.
2. Показано, что в четверных системах хлорид неодима (празеодима) – глицин – фторид натрия – вода в нейтральной среде образуется малоустойчивый ($\text{pK}_{\text{Pr}} = 2.6 \pm 0.2$; $\text{pK}_{\text{Nd}} = 1.8 \pm 0.1$) смешаннолигандный комплекс состава 1:1:1. Данные о взаимодействии других PЗИ^{3+} с глицином и фторид-ионом в литературе отсутствуют.
3. Спектрофотометрическим методом изучена система ErCl_3 – глицин – H_2O . Установлено, что в данной системе в нейтральной среде образуется малоустойчивый комплекс состава 1:1 вероятно при длине волны $\lambda = 287$ нм.
4. Спектрофотометрическим методом исследована система хлорид эрбия – глицин – фторид натрия – вода. Показано, что в системе появляется новая полоса при $\lambda = 273$ нм. Достоверное отнесение полосы, установление состава смешаннолигандного комплекса и, соответственно, металлобуферных свойств системы хлорид эрбия – глицин – вода при определении остаточного содержания фторид-иона в оксиде эрбия затруднено вследствие неоднозначного отнесения полос к образующимся в системе частицам.