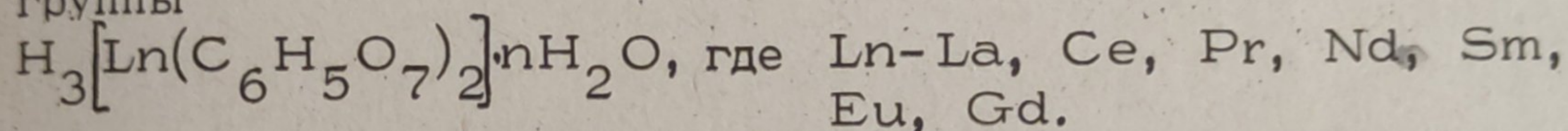


Т.П. Езерская, Х.А. Черчес, А.М. Калиниченко

СПЕКТРЫ ПРОТОННО-МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ЦИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ КИСЛОТ ЛАНТАНСИДОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ

В данной работе изучены спектры ПМР кристаллических цитратных комплексных кислот (КК) лантаноидов цериевой группы



Их синтез, способ выделения в чистом виде и некоторые свойства описаны в работе [1].

Спектры ПМР КК, а так же лимонной кислоты, представленные на рис 1,2, сняты на радиоспектрометре для широких линий РЯ-2301.

Параметры спектров ПМР и эффективные магнитные моменты ионов комплексообразователей приведены в табл. 1.

Табл.1. Параметры спектров ПМР цитратных комплексных кислот ($\mu_{\text{эфф}}$ - эффективные магнитные моменты, магнетоны Бора; $\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_3$ - ширина линий полос поглощения, гаусс)

Комплексная кислота	Ионы комплексообразователей	$\mu_{\text{эфф}}$	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3
$\text{H}_3[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	La^{+3}	0	11,3	3,6	1
$\text{H}_3[\text{Sm}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sm^{+3}	1,5	12,5	2,8	-
$\text{H}_3[\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ce^{+3}	2,4	14,0	4,8	-
$\text{H}_3[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Eu^{+3}	3,4	12,5	4,0	1
$\text{H}_3[\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Pr^{+3}	3,5	9,0	3,0	-
$\text{H}_3[\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nd^{+3}	3,5	10,8	4,0	-
$\text{H}_3[\text{Gd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Gd^{+3}	8,0	31,6	7,0	-

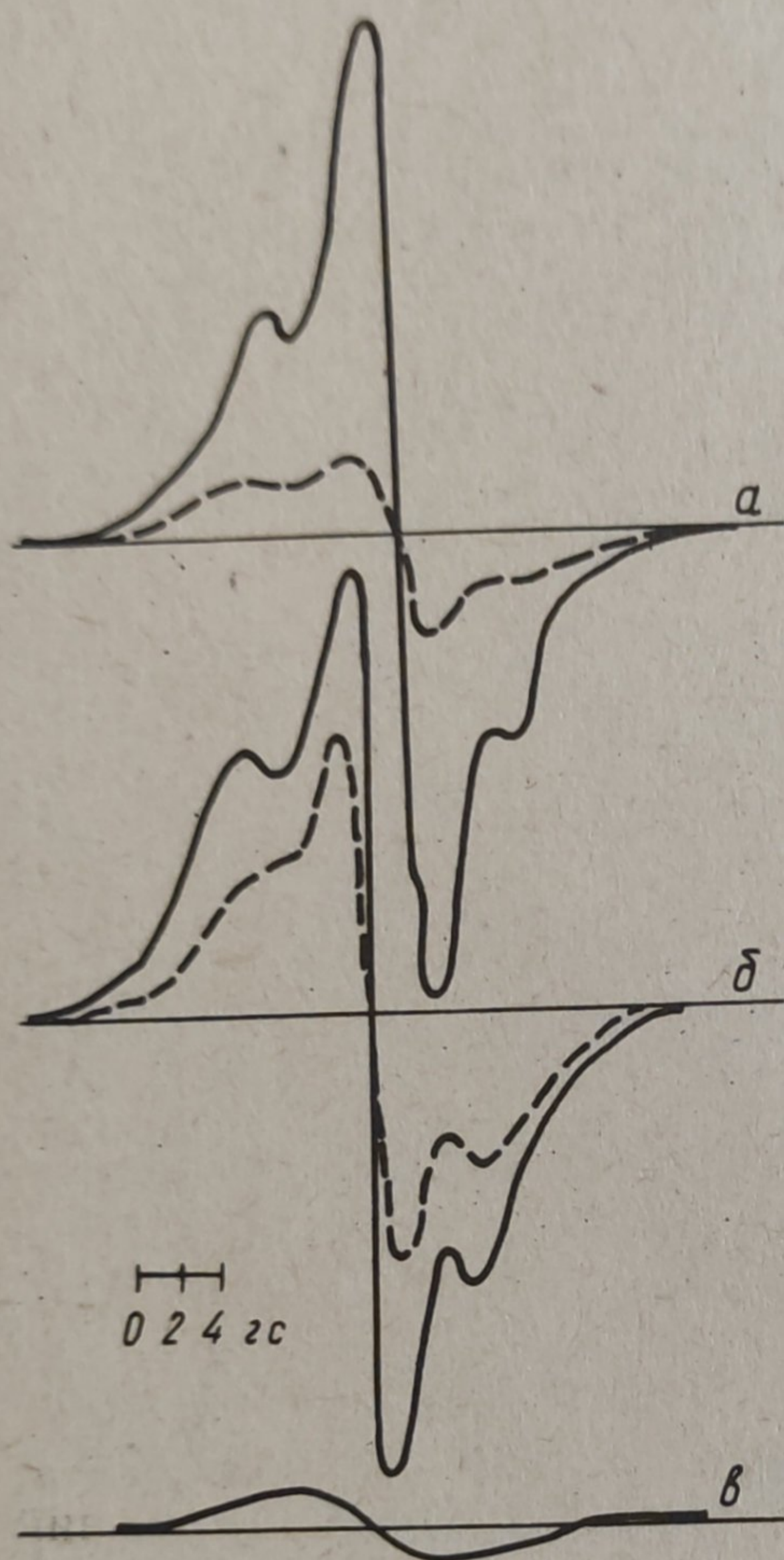


Рис. 1. Спектры ПМР цитратных комплексных кислот и лимонной кислоты: а – лантана; б – самария; в – лимонной кислоты. (Пунктиром показаны спектры прогретых образцов).

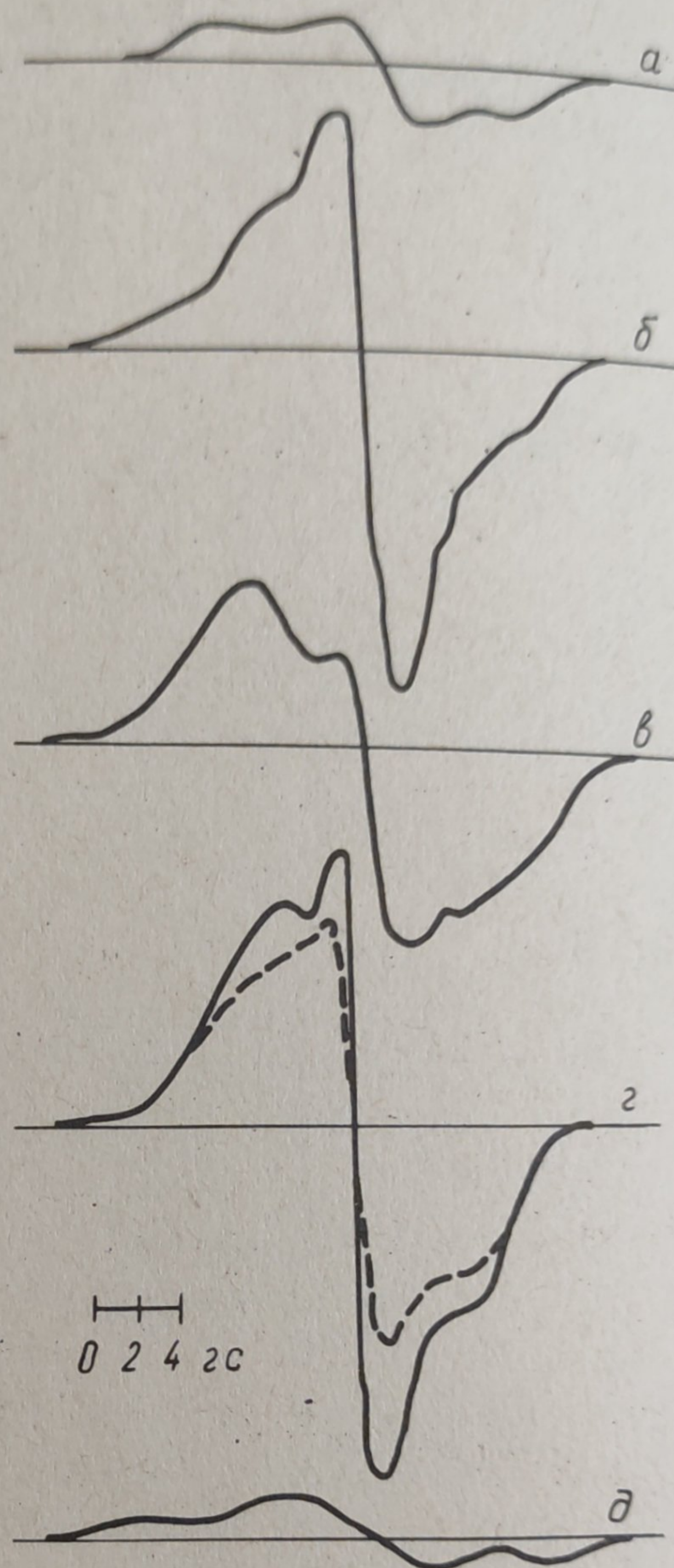


Рис. 2. Спектры ПМР цитратных комплексных кислот: а – церия, б – европия, в – неодима, г – празеодима, д – гадолиния. (Пунктиром показан спектр прогретого образца).

Сопоставление полученных данных позволяет установить, что отличия в спектрах различных КК связаны со значениями эффективных магнитных моментов ($\mu_{\text{эфф}}$) ионов комплексообразователей.

При рассмотрении спектра КК лантана можно установить, что этот комплекс (ион лантана диамагнетик) не обладает парамагнетизмом и спектр ПМР обусловлен только протон-протонными дипольными взаимодействиями. Учитывая спектр лимонной кислоты (рис. 1, в), который состоит из практически не разрешенной линии и естественно является наложением линий OH- и $\text{CH}_2\text{-}$ групп, спектр комплексной кислоты лантана можно интерпретировать следующим образом. Широкая линия ($\Delta H_1 = 11,3$ гс) обусловлена молекулами кристаллизационной воды. Спектр группы $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ (cit^{3-}) полностью закрыт спектром воды, так как ширины спектров сопоставимы. Исходя из этого, относительно узкую линию в центре спектра ($\Delta H_2 = 3,6$ гс) следует связывать, по-видимому, с протонами H^+ внешней сферы комплекса. Кроме того, в центре спектра наблюдается узкая, слабо разрешенная линия ($\Delta H_3 \approx 1$ гс), которая, по-видимому, обусловлена присутствием в комплексе небольшого количества адсорбированной воды. Прогрев комплекса при 120°C приводит к практически полной потере воды. В этом случае спектр состоит из широкой ($\Delta H_1 = 12$ гс) и узкой линий ($\Delta H_2 = 3,6$ гс) (рис. 1, а). При потере кристаллизационной воды происходит разрушение комплекса, поэтому соотнести наблюдаемые линии трудно, но можно предположить, что они обусловлены CH_2 группами и протонами H^+ (соответственно широкая и узкая полосы).

Спектр комплексной кислоты самария (рис. 1, б) аналогичен спектру комплексной кислоты лантана, так как эффективный магнитный момент иона Sm^{+3} близок к таковому иона La^{+3} .

Если сравнивать спектры комплексных кислот, комплексообразователи которых (Ce^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Eu^{+3}) (рис. 2) имеют одинаковые магнитные моменты, то можно говорить о подвижности соответствующих протонов или протоносодержащих групп, так как влияние парамагнетизма одинаково. При рассмотрении спектров ПМР этих комплексов обращает на себя внимание разница в ширине линий (табл. 1).

Можно полагать, что по прочности связи протонов водорода внешней координационной сферы ионы комплексообразователей можно расположить в ряд $\text{Ce} > \text{Eu} > \text{Nd} > \text{Pr}$. Спектр комплексной кислоты гадолиния (рис. 2, д) заметно отличается от рассмотренных ранее, это различие связано с магнитным моментом иона. Ион гадолиния имеет наибольший магнитный момент, а спектр его комплекса имеет наиболее широкие компоненты.

Уширение узкой и широкой линий в спектре КК гадолиния

по сравнению со спектром КК лантана достигает двух. Это может служить подтверждением того, что узкая и широкая линии обусловлены компонентами одной координационной сферы комплекса и отнесение узкой линии спектра к протонам внешней сферы корректно.

Для сравнимых КК лантана и самария связь протонов H^+ с комплексным ионом больше в случае лантана. Провести сравнение для всего ряда не представляется возможным из-за различия в величинах магнитных моментов ионов комплексообразователей.

Прогрев комплексных кислот лантана и самария (рис. 1) и празеодима (рис. 2) не позволяет разделить спектры на составляющие, так как происходит уменьшение интенсивности всех компонент.

Таким образом, несмотря на то, что трудно провести точное разделение спектров комплексных кислот лантаноидов цериевой группы, можно сделать заключение, что имеющий место двухкомпонентный спектр в основном обусловлен протонами внешней координационной сферы. Причем широкая линия обусловлена протонами молекул кристаллизационной воды, а узкая — протонами H^+ внешней сферы комплексной кислоты.

Л и т е р а т у р а

1. Х.А. Черчес, Т.П. Езерская, М.Я. Лазарев. ДАН БССР, 15, 2, 155 (1971).