

та приводит к увеличению критической температуры, но при этом происходит уменьшение количества сверхпроводящей фазы.

**РЕЗЮМЕ.** Одержано серію сполук кераміки Pb-1212 складу  $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sr}_2(\text{R}_y\text{Ca}_{1-y})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$  (R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb та Lu). Визначено фазовий склад та розраховано параметри елементарних комірок синтезованих зразків. Досліджено залежність температури переходу в надпровідний стан від йонного радіусу рідкісноземельного елемента.

**SUMMARY.** The superconducting series of Pb-1212 ceramic with nominal composition  $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sr}_2(\text{R}_y\text{Ca}_{1-y})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$  (R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) have been synthesized. The phase structure has been defined. The crystalline parameters of synthesized

compounds have been calculated. Dependence of superconductor critical temperature from ionic radius of rare-earth elements has been studied.

1. Subramanian M.A., Gopalakrishnan J., Toradi C.C. et al. // *Physica C*. -1989. -**157**. -P. 124—130.
2. Hu S.F., Jefferson D.A., Liu R.S. et al. // *J. Solid St. Chem.* -1992. -**96**. -P. 455—460.
3. Beales T.P. // *J. Mater. Chem.* -1998. -**8**, № 1. -P. 1—12.
4. Jin H., Ruan K.Q., Wang C.Y. et al. // *Physica C*. -1997. -**292**. -P. 211—217.
5. Lee H.K., Kim T.Y. // *Ibid.* -1999. -**321**. -P. 183—190.
6. Неділько С.А., Голубева І.В., Зенькович О.Г., Галаган Ю.О. // *Вісн. Київ. ун-та.* -2002. -**38**. -С. 10—12.
7. Неділько С.А., Мороз А.Л. // *Укр. хим. журн.* -1996. -**62**, № 9. -С. 7—9.
8. Kinoshita K., Matsuda A., Shibata H. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* -1988. -**27**, № 9. -P. L1642—L1645.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Поступила 26.05.2005

УДК 546.655 : 54-386

**Е.К. Трунова, А.А. Роговцов**

## **КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ЦЕРИЙ (III)—ЭТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНАЯ КИСЛОТА**

Исследовано комплексобразование в системе Ce (III)—этилендиаминдиантарная кислота при эквимолярном соотношении компонентов и  $C_{\text{Ce(III)}}=1 \cdot 10^{-3}$  М. В зависимости от pH раствора установлено образование разнопротонированных форм комплексов, рассчитаны их константы устойчивости и диаграммы распределения. Исследование комплекса  $\text{K}[\text{Ce}(\text{edds}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  в твердом виде показало, что церий координирует аспарагиновый фрагмент edds и недиссоциированную NH-группу второй половины молекулы лиганда. Свободные координационные места Ce (III) заполняют 3 молекулы воды.

Одной из наиболее важных задач современной неорганической химии является поиск новых соединений определенного состава с заданными свойствами, в частности биологически активных комплексов, которые находят широкое применение в медицине и сельском хозяйстве. С этой точки зрения значительный интерес вызывают комплексоны металлов, что обусловлено их высокой устойчивостью, хорошей растворимостью в воде, схожестью строения с природными биологически активными соединениями и, как следствие, легкостью усвоения живыми организмами. В последнее время интерес исследователей привлекают комплексные соединения на основе иона Ce (III), поскольку обнаружено, что этот элемент обладает явно выраженной биологической активностью с относительно малой токсичностью [1].

Соединения на основе Ce (III) обладают антисептическими свойствами [2, 3], могут применяться в лечебных целях в медицине [4—7].

Известно, что ион Ce (III) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (edta) образует комплексы различного протонного состава, в которых центральный атом связан как с карбоксильными, так и с аминогруппами лиганда, проявляя координационное число 9, реже — 8 [8—11]. Этилендиаминдиантарная кислота (edds,  $\text{H}_4\text{L}$ ), являясь структурным аналогом edta, может также образовывать с Ce (III) комплексоны различного состава, однако эти комплексы изучены мало и несистематично. Цель настоящей работы — изучить комплексы Ce (III) с edds в растворе и твердом виде.

Комплексообразование иона Ce (III) с edds в водном растворе при эквимолярном соотноше-

© Е.К. Трунова, А.А. Роговцов, 2006

нии компонентов и концентрации металла  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л исследовали методами рН-потенциометрии и ЭСП в интервале рН 0.5—7.0. В качестве исходных реактивов использовали  $\text{CeCl}_3$ , полученный из основного карбоната церия, и дважды перекристаллизованную  $\text{edds}$ .

Электронные спектры снимали на спектрофотометре марки Spesord M-40 в кварцевых кюветках,  $l=1$  см; рН-метрические исследования проводились на рН-метре ОР-211/1 фирмы Radelkis.

Для получения комплексов в твердом виде рН среды поддерживали в пределах 4.5—5.0. Время синтеза 1 ч, температура  $50^\circ\text{C}$ . Далее комплекс упаривали, а затем высаливали этиловым спиртом. После многократного промывания этанолом получали белый порошок, который высушивали на воздухе при температуре  $30\text{--}40^\circ\text{C}$ . Полученный комплекс изучали методами химического и дифференциального термического анализа, ИК-спектроскопии.

ИК-спектры записывали на приборе Spesord-M80 в области  $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$  в виде таблеток с  $\text{KBr}$  (прессование без вакуумирования). Термогравиметрические измерения выполнялись на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей, Q-1500 в интервале температур  $20\text{--}650^\circ\text{C}$ , скорость нагрева  $5$  град/мин.

На рис. 1 приведены ЭСП комплексов  $\text{Ceedds}$  в зависимости от рН растворов. На спектрах наблюдается два максимума при  $39765$  и  $36068\text{ см}^{-1}$ ,

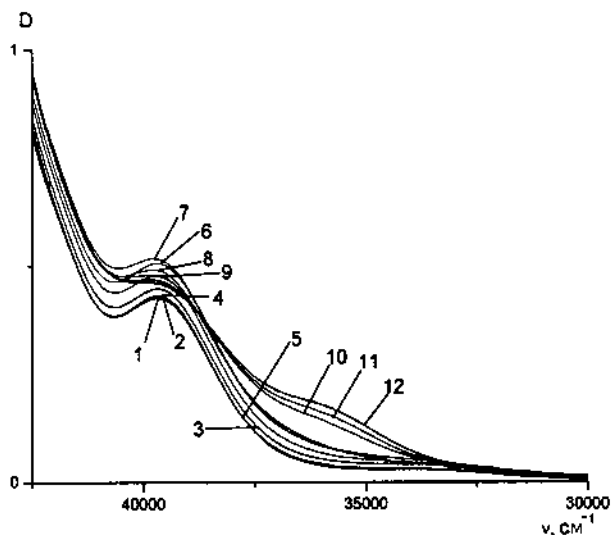


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплекса  $\text{Ceedds}$  в зависимости от рН растворов: 1 — 0.5; 2 — 1.0; 3 — 1.5; 4 — 2.0; 5 — 2.5; 6 — 3.0; 7 — 3.5; 8 — 4.0; 9 — 4.5; 10 — 5.0; 11 — 5.5; 12 — 6.0; 13 — 6.5.  $C_{\text{Ce(III)}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

относящиеся к  $4f\text{--}5d$  переходу металла и переносу металл—лиганд соответственно. С увеличением рН растворов максимум  $f\text{--}d$  перехода смещается в высокочастотную область, что свидетельствует об усилении связи  $\text{M}\text{--}\text{L}$  за счет депротонизации лиганда и образования устойчивых низкопротонированных комплексов.

Анализ изменения величины оптической плотности ( $D$ ) от рН (рис. 2) показывает, что в кислых растворах ( $\text{pH} > 0.5$ ) значения  $D$  остаются практически постоянными. Этот факт связан с образованием депротонированного комплекса  $[\text{CeHL}^+]$ .

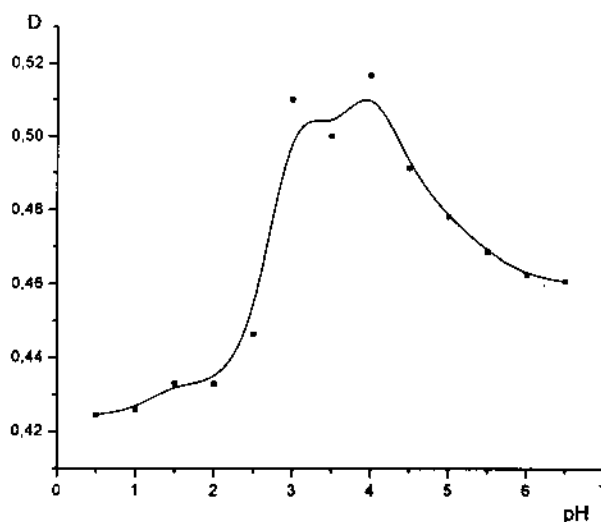
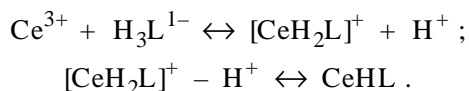


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от рН в системе  $\text{Ce(III)}\text{--edds}$  (1:1).  $C_{\text{Ce(III)}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

В области рН 2.5—4.0 резко увеличивается оптическая плотность, что связано с присоединением к иону  $\text{Ce}^{3+}$   $\text{HL}^{3-}$ -аниона и образованием комплекса  $\text{CeHL}$ . Этот комплекс достаточно стабилен до рН  $\approx 5.0$ , о чем свидетельствует "площадка" на кривой  $D \rightarrow \text{pH}$  при рН 3.5—5.0. При более высоких рН происходит снижение значений оптической плотности, связанное с диссоциацией  $\text{CeHL}$  и образованием комплекса с четырехзарядным анионом  $\text{L}^{4-}$ . Во всех случаях к иону  $\text{Ce}^{3+}$  присоединяется тот остаток  $\text{edds}$ , который доминирует в данных условиях в растворе: области образования по-разному протонированных комплексов близки к областям диссоциации протонов лиганда [12].

Анализ кривых рН-потенциометрического титрования комплекса  $\text{Ceedds}$  и  $\text{edds}$  (рис. 3, кривые 1, 2 соответственно) показывает, что небольшое увеличение рН при добавлении 0.5 эквивалентов щелочи и резкий скачок рН при добавлении 1.75 эквивалентов  $\text{KOH}$  обусловлен обра-

зованием комплексов по реакциям:



Резкий скачок рН при добавлении двух эквивалентов КОН свидетельствует об образовании депротонированного комплекса  $[\text{CeL}]^-$ . Это подтверждается тем, что ход кривой титрования чистого лиганда и его комплекса с  $\text{Ce}^{3+}$  одинаков и область рН, соответствующая отщеплению протона от аминогруппы, лежит в области рН 9—10. Однако за счет образования комплекса протон NH-группы диссоциирует в более кислой области.

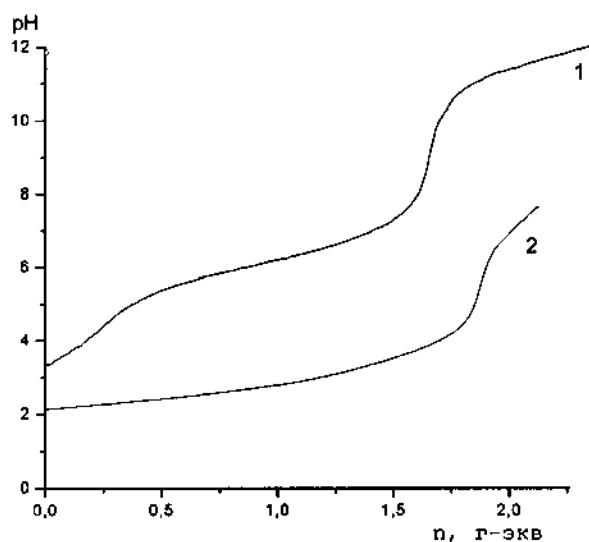


Рис. 3. Кривые рН-метрического титрования edds (1); Ceedds (2).  $C_{\text{Ce(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Для количественной оценки процессов комплексообразования в системе  $\text{Ce(III)}-\text{edds}$  (1:1) проводилась математическая обработка кривых рН-потенциометрического титрования и зависимости оптической плотности от рН по программе CLINP 2.1 [13]. Результаты расчетов (табл. 1) показали, что в системе образуются эквимольные комплексы состава  $\text{Ce}(\text{H}_n\text{L})$  ( $n = 2-0$ ). По полученным значениям констант устойчивости были рассчитаны константы диссоциации комплексов:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{CeH}_n\text{L}][\text{H}^+]}{[\text{CeH}_{n-1}]}, \quad \text{где } n = 2, 1.$$

Как видно из табл. 1, в ряду  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{L}) \rightarrow \text{Ce}(\text{HL}) \rightarrow \text{CeL}$  значения  $\lg K_{\text{уст}}$  последовательно возрастают. Причем при отщеплении третьего и четвертого протонов устойчивость комплексов резко возрастает, что объясняется образованием связей металла сначала с карбоксильными груп-

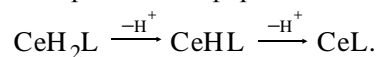
Т а б л и ц а 1

Значения констант устойчивости, диссоциации и области существования комплексов в системе  $\text{Ce(III)} : \text{edds} = 1:1$  ( $C_{\text{Ce(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

Комплекс	$\lg K_{\text{уст}}$	Метод	$pK_{\text{дис}}$	Область рН
$[\text{CeH}_2\text{L}]^{1-}$	5.62	ЭСП	8.1	0.5–2.5
	6.40	рН-метрия	8.3	
$[\text{CeHL}]^0$	10.20	ЭСП	9.0	1.5–4.2
	10.54	рН-метрия	9.4	
$[\text{CeL}]^{1+}$	11.49	ЭСП	—	>3.5
	11.35	рН-метрия		

пами edds при метильном углероде, а затем — с диссоциированным атомом азота. Значения  $pK_{\text{дис}}$  ди- и монопротонированного комплексов близки к значениям  $pK_{\text{дис}}$  протона аминогруппы ( $pK_{\text{NH}} = 9.93$ ), что обусловлено образованием связи центрального атома с одним диссоциированным атомом азота edds. Более низкие значения  $pK_{\text{дис}}$  комплексов по сравнению с таковыми для лиганда связаны с тем, что комплексообразование облегчает диссоциацию протонов и приводит к понижению  $pK_{\text{дис}}$ . Небольшая разница в константах устойчивости CeHL и CeL объясняется тем, что присоединение  $\text{Ce(III)}$  происходит только по одной аминодиацетатной группировке, что практически не отражается на величине  $pK_{\text{дис}}$  диссоциации бетаинового протона второй NH-группы. Этот протон делокализован между атомами азота и соседней к нему  $\beta$ -карбоксильной группой edds. Изменение донорной активности атома азота одного из двух аминодиацетатных фрагментов существенно сказывается на устойчивости депротонированного комплекса  $[\text{CeL}]^-$ .

По значениям констант устойчивости были рассчитаны диаграммы распределения всех образующихся комплексных форм в зависимости от рН растворов (рис. 4). Анализ диаграмм показывает, что в сильнокислой области (0.5—2.5) из акваиона  $\text{Ce}^{3+}$  образуется дипротонированный комплекс  $[\text{CeH}_2\text{L}]^+$ , который с увеличением рН (2.0—4.2) переходит в монопротонированное соединение CeHL. При  $\text{pH} \geq 3.0$  в системе доминирует средний комплекс CeL, который существует при высоких значениях рН. Образование менее протонированных комплексов происходит не из акваиона, а путем последовательной диссоциации более протонированных форм:



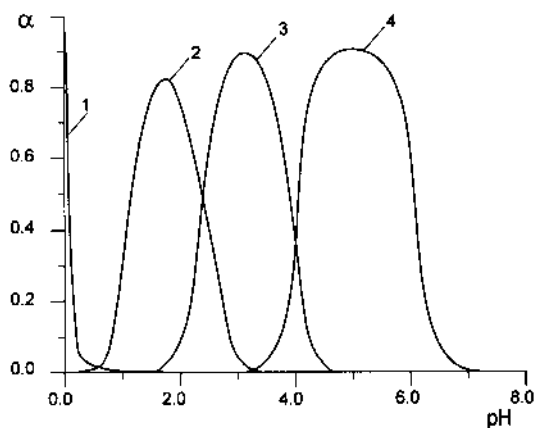


Рис. 4. Диаграммы распределения комплексов в системе Ce(III)—edds (1:1): 1 — Ceaq; 2 — CeH<sub>2</sub>L; 3 — CeHL; 4 — CeL. C<sub>Ce(III)</sub> = 1·10<sup>-3</sup> моль/л.

При этом сначала происходит координирование центрального атома с диссоциированными карбоксильными группами, а затем с одним из атомов азота edds. Следует отметить, что каждая форма комплекса доминирует в достаточно узкой области pH, что облегчает процесс выделения нужной протонной формы комплекса для дальнейшего исследования или практического применения.

Средний комплекс Ceedds был синтезирован в условиях, в которых, согласно диаграммам распределения, он доминирует. Данные элементного анализа образца показывают, что комплекс отвечает формуле K[Ceedds·3H<sub>2</sub>O]·H<sub>2</sub>O (Ce — 25.9; C — 22.4; H — 3.3; N — 5.0; K — 7.9 % мас.). Гидратный состав комплекса определялся методом дифференциального термического анализа. В табл. 2 приведены результаты термографического исследования.

Комплексолят Ceedds разлагается в несколько

стадий. Первая потеря массы при температуре 97 °С соответствует отщеплению одной молекулы воды, которая является кристаллизационной. Дальнейшее разложение Ceedds происходит в интервале температур 120—230 °С. Этому процессу на кривой DTA соответствует эндоэффект, связанный с отщеплением трех молекул H<sub>2</sub>O. Высокая температура и значительный температурный интервал процесса дегидратации свидетельствует о наличии структурно-связанной воды. Одновременно с дегидратацией начинается деструкция комплекса. Начиная с 230 °С идет постепенное разрушение органической части молекулы: вначале происходит декарбоксилирование не участвующих в координации с ионом церия COO<sup>-</sup>-групп, а при повышении температуры — декарбоксилирование координированных карбоксильных групп. В интервале температур 330—424 °С процесс разложения сопровождается резким выделением тепла (экзоэффект при 342 °С) и значительной потерей массы, при этом разрушается органическая часть молекулы. Конечная температура разложения комплекса — 447 °С, конечный продукт разложения — смесь оксидов церия и калия.

На основании анализа ИК-спектров образца

Т а б л и ц а 2

Результаты термогравиметрического исследования комплекса Ce(III) с этилендиаминдиантарной кислотой

Комплекс	T, °С	Потеря массы, %
K[Ceedds·3H <sub>2</sub> O]·H <sub>2</sub> O	97 (эндо)	3.1
	120–230 (эндо)	9.8
	330–424 (экзо)	48.8
	447 (экзо)	Без изменений

Т а б л и ц а 3

Основные колебательные частоты и их отнесение в ИК-спектрах edds и комплексе Ceedds

Соединение	Отнесение полос, см <sup>-1</sup>						
	ν <sub>Ce-N</sub>	ν <sub>M-O</sub>	ν <sup>s</sup> <sub>COO<sup>-</sup></sub>	ν <sup>as</sup> <sub>COO<sup>-</sup></sub>	δ <sub>NH</sub>	ν <sub>HOH</sub>	δ <sub>HOH</sub>
edds	—	—	1405 1390	1630 1590	1670–1605	3400	—
K[Ceedds·3H <sub>2</sub> O]·H <sub>2</sub> O	405–460	560 610 685 800 970	1310 1330 1380 1400 1420	1540 1565 1590	1630	3200 3400	1210

устанавливался способ координации иона Ce (III) с функциональными группами edds (табл. 3). Наличие в ИК-спектрах Ceedsdс полос поглощения в области 405 и 460 см<sup>-1</sup> свидетельствует об образовании неравноценной координационной связи Ce с аминогруппами лиганда. Первая полоса относится к ковалентной связи (Ce-N) с диссоциированным атомом азота edds, а вторая указывает на координацию церием NH-группы без диссоциации последней. Наличие в комплексе недиссоциированной координированной аминогруппы подтверждается и полосой при 1630 см<sup>-1</sup>, относящейся к  $\delta_{\text{NH}}$ , которая по отношению к аналогичной полосе в чистой edds сдвинута в область высоких частот.

Полосы в областях 560—610, 685, 800 и 970 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям связи M—O. Большой набор этих полос свидетельствует о неравноценности связей Ce с атомами кислорода этилендиаминдиантарной кислоты. Вероятно, в комплексе существуют и ковалентно-, и ионно-связанные карбоксильные группы. Набор мультиплетных интенсивных полос в области 1310—1420 и 1540—1590 см<sup>-1</sup>, относящихся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям COO<sup>-</sup>-группы соответственно, подтверждает сделанное предположение. Разница  $\nu^{\text{as}} \text{COO}^- - \nu^{\text{s}} \text{COO}^- = \Delta\nu$  230 см<sup>-1</sup> указывает на цепочечный характер связывания карбоксильных групп [9]. Интенсивная широкая полоса поглощения при 3200—3400 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям связанной воды, причем расщепление этой полосы связано с наличием в комплексе как внутри-, так и внешнесферных молекул H<sub>2</sub>O. Полоса 1210 см<sup>-1</sup>, относящаяся к  $\delta_{\text{HON}}$ , подтверждает вывод о присутствии в комплексе координационно-связанной воды [10].

Таким образом, можно сделать вывод, что в комплексе K[Ceedds·3H<sub>2</sub>O]·H<sub>2</sub>O ион Ce (III) проявляет координационное число 8, связь металла с лигандом осуществляется через аспарагиновый фрагмент edds,  $\beta$ -карбоксильную и недиссоциированную аминогруппы второй половины молекулы лиганда. Свободные координационные места центрального атома заполняют три внутрисферные молекулы воды.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено комплексоутворення в системі церій (III)—етилендіаміндіантарна кислота при еквімолярному співвідношенні компонентів та  $C_{\text{Ce(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М. У залежності від рН розчинів помічено утворення різнопротонованих форм комплексів, розраховано їх константи стійкості та діаграми розподілу. Дослідження комплексу K[Ceedds·3H<sub>2</sub>O]·H<sub>2</sub>O у твердому стані показало, що Ce (III) координує аспарагіновий фрагмент edds та недисоційовану NH-групу другої половини молекули ліганду. Вільні координаційні місця Ce (III) заповнюють 3 молекули води.

**SUMMARY.** The complex formation in Ce (III)—ethylenediaminedissuccinic acid system at stoichiometric composition and concentration of  $C_{\text{Ce(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$  M. The formation of different forms of complexes, in depended from pH of solution was determined. The complex stability constants and diagrams of distributives was calculated. The investigation of a complex K[Ceedds·3H<sub>2</sub>O]·H<sub>2</sub>O in solid state was shown, what ion Ce<sup>3+</sup> coordinated a aspartic fragment of edds and protonated NH-group of other part of ligand's molecule. The free coordination places of Ce (III) filled with 3 molecules of water.

1. *Серебряников В.В.* Химия редкоземельных элементов. -Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959. -Т. 1. -С. 20.
2. *United States Pat. № 4.078.058.* -Publ. 07.03.1978.
3. *Brue M.* // J. Lab. Clin. Med. -1932. -**18.** -P. 138—163.
4. *West German Pat. №. 936.592.* -Publ. 01.03.1966.
5. *McDonald G.* // J. Biol. Chem. -1952. -**195.** -P. 837—841.
6. *Терентьева В.* // Природа. -1954. -№ 4. -С. 71—81.
7. *United States Pat. № 4.262.018.* -Publ. 14.04.1981.
8. *Костромина Н.А., Новикова Л.Б., Горелов И.П.* // Координац. химия. -1975. -**1,** № 7. -С. 901—904.
9. *Костромина Н.А.* Комплексоны редкоземельных элементов. -М.: Наука, 1980.
10. *Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И., Коллеганов М.Ю.* // Журн. неорган. химии. -1986. -**31,** № 1. -С. 75—89.
11. *Костромина Н.А.* Автореф. дисс. ... докт. хим. наук АН УССР, ИОНХ. -Киев, 1970.
12. *Новикова Л.Б.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. АН УССР, ИОНХ. -Киев, 1981.
13. *Холин Ю.В.* Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.

Поступила 14.04.2006