

УДК 541.49:531.3:546.74

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДА
В 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНАТНОМ КОМПЛЕКСЕ
Ni (II) ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭДТА**

А. Т. Пилипенко, Н. А. Дьяченко

Исследование кинетики реакции замещения лигандов в комплексных соединениях металлов с различными органическими реагентами представляет интерес как для химии комплексных соединений, так и для аналитической химии. Кинетические исследования дают ценную информацию о взаимном влиянии лигандов во внутренней сфере комплексов и позволяют судить о механизме исследуемых реакций. Известно также использование кинетических данных в комплексонометрии и кинетических методах анализа [1, 2].

В литературе имеются сведения по кинетике реакций межлигандного замещения в комплексных соединениях металлов с азокрасителями. Изучена кинетика лигандного замещения в комплексах меди и цинка с азокрасителями под действием ЭДТА и ее аналогов [1, 3].

Цель настоящей работы — изучить кинетику реакции замещения лиганда в комплексе никеля с ПАР.

Исследования проводили спектрофотометрическим методом в 40 %-ном водно-этанольном растворе при концентрации никеля — $2 \cdot 10^{-5}$ М и концентрации ПАР и ЭДТА — $(1-4) \cdot 10^{-4}$, $(1-4) \cdot 10^{-3}$ М соответственно в интервале рН 4—5. Необходимое значение рН создавали буферными растворами с постоянной 0,1 М (KNO_3) ионной силой. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре «Specord» в термостатируемой кювете с толщиной слоя 1 см в максимуме поглощения комплекса никеля с ПАР при 520 нм. В работе использовали $2 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор ПАР, приготовленный из реагента марки «Reanal», предварительно очищенного перекристаллизацией из этанола. Раствор никеля готовили из сульфата металла. Ранее было установлено, что в кислой среде образуется комплекс с соотношением компонентов 1 : 2. Определение количества ионов водорода, замещаемых ионами никеля в молекуле реагента, показало, что Ni^{2+} при взаимодействии с ПАР замещает только один ион водорода, образуя нейтральный комплекс $[Ni(HR)_2]$, что подтверждается опытами по электромиграции. Схематически исследуемая реакция может быть представлена следующим образом:



На рис. 1 показана зависимость спектров поглощения комплексов никеля с ПАР от времени в 40 %-ном водно-этанольном растворе в присутствии ЭДТА. Уменьшение оптической плотности в максимуме поглощения комплекса при длине волны 520 нм обусловлено протеканием во времени реакции замещения ПАР на ЭДТА.

Реакцию взаимодействия пиридилазорезорцинатного комплекса никеля с ЭДТА изучали при больших избытках ПАР и ЭДТА по отношению к иону металла. Поэтому можно считать, что в условиях эксперимента данная реакция является реакцией псевдопервого порядка, и действительно, реакция лигандного замещения ПАР на ЭДТА удовлетворительно подчиняется кинетическому уравнению для реакций первого порядка в координатах $\lg A - t$ (рис. 2).

Исследовано влияние концентрации водородных ионов на скорость реакции замещения ПАР на ЭДТА. Установлено, что с уменьшением концентрации ионов водорода скорость реакции падает. Это связано с накоплением в изучаемой системе комплекса никеля с двукратнодиссоциированной формой реагента, который в данных условиях практически не взаимодействует с ЭДТА. Для исследуемой реакции получена линейная зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации водородных ионов в билогарифмических координатах (рис. 3), исходя из

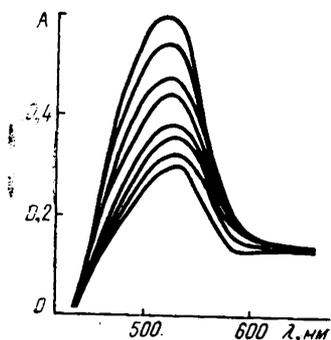


Рис. 1. Зависимость спектров поглощения комплекса Ni (II) с ПАР в присутствии ЭДТА от времени. $C_{Ni} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{ПАР} = 2 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{ЭДТА} = 3 \cdot 10^{-3}$ М; рН 4,5; $t = 20^\circ$.

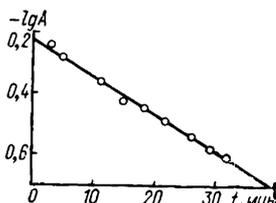


Рис. 2. Кинетика замещения ПАР на ЭДТА в его комплексе с никелем. Здесь и на рис. 3, 4 условия реакции те же, что и на рис. 1.

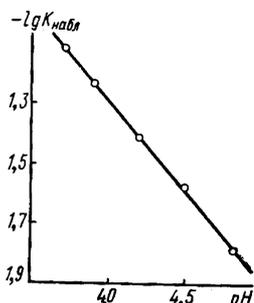


Рис. 3. Зависимость $\lg K_{набл}$ от рН.

которой определен порядок реакции относительно ионов водорода, имеющий дробное значение 0,6.

Изучена кинетика реакции лигандного замещения при различных концентрациях ПАР и ЭДТА. Установлено, что увеличение концентрации ПАР приводит к замедлению реакции. Изучение влияния концен-

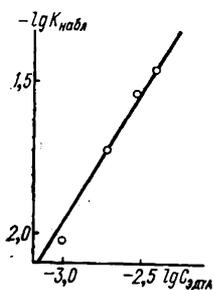


Рис. 4. Зависимость $\lg K_{набл}$ от $\lg C_{ЭДТА}$.

Константы скорости реакции замещения ПАР на ЭДТА в пиридилазорезорцинатном комплексе никеля

$C_{ЭДТА} \cdot 10^{-3}$, М	$K_{набл} \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹	K' , л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹
1	0,92	9,2
2	1,90	9,5
3	2,70	9,0
4	3,55	8,9

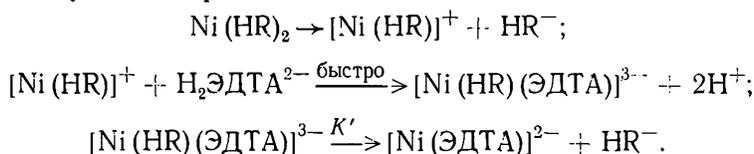
$K'_{ср} = 9,15 \pm 0,42$

трации ЭДТА на скорость реакции межлигандного взаимодействия показало, что с увеличением концентрации ЭДТА скорость реакции растет. Причем между изменением наблюдаемых констант скорости реакции и изменением общей концентрации ЭДТА существует линейная зависимость в условиях эксперимента, то есть эта зависимость описывается уравнением $K_{набл} = K' C_{ЭДТА}$. Отсюда определим константу скорости реакции лигандного замещения: $K' = K_{набл} / C_{ЭДТА}$.

В таблице приведены значения наблюдаемых констант скорости реакции замещения при различных исходных концентрациях ЭДТА, а также рассчитанное среднее значение константы скорости второго порядка K' . Порядок реакции относительно ЭДТА рассчитывали, исходя из зависимости $\lg K_{набл}$ от $\lg C_{ЭДТА}$. Тангенс угла наклона прямой равен ~ 1 (рис. 4). Таким образом, порядок реакции относительно концентрации ЭДТА равен 1.

Реакции замещения в комплексных соединениях никеля с участием ЭДТА, как правило, протекают в несколько стадий. По данным [4], исходный комплекс никеля непосредственно не взаимодействует с ЭДТА, а происходит образование монокомплекса, который затем вступает в реакцию.

На основании исследования можно заключить, что реакция межлигандного взаимодействия протекает в несколько стадий, включающих образование промежуточного смешанного комплекса (интермедиата), в котором центральный ион металла одновременно связан с входящей и входящей группами с последующим замещением на ЭДТА. Скорость-определяющей стадией реакции является удаление ПАР из интермедиата Ni—ПАР—ЭДТА. Предполагаемый механизм реакции можно представить следующим образом:



1. Wada H., Nakagawa G. Kinetics of the ligand substitution reactions of the copper (II) chelates of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol analogs with EDTA.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1979, 52, N 12, p. 3559—3562.
2. Кинетический метод одновременного определения Cd и Mn (II), основанный на реакции замещения лигандов между комплексами 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и ЭДТА/К. Nakagawa, T. Ogata, Haraguchik, S. Ito.—Bunseku Kagaku, 1981, 30, N 3, p. 149—153. (Цит. по РЖ Химия 17Г189, 1981).
3. Arias I. I. Studies on the kinetics of the ligand substitution reaction of the zinc (II)-4(4'-methyl-2'-thiazolylazo)-2-methylresorcinol with 1,2-diaminocyclohexane—N, N, N', N'-tetraacetic acid.—Microchem. J., 1981, 26, N 3, p. 354—359.
4. Dale W., Margerum, Rosen H. M. Ethylenediaminetetraacetate ion reaction with mono- and bis(diallylenetriamine)nickel (II) complexes.—Inorganic Chemistry, 1968, 7, N 2, p. 299—305.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 11.01.83

УДК 535.376+546.65

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ *p*- и *f*-ЭЛЕМЕНТОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЕВРОПИЯ В ОКСИДЕ ИТТРИЯ

Н. И. Смирдова, О. Я. Манширов, Р. А. Лях, Л. Н. Беляева,
Н. Н. Злотникова, А. В. Королева

Люминофоры на основе оксида иттрия, активированного европием, широко применяются для изготовления электронно-лучевых приборов [1], люминесцентных ламп [2] и газоразрядных индикаторов [2, 3]. Качество получаемых люминофоров зависит от степени чистоты исходных материалов, в частности оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ). Оценка допустимых количеств индивидуальных лантаноидов является актуальной и трудной задачей, для решения которой необходимо изучить влияние генетически связанных примесей РЗЭ на интенсивность свечения люминофора при различных видах возбуждения [4, 5]. В литературе имеются сведения о влиянии примесей РЗЭ на интенсивность люминесценции европия в оксиде иттрия при катодо- [6—9] и фото-возбуждении ($\lambda_b = 254$ нм) [9].

Цель настоящей работы — изучить влияние ионов некоторых *p*- (Al, Ga, In, Bi) и *f*- (лантаноиды — Ln) элементов на интенсивность люминесценции европия в оксиде иттрия при возбуждении ультрафиолетовым светом ($\lambda_b = 313$ и 365 нм) и рентгеновским излучением.