

АКАДЕМИИ НАУК СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова

На правах рукописи.

ЖИЛЯЕВА Альвина Леонидовна

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЭЭ
С НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Специальность 02.00.01- неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

М о с к в а

1 9 7 9

Работа выполнена на кафедре общей химии Саратовского
института механизации сельского хозяйства им. М.И. Калинина.

Научный руководитель: профессор, кандидат химических наук
ХРАМОВ В.П.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
ДЖУРИНСКИЙ Б.Ф.

доктор химических наук, профессор
ДЯТЛОВА Н.И.

Ведущая организация: Государственный ордена Октябрьской
Революции научно-исследовательский и
проектный институт редкометаллической
промышленности (ГИРЕДМЕТ).

Защита состоится 26 сентября 1979 года в 11 часов
в конференц-зале на заседании Специализированного совета
№ 002.77.01 по присуждению ученой степени кандидата наук в
ИОНХ АН СССР.

Адрес: 117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР.

Автореферат разослан 20 августа 1979 года.

Ученый секретарь Специализированного совета
кандидат химических наук

Аленчикова

И.Ф. Аленчикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В директивах 25 съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства на 1976–1980 годы указывается на необходимость расширения исследований в области синтеза новых соединений. Проблема получения и исследования неописанных соединений лантанидов важна как в научном, так и в прикладном отношении.

Одно из ведущих мест в химии РЗЭ занимает изучение комплексных соединений, что было еще раз отмечено в решениях I Всесоюзного совещания по химии и применению комплексонатов и комплексонатов металлов (г. Звенигород, 1979 г.). Весьма интересными из этих соединений являются производные иминодиуксусной кислоты, обладающие высокой дентатностью и способные образовывать прочные комплексы с лантанидами.

Целью исследования является разработка условий синтеза новых соединений РЗЭ с гидроксидиметилениминодиуксусной (НМЦДА), пирокатехинметилениминодиуксусной (РМЦДА), резорцинметилениминодиуксусной (РМЦДА), гидроксидиметилениминодиуксусной (НМЦДА) и гидразидиметилениминодиуксусной (НЦДА) кислотами, их физико-химическая характеристика как в растворе, так и в твердом состоянии.

Научная новизна. Впервые изучено комплексобразование РЗЭ с НМЦДА, РМЦДА, РМЦДА и НЦДА в водных растворах методами спектрографии высокого разрешения и ПМР. Доказано существование нескольких комплексных форм комплексов, рассчитаны константы устойчивости. Высказаны соображения о возможном способе координации лиганда металлом. Отмечены особенности протонирования донорных групп лигандов.

Впервые синтезировано более 40 новых соединений РЗЭ с НМЦДА, РМЦДА, НМЦДА. Установлен их состав, дана рентгенографическая и ИК-спектроскопическая характеристика, на основании термографических и термогравиметрических исследований предложена схема термоллиза. Изучена температурная зависимость растворимости в воде. Рассчитаны IP протонированных солей состава $L_n(НА)_3$. Показано влияние заместителей радикала ЦДА на свойства синтезированных комплексонатов.

Практическое значение работы.

Даны рекомендации по использовании некоторых комплексонов в качестве присадок к маслам, применяемым для приработки двигателя, на основании результатов исследования. Испытания показали сокращение времени приработки с одновременным увеличением износостойкости трущихся деталей. Показана эффективность использования синтезированных солей РЗЭ в каталитических системах в процессе гидрирования нитробензола. Предложено использование комплексонов для разделения лантанидов. Исследовано влияние солей РЗЭ на рост и развитие сельскохозяйственных культур в качестве микростимуляторов роста.

А п р о б а ц и я р а б о т ы. По результатам работы были сделаны доклады на конференциях: работников ВУЗов и заводских лабораторий Юго-Востока СССР (г.Махачкала, 1972 г.), на областной научной конференции по химии (г. Саратов, 1972 г.), на V Всесоюзном совещании по термическому анализу (г.Новосибирск, 1973 г.), на Межвузовском совещании по химии РЗЭ (г.Саратов, 1975 г.), на IV Всесоюзной конференции "Органические реагенты в аналитической химии" (г.Киев, 1976 г.) и на I Всесоюзном совещании по химии и применению комплексонов и комплексонов металлов (г.Звенигород, 1979 г.), на конференциях профессорско-преподавательского состава СИМСХ в 1973-1979 годах.

П у б л и к а ц и и. По теме диссертации опубликовано 13 статей и 5 тезисов докладов.

О б ъ е м и с т р у к т у р а р а б о т ы. Работа имеет 164 страницы машинописного текста, в том числе 36 рисунков и 36 таблиц и 179 ссылок на исследования отечественных и зарубежных авторов; состоит из введения, восьми глав текста, заключения и выводов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе дается анализ литературы по вопросам комплексообразования РЗЭ с производными иминодиуксусной кислоты. Отмечается ограниченность сведений по изучению процессов комплексообразования РЗЭ с оксидными комплексами. Твердые соединения лантанидов с NMI_2A , PMI_2A , RMI_2A ранее не были выделены. Поэтому безусловный интерес представляет синтез не-

описанных соединений РЗЭ и всестороннее изучение их свойств.

Во второй главе описываются методы исследования, аппаратура и применяемые реактивы. Для решения задач, поставленных в работе, были использованы следующие методы: спектрография высокого разрешения, протонного магнитного резонанса (ПМР) высокого разрешения, инфракрасной спектроскопии (ИКС), рентгенографии, термографии и термогравиметрии, растворимости осадков в сильных кислотах.

pH-потенциометрические исследования проводились на потенциометре рН-340.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрографе высокого разрешения ДЭС-8-2 с дисперсией 0,2 нм/мм, шириной щели 0,05 мм. Спектры регистрировали на пластинках "микро", затем записывали на микрофотометре МФ-4. Положение полос определяли по эмиссионному спектру железа с точностью $\pm(0,5-1,0)\text{Å}$, соотношение интенсивностей с относительной погрешностью 5%.

Спектры ПМР регистрировали на спектрометре РЯ 2310 с фиксированной частотой 60 мгц. Химические сдвиги протонов измеряли по отношению к ацетону, точность определения составляла $\pm 0,03$ мд.

ИК спектры записывались на спектрофотометре UR-10 в области 400-4000 см^{-1} .

Рентгенографические исследования выполнялись на дифрактометре УРС-50ИМ.

Термографические и термогравиметрические исследования осуществлялись на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик, Л.Эрдей.

Синтез комплексонатов РЗЭ осуществлялся по реакциям обмена между растворами нитратов (или хлоридов) РЗЭ и аммонийными солями соответствующих кислот при контролируемых значениях pH.

Используемые в работе комплексоны (НМЦДА, ВМЦДА, РМЦДА, ННМЦДА, ННЦДА) были синтезированы и очищены в ИРГА. Состав их подтверждался элементным анализом. РЗЭ брались в виде нитратов марки "х.ч."

Состав полученных соединений устанавливался методами химического анализа. Углерод, водород, азот - сжиганием, металлы - весовым методом и фотоколориметрически с арсеназо М.

Температурная зависимость растворимости синтезированных комплексонов изучалась в термостатированном сосуде. Точность измерения температуры $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

В главе приводятся данные по изучению физико-химических свойств комплексонов в твердом виде вышеперечисленными методами.

Третья глава посвящена изучению комплексообразования неодиима с комплексонами оксарилиного ряда спектрографическим методом высокого разрешения.

Исследовался спектральный переход $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ (430 нм) в условиях, когда каждому комплексу соответствует одна полоса поглощения.

В спектрах комплексов (рис. I) наблюдается несколько полос поглощения. Первая полоса - 427,3 нм относится к незакомплексованному неодииму - $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$.

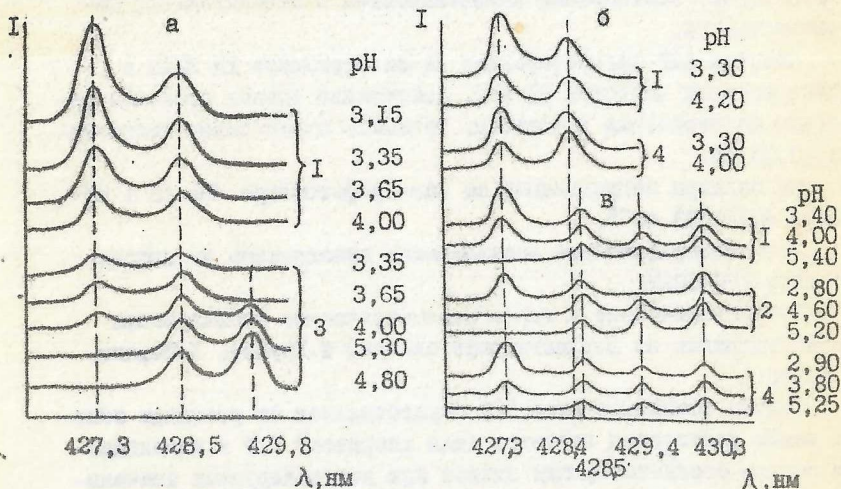


Рис. I. Спектры поглощения комплексов неодиима с НМДА (а), РМДА (б), ФМДА (в) при соотношениях $I:I$ (1), $I:2$ (2), $I:3$ (3), $I:5$ (4).

Остальные полосы соответствуют комплексам неодиима с лигандами. По интенсивности полос поглощения были рассчитаны равновесные концентрации комплексов по формуле:

$$C_n = \frac{C_{Nd}}{1 + \gamma \frac{D_m}{D_n} + \gamma \frac{D_k}{D_n}}$$

где C_{Nd} - общая концентрация неодама;
 D_m, D_n, D_k - экспериментально определенные оптические плотности комплексов;
 γ - коэффициент контрастности фотопластинок;
 n, m, k - соответствуют полосам поглощения 427,3; 428,5; 429,8 нм.

На основании известных инкрементов смещения показано, что в комплексе неодама с НМДА с полосой поглощения 428,5 нм неодам ион координирует две, а при 429,8 нм четыре карбоксильные группы и атомы азота. Состав комплексов подтвержден графическим методом. Установлено, что в системе Nd - НМДА в кислой области значений pH (до pH < 5) образуются комплексы $Nd(NMIDA)^+$ и $Nd(NMIDA)_2^-$. Константы устойчивости комплексов, определенные по формуле:

$$K_y = \frac{[Ln(N_m A^{-2+m})_n]}{[Ln^{3+}][N_m A^{-2+m}]^n}$$

соответственно составляют: $\lg K_1 = 6,8 \pm 0,1$, $\lg K_2 = 5,4 \pm 0,1$.

Системы Nd - RMIDA и Nd - PMIDA изучены только качественно из-за резкого изменения окраски растворов при добавлении щелочи. В спектрах системы Nd - PMIDA, наряду с комплексом 1:1 (428,5 нм), в котором координирована иминоди-ацетатная группировка, существует комплекс с координацией диссоциированной окси-группы комплексона.

В четвертой главе приводятся результаты изучения комплексообразования лантана с РМДА и показана последовательность протонирования донорных групп РМДА методом ПМР (рис. 2). Установлено, что в области значений pH 2-4 диссоциируют карбоксильные группы (резко смещается сигнал "а" и незначительно "в" и "с").

При pH 7-9 происходит одновременная диссоциация $\overset{+}{N}H$ и одной OH-группы РМДА. Константу диссоциации бетаинового азота можно оценить по уравнению для усредненного сигнала ($\delta_{ср}^{\delta}$):

$$\delta_{ср}^{\delta} = N_A \delta_A + N_B \delta_B$$

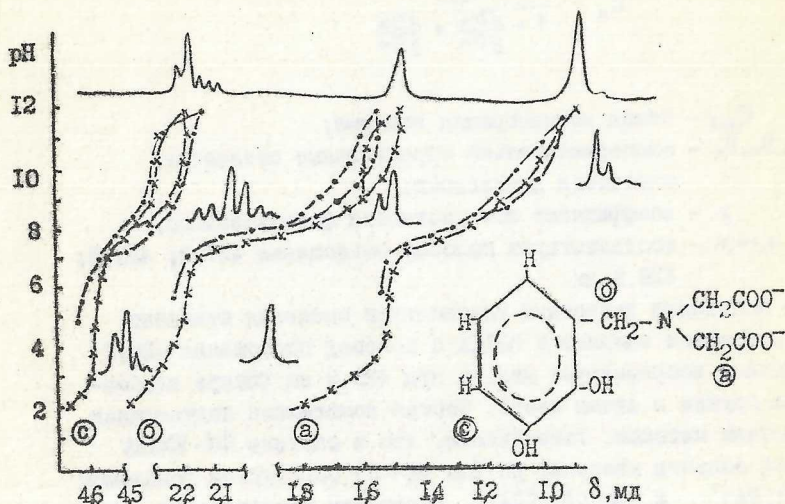


Рис.2. Смещение сигналов протонов РМІДА при протонировании и при комплексобразовании с LaCl_3 . $C_{\text{PMIDA}} = 0,1$ моль/л.

где N_A и N_B - мольные доли, δ_A и δ_B - химические сдвиги диссоциированной и недиссоциированной формы, соответственно. При $\delta_{\text{ср}} = \frac{\delta_A + \delta_B}{2}$ мольные доли двух форм равны, значение pH в этой точке соответствует рК диссоциации.

Полученное значение равно ~ 8 , что соответствует известным литературным данным. Значение рК диссоциации OH-группы составляет 8,0 и соответствует величине pH, при которой концентрации двух форм оказываются равными.

Вероятно, при диссоциации бетаинового протона происходит замыкание цикла между атомом азота и ближайшей OH-группой комплексона. Стерическая возможность возникновения подобного цикла показана построением молекулярных моделей по Стюарту-Бриггсбу.

При $\text{pH} \sim 11$ диссоциирует протон одной из OH-групп, вторая группа диссоциирует при $\text{pH} > 12$.

Результаты изучения системы La-PMIDA методом ПМР при соотношении 1:1 в области значений pH 5-12 подтвердили спек-

трографические данные об участии одной диссоциированной OH- группы в комплексобразовании (область pH 6-7).

В пятой главе приводятся данные спектрографического изучения неодама с гидразиндиуксусной кислотой. При эквимолекулярном соотношении компонентов (рис.3) в спектрах наблюдаются четыре полосы. Две полосы 428,5 и 429,2 нм принадлежат изомерным комплексам состава I:I.

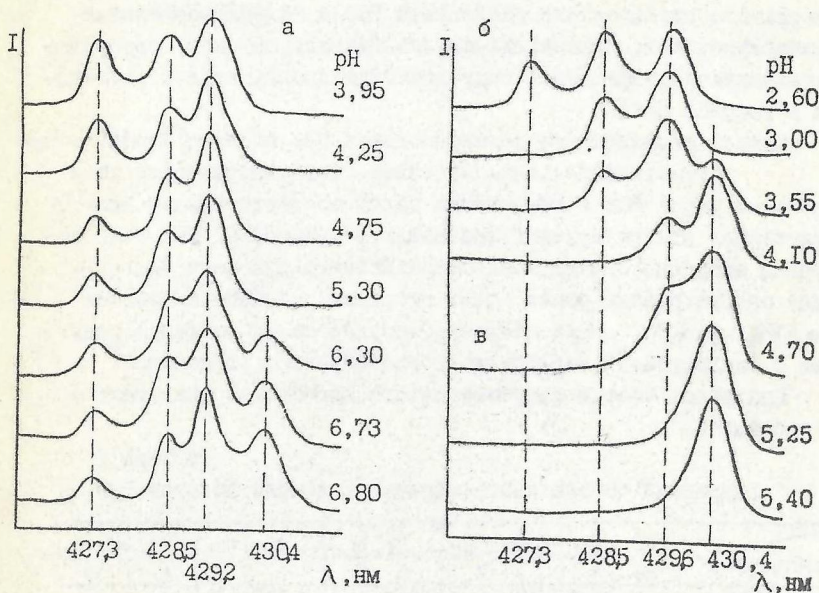
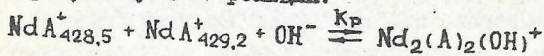


Рис.3. Спектры поглощения комплексов неодама с гидразиндиуксусной кислотой при соотношениях I:I (а), I:5 (б), I:10 (в), $C_{Nd} = 0,02$ моль/л.

Батохромный сдвиг полосы поглощения второго комплекса может быть объяснен дополнительной координацией гидразинного азота. Состав комплекса подтвержден графическим методом. Рассчитанные константы устойчивости фактически совпадают ($\lg K_{428,5} = 5,4 \pm 0,1$; $\lg K_{429,2} = 5,5 \pm 0,1$).

Полоса 430,4 нм в системе I:I соответствует гидрокомплексу, образуемому по реакции:



$$\lg K_p = 9,4 \pm 0,2.$$

При избытке лиганда три полосы поглощения принадлежат комплексам состава 1:1 (428,5 нм), 1:2 (429,5 нм) и 1:3 (430,4 нм). Последняя полоса случайно совпадает с полосой гидроксокомплекса. Она появляется в кислой области при pH 3,5 и при избытке лиганда $\epsilon_{\text{гК}}^{429,5} = 5,7 \pm 0,2$; $\epsilon_{\text{гК}}^{430,4} = 4,7 \pm 0,1$.

В шестой главе описывается методика синтеза и результаты исследований соединений РЗЭ с гидрохинониметилен-иминодиуксусной, пирокатехинметилениминодиуксусной, резорцин-метилениминодиуксусной и гидроксиэтилиминодиуксусной кислотами в твердом виде.

Синтез оксиарильных комплексонатов РЗЭ состава $\text{Ln}(\text{HA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осуществляли взаимодействием стехиометрических количеств нитратов РЗЭ и аммонийных солей соответствующих кислот при строго контролируемых значениях pH раствора. Все соли получены впервые. Средние гидроксиэтилиминодиацетаты La-Sm были синтезированы ранее, соли иттриевых элементов состава $\text{Ln}\text{ANO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ нами получены впервые по аналогичной реакции с последующим упариванием и высаливанием этанолом.

Гидратный состав синтезированных соединений представлен в таблице I.

Таблица I
Гидратный состав синтезированных комплексонатов РЗЭ

комплексон	РЗЭ														
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
НМДА		4	4	4	4	2									
РМДА		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
RMДА		6	6	6	6	6	4	4	4	4	4	4	4	4	4
НМДА		1	0	1	1	3	1	2	2	2	2	2	2	2	2

Выполнено рентгенографическое исследование полученных солей и отмечены различия в их структурах. Соли НМДА кристаллические вещества, изоструктурные по ряду La-Sm. Соли RMДА La-Sm плохо окристаллизованы (имеют на дифрактограммах по одному размытому рефлексу), комплексонаты Eu-Lu рентгеноаморфны. Соединения РМДА с La-Dy рентгеноаморфны, Ho-Lu кристаллические вещества, изоструктурны. Средние гидроксиэтилиминодиацетаты Eu-Lu рентгеноаморфны, в отличие от ранее описанных кристаллических соединений La-Sm.

Сняты ИК спектры всех синтезированных солей, а также спектры всех кислот и некоторых дейтероаналогов соединений НИМДА.

ИК-спектроскопическое исследование показало определенную аналогию в спектрах полученных комплексонатов РЗЭ, а также со спектрами других аналогов иминодиуксусной кислоты. ИК-спектры представлены на рис. 4.

Цвиттер-ионное строение, характерное для лигандов, сохраняется у протонированных комплексонатов РЗЭ оксиарильного ряда, у средних гидроксэтилиминодиацетатов РЗЭ оно не наблюдается.

Полосы поглощения ν COOH, имеющиеся в спектрах солей, исчезают, вместо них появляются полосы в области 1620-1580 см^{-1} , относящиеся к $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$, и в области 1420-1415 см^{-1} , относящиеся к $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$.

Из сравнения положения $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$ и $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$ в ИК спектрах синтезированных солей РЗЭ можно заключить, что связь Ln-O носит преимущественно ионный характер с некоторой долей ковалентности ($\Delta \nu_{\text{ср}} \sim 190 \text{ см}^{-1}$), растущей по ряду La-Lu.

Использование данных по дейтерированным соединениям НИМДА и хлорсодержащим солям позволяет получить достаточно надежные корреляции и отметить смещение полосы при 1095 см^{-1} в спектрах этих солей в область 1075-1070 см^{-1} , что может служить указанием на возникновение координационной связи Ln-N за счет свободной электронной пары азота.

В высокочастотной области спектров отнесение полос поглощения осложняется наличием в молекулах солей связей СН, NH, OH-воды, карбоксильных, спиртовых групп. Однако ИК-спектроскопическое исследование твердых лигандов, их РЗ производных, а также их дейтероаналогов и безводных солей позволило отнести полосу 3450 см^{-1} в спектрах лигандов (РМДА, НМДА, РМДА) к ν OH оксигруппы. Расщепление этой полосы в спектрах солей на два пика различной интенсивности: ср. - 3570 см^{-1} и с. - 3370 см^{-1} позволяет предположить координацию оксигруппы лиганда металлом. Дополнительным подтверждением этого предположения можно считать смещение полос поглощения δ CH₂ и расщепление ν C=S и ν CH₂ в спектрах солей.

Термографическое и термогравиметрическое исследование синтезированных солей, а также изучение промежуточных продук-

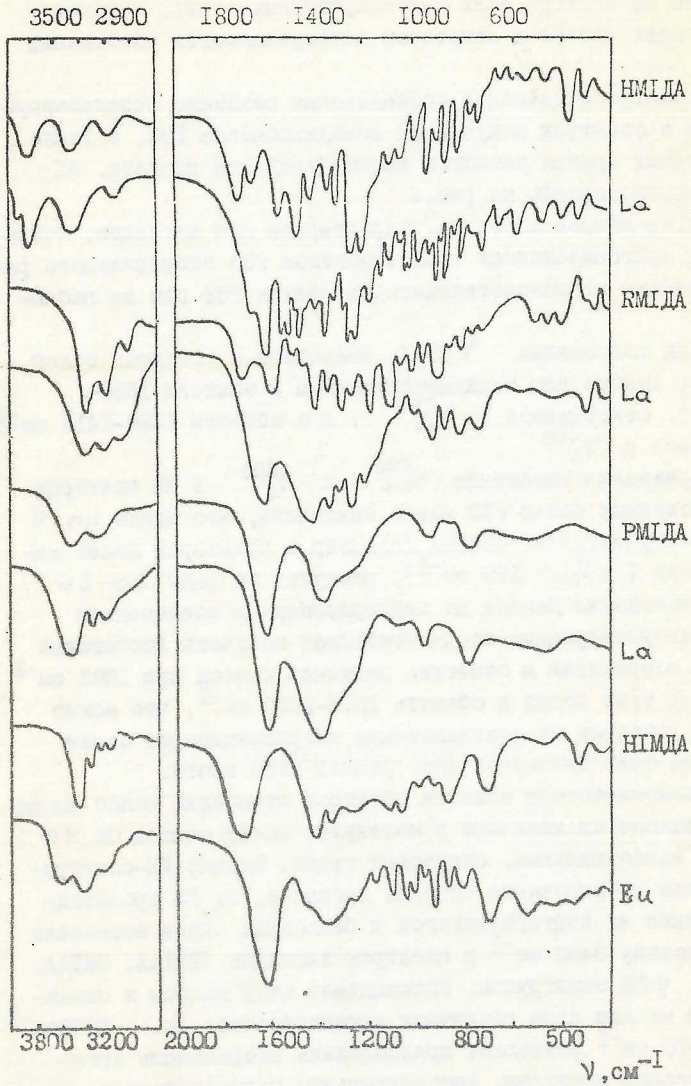


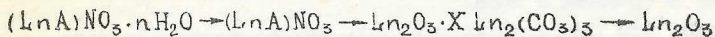
Рис.4. ИК-спектры комплексов и их солей.

тов термического разложения различными методами: элементным, ИКС, рентгенографическим позволило предложить схемы термолиза оксиарильных РЭ-производных:



где n от 2 до 6-ти, $X < 1$.

И средних гидроксидэтилиминодиацетатов РЭЭ:



где $n = 1$ и 2 , $x < 1$.

Дегидратация солей происходит в одну стадию. Для оксиарильных производных РЭЭ ряда $\text{La}-\text{Lu}$ $120-185^\circ\text{C}$, для гидроксидэтилиминодиацетатов ряда $\text{Eu}-\text{Lu}$ $100-130^\circ\text{C}$ (см. рис. 5).

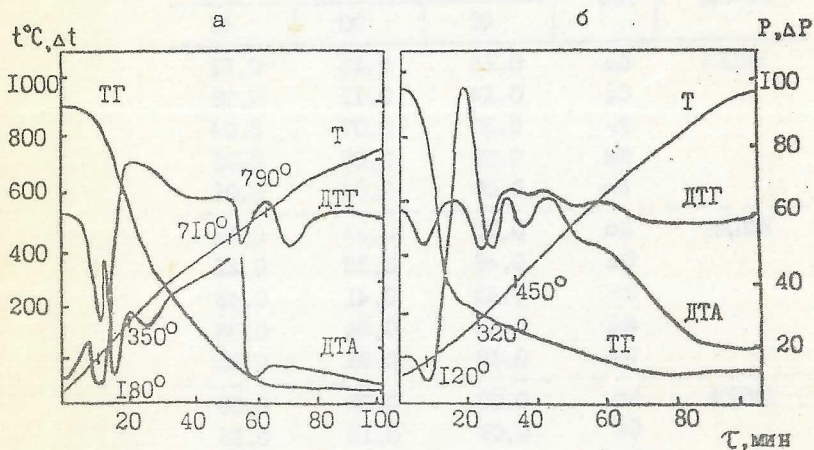
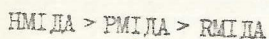


Рис. 5. Дериватограммы гидроксиэтилметилениминодиацетата лантана (а), гидроксидэтилиминодиацетата европия (б).

Термогравиметрические расчеты показали на потерю теоретически рассчитанного количества воды.

Сравнение экстремальных температур дегидратации комплексов РЭЭ (НМІДА, РМІДА, РМІДА) позволяет предположить, что по прочности связи кристаллизационной воды их можно расположить в ряд:



Конечными продуктами термоллиза всех изученных солей являются оксиды РЗЭ.

Температурная зависимость растворимости в воде комплексонатов РЗЭ оксиарильного ряда изучалась в температурном интервале 15-60°C через 5°C. К положению равновесия подходили от более низких к более высоким температурам. Время, необходимое для установления равновесия, находилось эмпирически и составляло в среднем 3 часа.

Найдено, что синтезированные соли малорастворимы в воде (табл.2). Отмечено, что состав исходных солей меняется у

Таблица 2

Растворимость в воде комплексонатов РЗЭ производных НМЦА, РМЦА, РМЦА (г/100 г H₂O)

Лиганд	РЗЭ	Температура, °С		
		20	30	40
НМЦА	La	0,18	0,13	0,11
	Ce	0,14	0,11	0,08
	Pr	0,10	0,07	0,04
	Nd	0,09	0,05	0,01
	Sm	0,08	0,04	0,01
РМЦА	La	0,23	0,17	0,28
	Ce	0,46	0,33	0,21
	Pr	0,43	0,41	0,46
	Nd	0,46	0,34	0,33
	Sm	0,19	0,35	0,35
РМЦА	La	0,06	0,08	0,08
	Ce	0,08	0,14	0,18
	Pr	0,12	0,16	0,19
	Nd	0,10	0,12	0,15
	Sm	0,16	0,23	0,30

производных НМЦА, РМЦА после 40°C, а РМЦА - 35°C, по температуроустойчивости соли располагаются в ряд: НМЦА > РМЦА > РМЦА. У Солей La-Sm с РМЦА растворимость возрастает при увеличении атомного номера, для соединений НМЦА и РМЦА наблюдается уменьшение растворимости. С ростом температуры растворимость солей РМЦА увеличивается, солей НМЦА и РМЦА

уменьшается. Такое различие в ходе кривых растворимости можно объяснить различием в кристаллической структуре исследуемых веществ.

Методом растворимости осадков в сильных кислотах были определены произведения растворимости синтезированных солей РЗЭ с НМЦА и РМЦА. Экспериментально растворимость определялась в растворах соляной кислоты различной концентрации (0,1, 0,05, 0,025, 0,01, 0,005 N) при температуре $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ (НМЦА) и $20 \pm 0,05^\circ\text{C}$ (РМЦА) и постоянной ионной силе ($\mu = 0,5$). Расчет приближенных значений ПР по методу А.К.Бабко и И.В.Пятницкого показал хорошую сходимость их, что указывает на отсутствие комплексобразования в данном интервале значений pH (см. табл.3). При этом наблюдается увеличение растворимости солей с уменьшением кислотности раствора, вероятно обусловленное протеканием процесса комплексобразования при более высоких значениях pH. Это хорошо согласуется с данными спектрографического исследования.

Таблица 3

ПР приобл. гидрохинонметилениминодиацетатов и пирока-
техинметилениминодиацетатов РЗЭ

РЗЭ	Лиганд	Среднее значение ПР приобл.
La	НМЦА	$(7,02 \pm 0,90) \cdot 10^{-11}$
Ce		$(3,94 \pm 0,50) \cdot 10^{-10}$
Pr		$(1,3 \pm 0,14) \cdot 10^{-10}$
Nd		$(2,28 \pm 0,31) \cdot 10^{-9}$
Sm		$(1,53 \pm 0,15) \cdot 10^{-8}$
La	РМЦА	$(6,48 \pm 0,57) \cdot 10^{-3}$
Ce		$(1,27 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
Pr		$(1,18 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$
Nd		$(1,42 \pm 0,14) \cdot 10^{-5}$
Sm		$(4,68 \pm 1,19) \cdot 10^{-4}$

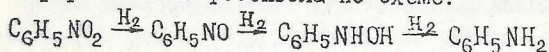
В седьмой главе описаны опыты применения некоторых комплексонов и комплексонатов РЗЭ.

На основании различной растворимости цериевых и иттриевых солей НМЦА, нами предложен метод разделения лантанидов на две подгруппы с применением НМЦА. Он может использоваться

ся в лабораторной практике и позволяет расширить ассортимент веществ, применяемых для разделения РЭЭ на подгруппы.

Испытание каталитической активности комплексонатов церия (НМДА, РМДА, РМДА и НМДА) показало их эффективность в качестве переносчиков электронов в каталитических системах.

При гидрировании нитробензола по схеме:



соли повышают среднюю скорость гидрирования в 2,5-4,3 раза по сравнению с используемым для этой цели комплексом кобальта с этилендиамином.

Резорцинметилениминодиацетаты РЭЭ были испытаны в качестве присадок к маслу для ускорения приработки и уменьшения начального износа трущихся поверхностных слоев металлов с целью повышения износостойкости. Испытания проводились на машине трений МИ на образцах закаленного чугуна СЧ 24-44 по схеме "вал-частичный вкладыш" (рис. 6).

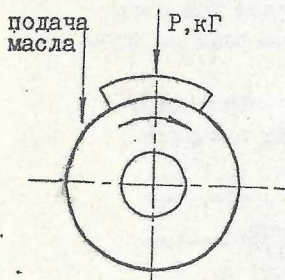


Рис. 6. Схема установки образца.

Испытания показали, что поверхностные слои с присадкой на основе синтезированной соли имели износостойкость выше образцов, приработанных на базовом масле ДП-II, в 6,2 раза, а по сравнению с обычно используемой присадкой РКС в 3,1 раза.

Полученные данные были использованы в Кошлялейском районном объединении "Сельхозтехника" Пензенской области для приработки отремонтированных двигателей ЯМЗ-238НБ и показали хорошие результаты.

Весьма перспективной оказалась возможность использования растворимых в воде средних гидроксизетилиминодиацетатов в качестве микростимуляторов роста растений. Опыты, выполненные на делянках учебного хозяйства "Красная Звезда" Аткарского района Саратовской области, показали увеличение зеленой массы кукурузы в среднем на 20%. Дальнейшее испытание синтезированных солей является целесообразным и обнадеживающим.

В заключении рассматриваются результаты комплексного физико-химического исследования соединений РЗЭ с гидроксилсодержащими комплексонами.

Исследование комплексообразования в растворе комплексонатов неодима позволило высказать соображения о составе, областях существования и строении комплексов. Целый ряд фактов (инкременты смещения полос поглощения комплексов, зависимость логарифмов концентраций различных комплексных форм от логарифма концентрации лиганда и др.) позволил отметить образования нескольких комплексных форм неодима, рассчитать их $K_{уст.}$ (см. табл. 4) и сделать заключение о способе координации металла лигандом.

Таблица 4

$K_{уст.}$ гидрохинонметилениминодиацетатов и гидразин-диацетатов неодима

Лиганд	NdA^+	NdA_2^-	NdA_3^{3-}
НМДА	$6,7 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,1$	
НДДА	$5,5 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,1$

Электронные спектры поглощения комплексов неодима в растворе и в твердом виде являются идентичными, что объясняется координацией одних и тех же донорных групп лиганда металлом и позволяет проводить некоторое сопоставление свойств соединений в растворе и твердом виде.

На основании физико-химического исследования синтезированных твердых соединений показано сохранение цвиттер-ионной формы у оксиарильных производных состава $Ln(НА)_{1,3} \cdot nH_2O$ в соединениях НМДА $LnAN_3 \cdot nH_2O$ отмечается координация металла азотом. Во всех соединениях отмечается связь Me-O преимущественно ионного типа с некоторой долей ковалентности. Отмечается координация металлом ОН-группы без отщепления протона.

Термическая устойчивость синтезированных комплексонатов по величинам экстремальных температур дегидратации изменяется по ряду НМДА > РМДА > КМДА. Этот ряд совпадает с рядом устойчивости комплексов к нагреванию в растворе. Дальнейшее разложение органической части молекул протекает сложно с образованием в качестве промежуточных продуктов оксизарбонатов

или карбонатов (для гидроксидэтилминодиацетатов). Конечными продуктами термолитза являются окислы РЗЭ.

Получение ряда комплексонатов РЗЭ в твердом виде и изучение их физико-химических свойств позволило высказать соображения по их практическому использованию.

В ы в о д ы

1. Изучен процесс комплексобразования в водном растворе неодиима с гидразиндиуксусной, гидрохинонметилениминодиуксусной, резорцинметилениминодиуксусной и пирокатехинметилениминодиуксусной кислотами методом спектрографии высокого разрешения. Доказано существование моно-, бис- и трискомплексов неодиима с гидразиндиуксусной кислотой, при образовании комплексов отмечается координация металлом кислорода иминодиацетатной и азота гидразинной группировок. Для оксиарильных производных установлено существование комплексных форм NdA^+ и NdA_2^- . В этих комплексах металл координирует иминодиацетатные и гидроксильные группы. Координация оксигруппы подтверждена методом ПМР.

2. Спектрографически определены константы устойчивости комплексов: $Nd(NMIDA)^+ - \lg K_1 = 6,8 \pm 0,1$; $Nd(NMIDA)_2^- - \lg K_2 = 5,4 \pm 0,1$; $Nd(NIDA)^+ - \lg K_1 = 5,5 \pm 0,3$; $Nd(NIDA)_2^- - \lg K_2 = 5,8 \pm 0,1$; $Nd(NIDA)_3^{3-} - \lg K_3 = 4,9 \pm 0,2$.

3. Впервые получены в твердом виде гидрохинонметилениминодиацетаты La-Sm, резорцинметилениминодиацетаты и пирокатехинметилениминодиацетаты La-Lu состава $Ln(NA)_3 \cdot n H_2O$, где n меняется от двух до шести, а также гидроксидэтилминодиацетаты Eu-Lu состава $LnANO_3 \cdot n H_2O$ ($n = 1$ и 2). Индивидуальность выделенных в твердом виде комплексонатов подтверждена рентгенографически методом Дебая-Шеррера.

4. На основании ИК-спектроскопических исследований комплексов, синтезированных солей и их дейтероаналогов определено, что у оксиарильных производных РЗЭ сохраняется шиттермановая группировка. Связь Me-O имеет преимущественно ионный характер с некоторой долей ковалентности, возрастающей по ряду La-Lu; показана возможность координации фенольного гидроксидла лантанидами без отщепления протона. В средних комп-

лексах NiMDA металл координирует кислород спиртовой и имино-диацетатных группировок.

5. Термографически и термогравиметрически изучен процесс термолита синтезированных комплексонов с применением рентгенографических и ИК-спектроскопических исследований промежуточных продуктов, показана сложность и многостадийность процессов термолита, заканчивающегося образованием оксидов РЗЭ.

6. Определена температурная зависимость растворимости комплексонов РЗЭ оксирильного ряда. Показано изменение растворимости от структуры солей. Рассчитаны ПР соединений РЗЭ цериевой подгруппы с гидрохинонметилениминодиуксусной и пирокатехинметилениминодиуксусной кислотами.

7. Показана возможность применения полученных соединений для разделения РЗЭ, в качестве компонентов каталитических систем при гидрировании нитробензола, присадок к приработочным маслам, микростимуляторов роста сельскохозяйственных культур.

х х
х

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Храмов В.П., Егорова В.Г., Алиев Г.А., Панченко И.Г., Богачева А.Л.^ж Исследование комплексных соединений РЗЭ с некоторыми оксипроизводными иминодиуксусной кислоты. - Тезисы докл. 4-ой конференции работников ВУЗов и заводских лабораторий Юго-Востока СССР. Часть I, Махачкала, 1972, с.97.
2. Храмов В.П., Егорова В.Г., Алиев Г.А., Панченко И.Г., Богачева А.Л. Исследование комплексонов РЗЭ с некоторыми производными иминодиуксусной кислоты ароматического ряда. Материалы областной научн. конф. по химии. Изд. СГУ, 1972, с.35.
3. Храмов В.П., Егорова В.Г., Алиев Г.А., Большаков А.Ф., Иванов А.Г., Кольцов А.А., Богачева А.Л. Термографическое исследование некоторых комплексонов РЗЭ. - Тезисы докл. У

^ж Здесь и далее Богачева А.Л. - Жилыева А.Л.

- Всесоюзного совещания по термич. анализу. Новосибирск, 1973, с.139.
4. Храмов В.П., Егорова В.Г., Богачева А.Л. Получение и исследование протонированных пирокатехинметилениминодиацетатов РЗЭ цериевой подгруппы. - Изв. ВУЗов СССР "Химия и хим.технология", 1976, 4, с.526-529.
 5. Храмов В.П., Богачева А.Л. Растворимость гидрохинонметилениминодиацетатов РЗЭ цериевой подгруппы. - Изв. ВУЗов СССР "Химия и хим.технология", 1974, 8, с.1250-1251.
 6. Храмов В.П., Алиев Г.А., Егорова В.Г., Богачева А.Л. Гидроксигетилениминодиацетаты РЗЭ иттриевой подгруппы. - Ж. неорган.химии, 1975, 4, с.890-894.
 7. Храмов В.П., Егорова В.Г., Алиев Г.А., Панченко И.Г., Богачева А.Л. Исследование свойств некоторых ароматических производных иминодиуксусной кислоты. - Изв. ВУЗов СССР "Химия и хим.технология", 1975, 1, с.26-30.
 8. Храмов В.П., Егорова В.Г., Богачева А.Л. Получение и исследование протонированных пирокатехинметилениминодиацетатов РЗЭ цериевой подгруппы. - Изв. ВУЗов СССР "Химия и хим.технология", 1976, 4, с.526-529.
 9. Храмов В.П., Богачева А.Л., Егорова В.Г. Получение и исследование резорцилметилениминодиацетатов РЗЭ цериевой подгруппы. - Изв. ВУЗов СССР "Химия и хим.технология", 1976, 2, с.194-197.
 10. Богачева А.Л., Костромкина Н.А., Терновая Т.В., Храмов В.П. Исследование комплексов неодима с некоторыми комплексонами оксиарильного ряда. - В сб.: Исследования в области химии РЗЭ". Саратов, СГУ, 1975, с.19, Тезисы межвузовского совещания.
 11. Богачева А.Л., Терновая Т.В., Храмов В.П., Костромкина Н.А. Исследования комплексов неодима с оксипроизводными иминодиуксусной кислоты. - Ж. коорд. химии, 1976, 8, с.1036-1040.
 12. Храмов В.П., Богачева А.Л., Рыков В.Н. Получение и исследование протонированных пирокатехинметилениминодиацетатов РЗЭ иттриевой подгруппы. - Изв. ВУЗов СССР "Химия и хим.технология", 1976, 6, с.841-845.