

DMZ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ

Учебное пособие

Краснодар
2019

УДК 54-386:543.4 (075.8)

ББК 24.123:24.46 я73

Ф 505

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор

В.Ф. Шульгин

Доктор физико-математических наук, доцент

В.А. Исаев

Ф 505 Физические методы исследования координационных соединений лантаноидов: учебн. пособие / авт. В.Т. Панюшкин, Н.Н. Буков, В.А. Волынкин, Т.В. Костырина, С.Л. Кузнецова. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2019. – 265 с. – 500 экз.
ISBN 978-5-8209-1648-9

Рассмотрены некоторые общие вопросы строения атомов и химической связи координационных соединений лантаноидов и их изучения физическими (спектроскопическими – УФ, ИК, ЯМР) методами. Приводятся примеры расчетов спектров ИК, ЯМР различных типов координационных соединений лантаноидов и дается их критический анализ.

Учебное пособие адресуется студентам, специализирующимся в области неорганической химии, а также аспирантам и научным работникам, изучающим химию и физику редкоземельных элементов по специальностям (направлениям обучения): 04 – химия и 02 – физика.

УДК 54-386:543.4 (075.8)

ББК 24.123:24.46 я73

ISBN 978-5-8209-1648-9

© Кубанский государственный университет, 2019

© Панюшкин В.Т., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Костырина Т.В., Кузнецова С.Л., 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. ЛАНТАНОИДЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ	7
2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАНТАНОИДОВ	18
3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В СОЕДИНЕНИЯХ ЛАНТАНОИДОВ	32
4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ	51
4.1. Энергетические термы ионов лантаноидов	51
4.2. Спин-орбитальное взаимодействие	60
4.3. Электронные переходы ионов лантаноидов	62
4.4. Расчет электронного спектра молекулы хлорида неодима	72
4.5. Основы методологии экспериментального изучения электронных спектров координационных соединений лантаноидов	74
4.5.1. Законы светопоглощения. Единицы измерений	74
4.5.2. Электронные переходы в молекулах	76
4.5.3. Учет свойств симметрии атомных орбиталей ионов лантаноидов	79
4.5.4. Специфика образования химических связей ионами лантаноидов	81
4.5.5. Учет заполнения электронами 4f-оболочки ионов лантаноидов	83
4.5.6. Спектры высокого разрешения при низких температурах	85
4.5.7. Спектры отражения комплексных соединений лантаноидов	87
4.5.8. Сверхчувствительные переходы (СЧП) в комплексах лантаноидов	92
4.5.9. Координационные связи и типы комплексов в системе лантаноид-лиганд в растворе	96
5. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ	105
5.1. Механизмы люминесценции комплексных соединений лантаноидов	105
5.2. Лазерные системы на основе лантаноидов	121

5.3. Электролюминесценция координационных соединений лантаноидов.....	131
5.4. Люминесцентные свойства комплексов лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами	139
5.5. Применение люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов в биологии и медицине	142
6. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ	146
6.1. Природа колебательных спектров	148
6.2. Принципы расчета нормальных колебаний многоатомных молекул	155
6.2.1. Характеристичность частот.....	155
6.2.2. Основы метода расчета колебательных спектров многоатомных молекул с помощью ЭВМ	158
6.3. Введение в теоретико-групповой анализ.....	163
6.3.1. Число нормальных колебаний разных типов симметрии.....	167
6.3.2. Правила отбора для колебательных спектров.....	170
6.4. Колебательные спектры и природа химической связи	173
6.5. Техника колебательной спектроскопии	176
6.6. Спектроскопия КР в неорганической и координационной химии	184
6.7. Колебательные спектры соединений лантаноидов.....	187
6.7.1. Расчет колебательных спектров биглицината неодима	191
6.7.2. Расчет частот колебаний связей лантаноид – кислород аминокислотных комплексов лантаноидов	198
7. СПЕКТРЫ ЯМР КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ	202
7.1. Общие положения теории и эксперимента ЯМР	202
7.1.1. Элементарная теория ядерного магнитного резонанса	202
7.1.2. Химический сдвиг	209
7.1.3. Спин-спиновое взаимодействие	211
7.1.4. Индексация ЯМР спектров.....	214
7.1.5. Эталонные вещества	214
7.1.6. Растворители	216
7.2. Спектральные свойства лантаноидов и их комплексов ...	218

7.2.1. Контактные и диполь-дипольные сдвиги, индуцируемые лантаноидами в спектрах ЯМР.....	218
7.2.2. Процессы релаксации в парамагнитных системах	223
7.3. Использование метода ЯМР для исследования кинетических процессов	225
7.3.1. Микродинамика растворов.....	226
7.3.2. Моделирование формы спектров ЯМР с использованием метода Гутковского – Мак-Колла – Сликтера.....	228
7.3.3. Описание формы линии спектров ЯМР с помощью метода матрицы плотности	234
7.4. Исследование структуры комплексов лантаноидов в растворах	237
7.4.1. Исследование ионизации кислот и оснований.....	239
7.4.2. Определение состава образующихся соединений лантаноидов.....	241
7.4.3. Расчет «правильных» сдвигов в спектрах ЯМР	243
7.4.4. Разделение индуцируемых лантаноидами парамагнитных сдвигов	247
7.4.5. Модели расчетов структурных параметров по данным спектров ЯМР	250
7.4.6. Применение метода ЯМР в количественном анализе соединений лантаноидов	254
7.4.7. Лантаноидные сдвигающие реагенты	256
7.5. Селективная многомерная спектроскопия ЯМР	258