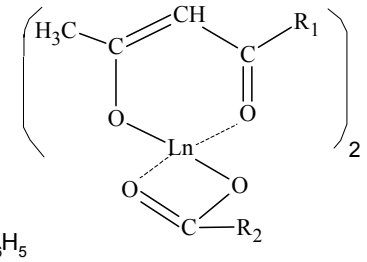
ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С В-ДИКЕТОНАМИ И НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

Буков Н.Н., Николаенко А.А., Соколов М.Е.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Проведено теоретическое и экспериментальное изучение спектральных свойств разнолигандных комплексов ионов редкоземельных элементов с β-дикетонами и непредельными органическими кислотами. По спектрам люминесценции показано наличие в комплексах различных неэквивалентных центров низкой симметрии, обуславливающих необычно уширенные и достаточно интенсивные линии перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, являющегося «запрещенным» для симметричного окружения ионов Eu^{3+}. Расчет колебательных спектров в сопоставлении с экспериментальными данными ИК-спектроскопии подтверждает высказанные предположения о строении комплексов и низкой симметрии координационного полиэдра.

Методом лигандного обмена в неводных средах (1,4-диоксан, диэтиловый эфир и др.) синтезированы разнолигандные комплексные соединения трехвалентных РЗЭ (празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия) с β-дикетонами (ацетилацетоном, бензоилацетоном) и непредельными кислотами (акриловой, метакриловой, малеиновой, фумаровой, кротоновой) [1, 2]. По данным элементного и термогравиметрического анализов состав комплексов соответствует общей формуле LnL'_2L'', где L′-β-дикетон, L″-кислота, причем в случае двухосновных кислот (фумаровая, малеиновая) с лантаноидом вступает в координацию только одна карбоксильная группа.



где R_1: $-CH_3$, $-C_6H_5$

R_2: $-HC{=}CH_2$, $-HC{=}CH{-}CH_3$, $-HC{=}CH{-}COOH$, $-C(CH_3){=}CH_2$

Методом ИК спектроскопии (расчет и эксперимент) показана енольная структура входящих в состав комплексов β-дикетонатных лигандов и преимущественно ионный характер связи лантаноид-кислород. Установлено и подтверждено расчетом [3], что при образовании полимерной цепи происходит дополнительная стабилизация, увеличивающая квантовый выход в смешанных комплексах, главным образом за счет свободной карбоксильной группы в бис(β-дикетонато)малеинатах и фумаратах РЗЭ, а также за счет мостиковых связей лантаноид-карбоксильная группа в бис(β-дикетонато)акрилатах, метакрилатах и кротонатах РЗЭ. При расчете колебательных спектров изучаемых систем использовался подход и пофрагментного и полного расчета, результаты которых достаточно хорошо коррелируют между собой и позволяют получать дополнительную структурную информацию о локальной симметрии как координационного полиэдра иона Ln^{3+}, так и молекул лигандов.

Изучено воздействие протонного излучения на лантаноидсодержащие полимеры. Показана их высокая радиационная стойкость, изучены основные закономерности

деградации пропускания света в зависимости от флюенса облучения. Дано объяснение как причин высокой устойчивости лантаноидсодержащих полимеров к жестким излучениям, так и причин повышения поглощения света в области 300-500 нм. Последний эффект, на наш взгляд, обусловлен понижением числа моно- и тридентатнокоординированных с ионом РЗЭ атомов кислорода карбоксильной группы и дополнительным образованием мостиковых вариантов координации.

Было проведено сравнение особенностей люминесценции (Рис.1) смешанных комплексов с люминесценцией трис-β-дикетонатов европия (III) [4]. Трис-β-дикетонаты европия обладают низкой симметрией окружения иона лантаноида, что отражается на спектрах люминесценции в виде большого штарковского расщепления с примерно одинаковыми интенсивностями компонент штарковской структуры. Как видно из рис.1,а в полосе перехода $^5D_0$-$^7F_1$ наблюдается расщепление на три компоненты, то есть на максимально возможное число. Полоса перехода $^5D_0$-$^7F_0$, запрещенная при наличии осевой симметрии, сравнима по интенсивности с полосой $^5D_0$-$^7F_1$. Явно видна неэквивалентность центров люминесценции из-за наличия в полосе перехода $^5D_0$-$^7F_2$ более чем пяти компонент.

В спектрах бис(ацетилацетонато)акрилата и малеината европия также можно предположить низкую локальную симметрию поля лигандов иона РЗЭ. Исследования (Рис.1,b,c) подтвердили это предположение: в спектре бис(ацетилацетонато)акрилата европия проявляется линия перехода $^5D_0$-$^7F_0$ формально запрещенная при высокой симметрии центра люминесценции; интенсивность линии $^5D_0$-$^7F_0$ сравнима с интенсивностями линий $^5D_0$-$^7F_1$, что свидетельствует о значительной асимметрии окружения редкоземельного иона. Наличие расщепления линии перехода $^5D_0$-$^7F_1$ на три компоненты и расщепления линии перехода $^5D_0$-$^7F_2$ на пять компонент указывает на отсутствие осевой симметрии внутренней координационной сферы центрального иона Eu^{3+}.

Вызывает затруднение вопрос о неэквивалентных центрах люминесценции в смешанных комплексах европия. Их спектральные линии значительно (примерно в 2-3 раза) уширены по сравнению со спектральными линиями исходного трис-ацетилацетоната европия при обособленности штарковских компонент. Теоретическое разрешение прибора (Spex Ramalog с возбуждением лазером Coherent CP-3000K,) составляет 0,1 Å, что соответствует паспортной обратной дисперсии в исследуемой области 4,72 Å/мм (F = 0.85 м). Рассчитанное нами и подтвержденное экспериментально на линиях ртутной лампы разрешение в исследованной области спектра равно 0,4 Å, а обратная дисперсия 4,85 Å/мм, следовательно, можно говорить, что уширение спектральных линий для для смешанных комплексов связаны не с приборными ошибками, а с неэквивалентностью позиций иона европия в исследованных нами комплексах. Таким образом, отмечаемое уширение линий связано с наличием множества неэквивалентных центров люминесценции с распределением вклада их свечения по гауссовой статистической закономерности [5, 6]. Такое предположение логично вытекает из наличия одновременно пяти видов координации лантаноида с карбоксильной группой и межмолекулярной ассоциации, что подтверждено, как указывалось выше, также методом ИК спектроскопии.

Таким образом, нет оснований приписывать иону лантаноида в изучаемых комплексах одно определенное координационное число; гораздо вероятнее наличие нескольких. Подтверждением этого предположения может служить конфигурация линии перехода $^5D_0$-$^7F_0$ – уширенная и близкая к конфигурации гауссовой кривой.

В спектрах бис(ацетилацетонато)карбоксилатов тербия просматриваются, хотя и с меньшей определенностью, аналогичные эффекты. Линия перехода $^5D_4$-$^7F_5$, сильно расщепленная в спектре трис-ацетилацетоната тербия, также свидетельствует о низкой симметрии окружения иона лантаноида. В спектрах смешанных комплексов обособленность отдельных штарковских компонент уменьшается, уширение линий не позволяет полностью разрешить их, что затрудняет дальнейшие выводы.

Обнаруженные закономерности могут служить основой для дальнейших исследований в направлении установления корреляции: строение координационного центра разнолигандного комплексного соединения РЗЭ – строение РЗЭ-содержащего полимерного фрагмента – устойчивость полимера к жестким излучениям.

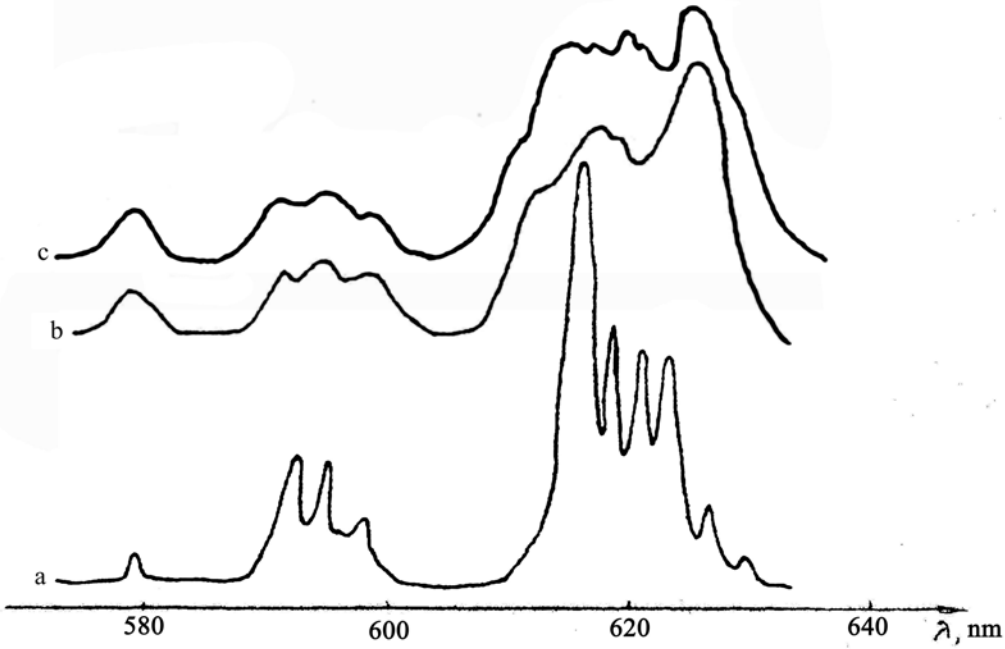


Рис.1. Спектры люминесценции:

a – трис-β-дикетоната европия; b – бис(ацетилацетонато)малеината европия

c - бис(ацетилацетонато)акрилата европия

Литература

1. *Панюшкин В.Т., Мастаков А.А.* // Журн. неорг. Химии. – 1983. – 28, №5. – с. 1325-1327.
2. *Панюшкин В.Т., Мастаков А.А., Буков Н.Н.* // Журн. неорг. Химии. – 1983. – 28, №11. – с. 2779-2782.
3. *Абрамов Д.Е., Буков Н.Н., Горохов Р.В., Панюшкин В.Т.* // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. 2002, №1, С. 67-69.
4. *Панюшкин В.Т., Мастаков А.А., Буков Н.Н., Николаенко А.А., Соколов М.Е. //* Ж. стр. химии. 2004. Т. 45. №1. С. 173-174.
5. *Albin M, Horrocks W.DeW. Jr.* // Inorg. Chem. - 1985. - V. 24, - P. 895 – 900.
6. *H.S. Son, J.R. Shin, J.W. Park, J.K. Ku* // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 1524-1528.