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

Буков Н.Н., Николаенко А.А., Соколов М.Е.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Буков Н.Н.
Николаенко А.А.
Соколов М.Е.
Кубанский государственный университет
г. Краснодар

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].

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.

Было проведено сравнение особенностей люминесценции смешанных комплексов с люминесценцией трис-β-дикетонатов европия (III) [4]. Их спектральные линии значительно (примерно в 2-3 раза) уширены по сравнению со спектральными линиями исходного трис-ацетилацетоната европия при обособленности штарковских компонент. Уширение линий, по нашему мнению, 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 методом ИК спектроскопии. Таким образом, нет оснований приписывать иону лантаноида в изучаемых комплексах одно определенное координационное число; гораздо вероятнее наличие нескольких.

В спектрах бис(ацетилацетонато)карбоксилатов тербия просматриваются, хотя и с меньшей определенностью, аналогичные эффекты. 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.

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.