

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49

О НЕЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ПОЗИЦИЙ ИОНА РЗЭ В СМЕШАННЫХ КОМПЛЕКСАХ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ И НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

© 2004 В.Т. Панюшкин, А.А. Мастаков, Н.Н. Буков*, А.А. Николаенко, М.Е. Соколов

Кубанский государственный университет, Краснодар

Статья поступила 3 октября 2002 г.

С доработки — 4 февраля 2003 г.

Измерены и проанализированы спектры люминесценции смешанных комплексов β -дикетонатов Eu(III) с акриловой и малеиновой кислотами. Отмечено значительное уширение (в 2—3 раза) переходов смешанных комплексов по сравнению с исходным *трис*-ацетилацетонатом Eu(III), что объясняется наличием множества неэквивалентных центров люминесценции, вытекающим из возможного разнообразия (более 5 типов) способов координации Eu(III) с карбоксильной группой непредельных органических кислот и межмолекулярной ассоциацией, приводящей к образованию не кристаллической, а стеклообразной структуры смешанных комплексов.

Ключевые слова: лантаноидсодержащие полимеры, люминесценция, β -дикетонаты европия(III), смешанные комплексы, непредельные карбоновые кислоты.

Ранее [1, 2] нами сообщалось о синтезе координационных соединений редкоземельных элементов с ацетилацетоном и непредельными органическими кислотами, которые способны взаимодействовать с акрилатными мономерами, являющимися основой полимерных материалов. При изучении воздействия протонного излучения на полученные лантаноидсодержащие полимеры обнаружено [3], что ионы РЗЭ способны трансформировать его в более мягкое излучение путем люминесценции, что приводит к большей устойчивости полимеров. В связи с этим в настоящей работе было проведено сравнение спектров люминесценции смешанных комплексов Eu^{3+} с люминесценцией *трис*- β -дикетонатов европия(III), так как это дает возможность получить сведения об особенностях строения внутренней координационной сферы соединений [4, 5].

Трис- β -дикетонаты европия обладают низкой симметрией окружения центрального иона, что отражается на спектрах люминесценции (рис. 1) в виде полного штарковского расщепления с примерно одинаковыми интенсивностями компонент штарковской структуры. Как видно из рис. 1, в полосе перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$ наблюдается расщепление на три компоненты, т.е. на максимально возможное число, и наблюдается запрещенный переход ${}^5D_0-{}^7F_0$.

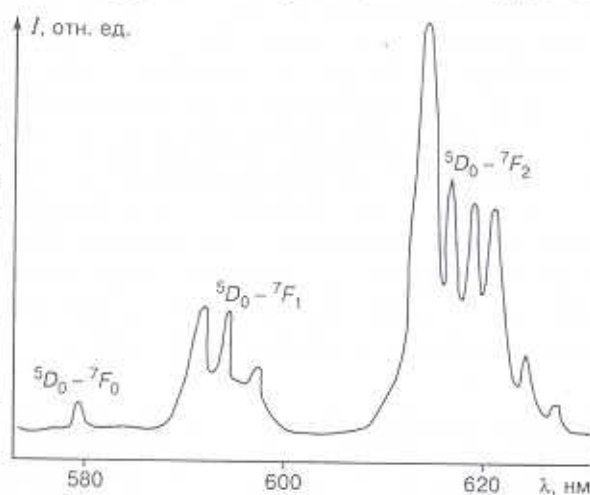


Рис. 1. Спектр люминесценции *трис*-ацетилацетоната европия(III)

* E-mail: bukov@chem.kubsu.ru

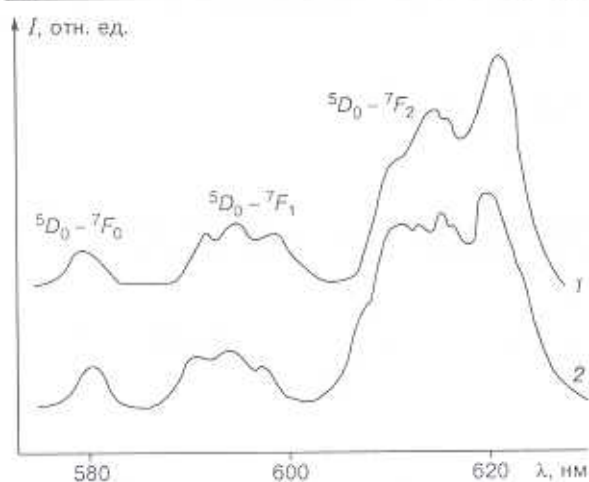


Рис. 2. Спектры люминесценции бис-(ацетилацетонато)акрилата европия (1) и бис-(ацетилацетонато)малеината европия (2)

Явно видна неэквивалентность центров люминесценции из-за наличия в полосе перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ более чем пяти компонент.

Из спектров бис-(ацетилацетонато)акрилата и малеината европия (рис. 2) также можно предположить низкую локальную симметрию поля лигандов иона Eu^{3+} : наблюдается линия перехода ${}^5D_0-{}^7F_0$, формально запрещенная при высокой симметрии центра люминесценции; интенсивность полосы перехода ${}^5D_0-{}^7F_0$ сравнима с интенсивностями линий ${}^5D_0-{}^7F_1$, что свидетельствует о значительной асимметрии окружения редкоземельного иона [4]. 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+} . Вместе с тем следует отметить меньшую обособленность компонент штарковского расщепления у смешанных комплексов, чем у исходного *трис*-ацетилацетоната европия. Это заставляет предполагать, с одной стороны, несколько большую локальную симметрию лантаноидного окружения (но не выше C_{2v}), либо наличие вибронных взаимодействий, к сожалению, не разрешенных в спектре.

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. Это можно объяснить исходя из предположения о наличии множества неэквивалентных центров люминесценции с распределением вклада их свечения по гауссовой статистической закономерности. Такое предположение логично вытекает из наличия одновременно пяти видов координации лантаноида с карбоксильной группой и межмолекулярной ассоциации [6], что подтверждено также нами методом ИК спектроскопии [1, 2].

Таким образом, нет оснований приписывать иону лантаноида в смешанных 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.

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 [3].

Разнолигандные комплексы соединений европия(III) синтезированы по методике [1]; в работе использовали реагенты марки ЧДА и ХЧ. Для предотвращения тушения люминесценции получаемых соединений следами железа и других тяжелых металлов всю используемую посуду и синтетическую аппаратуру после мытья выдерживали в бане со щелочным раствором трилона Б в воде и промывали дистиллированной водой. Спектры люминесценции измерены на спектрометре Spex Ramalog при возбуждении лазером Coherent CP-3000K, длина волны равна 406,7 нм. Спектральная ширина щели в исследованной области спектра равна 0,4 Å, что соответствует обратной дисперсии 4,85 Å/мм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панюшкин В.Т., Мастаков А.А. // Журн. неорганической химии. — 1983. — 28, № 5. — С. 1325 — 1327.
2. Панюшкин В.Т., Мастаков А.А., Буков Н.Н. // Там же. — № 11. — С. 2779 — 2782.
3. Мастаков А.А. Дисс. ... канд. хим. наук. — Краснодар, КубГУ, 2001.
4. Золот В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. — М.: Наука, 1980. — 349 с.
5. Albin M., Horrocks W. DeW. Jr. // Inorg. Chem. — 1985. — 24. — P. 895 — 900.
6. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А., Корытный Е.Ф. // Кристаллохимия. — 1976. — 11. — С. 5.