

УДК 541.64:546.65

Е.В. Юдина, В.П. Смагин

Исследование комплексообразования европия(III) с 2,2'-дипиридиллом

Модифицированные соединениями некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ) оптические полимеры люминесцируют в видимой и ближней ИК областях спектра. За возникновение люминесценции ответственны электронные переходы РЗЭ. Спектры люминесценции имеют сравнительно слабую интенсивность и малую ширину, это обусловлено природой электронных переходов внутри $4f^n$ -конфигурации, при которых не изменяется орбитальный угловой момент электронов и электрический дипольный момент РЗЭ, что в квантово-механическом описании отражается запретом по четности. Интенсивность люминесценции РЗЭ значительно повышается в результате сенсбилизации, наблюдаемой при обмене энергией электронного возбуждения между неэквивалентными электронными системами, например между электронами лигандов и $4f$ -электронами [1]. Одним из главных условий возникновения сенсбилизированной люминесценции является перекрывание спектра люминесценции донора со спектром поглощения акцептора энергии возбуждения [2]. Химическое взаимодействие между донором и акцептором энергии возбуждения повышает вероятность протекания обменных процессов. В качестве сенсбилизаторов люминесценции применяют различные соединения, содержащие хромофорные группы. Одним из таких сенсбилизаторов является 2,2'-дипиридил (2,2'-Dip). Наиболее интенсивной люминесценцией из дипиридилатов РЗЭ обладают соединения европия (III) [3]. Известно также, что сенсбилизация лантанидов эффективна в жидких и твердых растворах органических растворителей и оптических полимеров, однако процессы взаимодействия РЗЭ и сенсбилизаторов в таких системах практически не исследованы.

Цель данной работы заключалась в исследовании комплексообразования европия(III) с 2,2'-дипиридиллом в среде этилацетата.

Выбор этилацетата в качестве модельного растворителя обусловлен близостью его свойств метилметакрилату – мономеру, из которого получают один из наиболее распространенных оптических полимеров – полиметилметакрилат. Европий(III) вводили в систему в виде одной из наиболее растворимых в раствори-

телях средней полярности соли – трифторацетата европия [4]. Трифторацетат европия получили растворением оксида европия в смеси трифторуксусной кислоты и воды в соотношении 1:1 при нагревании согласно методике [5]. Методами ИК спектроскопического и химического анализов установили, что полученное соединение имеет состав, соответствующий формуле $(CF_3COO)_3Eu \cdot 3H_2O$.

Комплексообразование исследовали методами Бента-Френча, Бенеш-Гильдебранда и изомолярных серий [6, 7].

Для исследования готовили растворы с постоянной концентрацией $5,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л 2,2'-дипиридила и соотношениями $Eu(III):2,2'-Dip = 20:1; 40:1; 60:1; 80:1; 100:1$, а также растворы трифторацетата европия и 2,2'-дипиридила в этилацетате. Записали спектры поглощения растворов в области 250–350 нм в кварцевых кюветах толщиной 1 см относительно этилацетата на спектрофотометре «SPECORD UV VIS» (рис. 1). При длинах волн больше 260 нм этилацетат и трифторацетат европия не поглощают, наблюдается полоса поглощения 2,2'-дипиридила с максимумом 282 нм. При введении в раствор 2,2'-дипиридила соли европия интенсивность поглощения при 282 нм уменьшается. В длинноволновой области спектра появляется поглощение комплексного соединения, интенсивность которого возрастает с ростом соотношения $Eu(III):2,2'-Dip$. В спектре наблюдается одна изобестическая точка, что указывает на существование в системе как минимум двух поглощающих частиц (лиганд и комплекс).

Измерили оптическую плотность растворов с различным соотношением $Eu(III):2,2'-Dip$ в области поглощения комплекса при длине волны 310 нм. Обработав результаты измерения по методу Бента-Френча, оценили состав комплекса и константу его устойчивости, получили соотношение компонентов 1,21, значение константы устойчивости $\Gamma 10^2$.

Для уточнения состава комплекса подготовили изомолярную серию с соотношениями $Eu(CF_3COO)_3:2,2'-Dip$ от 1:9 до 9:1 и начальными концентрациями веществ $5,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Оптическую плотность растворов измерили на спектрофотометре СФ-26 в кварцевых кюве-

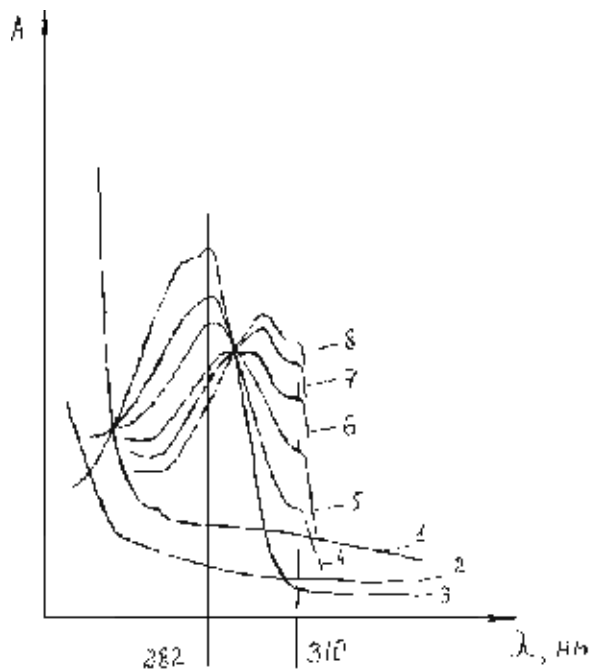


Рис. 1. Спектры поглощения, $l = 1$ см:
 1 - этилацетат; 2 - $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ в этилацетате, $C_{\text{Eu}} = 1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 3 - 2,2'-дипиридил в этилацетате, $C_{2,2'\text{-Dip}} = 5,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
 4 - система $\text{Eu}(\text{III}) : 2,2'\text{-Dip}$: этилацетат с соотношением концентраций $\text{Eu}(\text{III}) : 2,2'\text{-Dip} = 20 : 1$; 5 - система $\text{Eu}(\text{III}) : 2,2'\text{-Dip}$: этилацетат с соотношением концентраций $\text{Eu}(\text{III}) : 2,2'\text{-Dip} = 40 : 1$; 6 - система $\text{Eu}(\text{III}) : 2,2'\text{-Dip}$: этилацетат с соотношением концентраций $\text{Eu}(\text{III}) : 2,2'\text{-Dip} = 60 : 1$; 7- система $\text{Eu}(\text{III}) : 2,2'\text{-Dip}$: этилацетат с соотношением концентраций $\text{Eu}(\text{III}) : 2,2'\text{-Dip} = 80 : 1$; 8 - система $\text{Eu}(\text{III}) : 2,2'\text{-Dip}$: этилацетат с соотношением концентраций $\text{Eu}(\text{III}) : 2,2'\text{-Dip} = 100 : 1$

тах толщиной 1 см при длине волны 307 нм относительно этилацетата. Из приведенных в таблице 1 результатов сделали вывод о существовании в растворе одного комплексного соединения с соотношением металл : лиганд 1:1.

Для уточнения значения константы устойчивости комплекса применили метод Бенеши-Гильдебранда, предварительно проверив правомерность его применения по сходимости двух зависимостей, полученных для различных длин волн, в одной точке на оси абсцисс [7]. Этим методом также подтвердили образование комплекса состава 1:1. На образование комплекса такого состава указывает линейная зависимость

$$\frac{C_{\text{Д}}^{\ell}}{A} = f\left(\frac{1}{C_{\text{M}}}\right),$$

и отсутствие линейной зависимости $\frac{C_{\text{Д}}^{\ell}}{A} = f\left(\frac{1}{C_{\text{M}}^2}\right)$, соответствующей комплексу состава 1:2.

Для определения константы устойчивости комплекса данным методом исследовали зависимость $\frac{C_{\text{Д}}^{\ell}}{A} = f\left(\frac{1}{C_{\text{Eu}}}\right)$. Данные представлены в таблице 2 и на рисунке 2.

Константу устойчивости определяли двумя способами:

- 1) по точке пересечения прямой с осью аб-

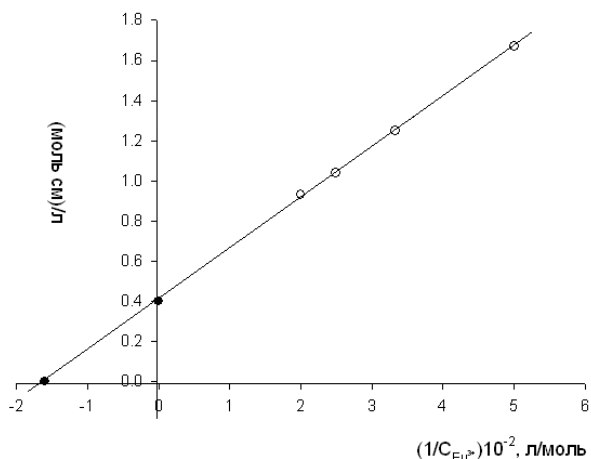


Рис. 2. Зависимость $\frac{C_{\text{Д}}^{\ell}}{A} = f\left(\frac{1}{C_{\text{Eu}}}\right)$ комплекса трифторацетата европия с 2,2'-дипиридилом

Таблица 1
 Значения оптической плотности комплекса при различных соотношениях $\text{Eu}(\text{III}) : 2,2'\text{-Dip}$ ($\lambda = 307\text{нм}$)

Соотношение $\text{Eu}(\text{III}) : 2,2'\text{-Dip}$	9 : 1	8 : 2	6 : 4	5 : 5	4 : 6	3 : 7	2 : 8	1 : 9
$\frac{n}{n+m}$	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
A_{307}	0,250	0,378	0,474	0,520	0,468	0,430	0,370	0,310

Данные для построения зависимости $\frac{C_{D\ell}}{A} = f\left(\frac{1}{C_{Eu}}\right)$ для комплекса трифторацетата европия с 2,2'-дипиридиллом

$\frac{1}{C_{Eu}} \cdot 10^{-2}$, л/моль	5,00	3,33	2,50	2,00
A_{310}	0,300	0,400	0,480	0,538
$\frac{C_{D\ell}}{A_{310}} \cdot 10^4$, (моль·см)/л	1,67	1,25	1,04	0,929

счис $\beta_p = 1,55 \cdot 10^2$;

2) расчетным способом, из значения танген-

са угла наклона прямой. $tg\alpha = \frac{1}{K_p \varepsilon}$, где $\frac{1}{\varepsilon}$ –

отрезок, отсекаемый на оси ординат

$\beta_{расч} = 1,53 \cdot 10^2$, молярный коэффициент поглощения $\varepsilon_{310} = 2,38 \cdot 10^4$.

Таким образом, показано, что в растворе этилацетата протекает реакция комплексообразования между трифторацетатом европия и 2,2'-дипиридиллом. Состав образующегося комплекса 1:1, величина его молярного коэффициента поглощения при длине волны 310 нм $\sim 2,4 \cdot 10^4$, величина константы устойчивости комплекса с учетом погрешности определения равна $(1,54 \pm 0,10) \cdot 10^2$.

Литература

1. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М., 1980.
2. Головина А.Г., Левшин Л.В. Химический люминесцентный анализ неорганических соединений. М., 1978.
3. Химия комплексных соединений РЗЭ / Под ред. К.Б. Яцимирского. Киев, 1966.
4. Смагин В.П. Физико-химические свойства полиметилметакрилата, модифицированного солями редкоземельных элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1991.
5. Серебренников В.В. Химия РЗЭ. Томск, 1959. Т. 1.
6. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л., 1986.
7. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л., 1985.