

УДК 541.64:546.65

О.А. Варнавская, В.П. Смагин

Исследование взаимодействия ацетилацетоната неодима с 2,2'-дипиридилем в среде этилацетата

Ключевые слова: комплексные соединения, константа устойчивости, ацетилацетонат неодима, 2,2'-дипиридил, этилацетат.

Keywords: complex connection, stability constant, acetylacetonate neodymium, 2,2'-dipyridil, ethyl acetate.

Хелатные комплексные соединения металлов, в том числе и лантаноидов, а также их аддукты с различными органическими соединениями применяют в электротехнике, квантовой электронике, оптике, медицине и т.д. Физико-химические свойства, определяющие их широкое применение, обусловлены особенностями строения этих соединений и главным образом свойствами связи металл-лиганд [1–3]. Все большее значение приобретает синтез β -дикетонатов металлов и их производных в смешанных водно-органических и органических растворителях. В связи с этим важны данные о состоянии β -дикетонатов и о характере протекания процессов с их участием в растворах, однако сведения о взаимодействиях β -дикетонатов в органических малополярных средах ограничены.

В данной работе мы приводим результаты спектрофотометрического исследования взаимодействия ацетилацетоната неодима ($\text{Nd}(\text{Acac})_3$) с 2,2'-дипиридилем (2,2'-Dipy) в среде этилацетата (ЭА).

Ацетилацетонат неодима был синтезирован взаимодействием ацетилацетоната аммония и нитрата неодима согласно методике [4]. Проведен химический и ИК спектроскопический анализ полученного продукта. Учитывая результаты проведенного исследования, а также литературные данные [3, 4], сделали вывод о соответствии полученного соединения формуле $\text{Nd}(\text{Acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Спектры поглощения этилацетата, систем 2,2'-Dipy:ЭА, $\text{Nd}(\text{Acac})_3$:ЭА и $\text{Nd}(\text{Acac})_3$:2,2'-Dipy:ЭА были зарегистрированы на спектрофотометре «Spectord UV VIS» в интервале длин волн 250–350 нм в кварцевых кюветах относительно этилацетата и относительно раствора ацетилацетоната неодима в этилацетате. На основании спектров определены области поглощения веществ и их оптимальные концентрации в растворах. Ацетилацетонат неодима имеет интенсивную полосу поглощения в интервале длин волн 250–310 нм. Полоса поглощения 2,2'-дипиридила расположена в области меньше 300 нм, она имеет максимум ~ 280 нм. При введении в растворы 2,2'-дипиридила в этилацетате ацетилацетоната неодима полоса поглощения 2,2'-дипиридила исчезала, однако

появлялись новые полосы поглощения, их положение и интенсивности зависели от соотношения компонентов в растворе. Для исследования были приготовлены серии растворов веществ в этилацетате с различными соотношениями компонентов:

– *серия 1:* растворы с постоянной концентрацией ацетилацетоната неодима, равной $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л, и переменной концентрацией 2,2'-дипиридила, с соотношениями $\text{Nd}(\text{III}):2,2'\text{-Dipy}$, изменяющимися от 1:1 до 1:80;

– *серия 2:* растворы с постоянной концентрацией 2,2'-дипиридила, равной $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л, и переменной концентрацией ацетилацетоната неодима, с соотношениями $\text{Nd}(\text{III}):2,2'\text{-Dipy}$, изменяющимися от 1:1 до 20:1.

Исходя из спектров поглощения, очевидно различное поведение систем, соответствующих первой и второй сериям растворов, при изменении в них соотношения компонентов. При введении в растворы ацетилацетоната неодима в этилацетате 2,2'-дипиридила (серия 1) возникала полоса поглощения с максимумом в области 300 нм. С увеличением в растворе концентрации 2,2'-дипиридила оптическая плотность этой полосы поглощения увеличивалась (рис. 1). Проявив-

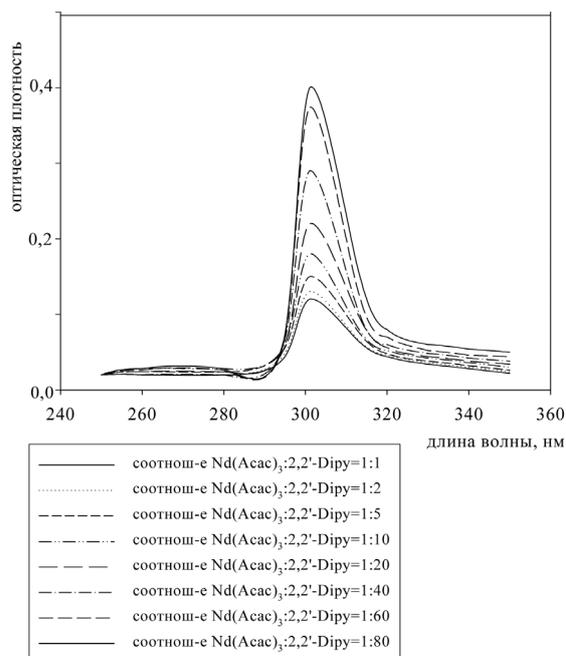


Рис. 1. Спектры поглощения системы $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ –2,2'-Dipy – ЭА с соотношениями $\text{Nd}(\text{Acac})_3$:2,2'-Dipy от 1:1 до 1:80 ($C_{\text{Nd}} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

шаяся после введения в растворы 2,2'-дипиридила в этилацетате ацетилацетоната неодима (серия 2) полоса поглощения в области спектра больше 300 нм, не изменяя своей интенсивности с увеличением концентрации ацетилацетоната неодима, смещалась в длинноволновую часть спектра. Область появления этой полосы и ее поведение указывают на образование в растворе комплекса с переносом заряда. Из-за интенсивного поглощения ацетилацетоната неодима спектры растворов данной серии были зарегистрированы относительно растворов ацетилацетоната неодима в этилацетате с его концентрацией, равной концентрации ацетилацетоната в исследуемом растворе.

Устойчивость комплексных соединений и соотношение Nd(III):2,2'-Dipy были оценены методом Бенеши-Гильдебранда по изменению оптической плотности при длине волны 301 нм в растворах серии 1. Согласно одноименному уравнению концентрация компонентов и оптическая плотность раствора в области поглощения комплексного соединения связаны соотношением

$$\frac{C_i \ell}{A} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{K \cdot \varepsilon C_L^n},$$

где K – константа устойчивости комплексного соединения; C_m – концентрация комплексообразователя, моль/л; C_L – концентрация лиганда, в данном случае – 2,2'-дипиридила, моль/л; ε – молярный коэффициент поглощения в полосе комплексного соединения, моль⁻¹·л·см⁻¹; A – оптическая плотность раствора в области поглощения комплексного соединения; n – коэффициент, характеризующий соотношение комплексообразователь:лиганд в комплексном соединении.

Для комплексных соединений состава 1:1 выполняется линейная зависимость $\frac{\tilde{N}_i \ell}{A} = f\left(\frac{1}{C_L}\right)$; для комплексов состава 1:2 – линейная зависимость $\frac{\tilde{N}_i \ell}{A} = f\left(\frac{1}{C_L^2}\right)$ [5]. Полученные нами зависимости

$$\text{Данные для построения зависимости } \frac{C_i \ell}{A} = f\left(\frac{1}{C_L}\right)$$

при различной концентрации 2,2'-дипиридила

Соотношение Nd(III):2,2'-Dipy	Оптическая плотность, \bar{A}	$\frac{1}{\tilde{N}_{2,2-Dipy}} \cdot 10^{-3}$, л/моль	$\frac{C_{Nd(III)} \cdot \ell}{A} \cdot 10^4$, моль·см/л
1:1	0,068	10,0	2,78
1:2	0,074	5,00	2,67
1:5	0,081	2,00	2,30
1:10	0,103	1,00	1,82
1:20	0,152	0,500	1,32
1:40	0,235	0,250	0,851
1:60	0,310	0,167	0,645
1:80	0,395	0,125	0,506

имеют по две области линейности при $n=1$. Данные одного из опытов приведены в таблице 1. Для рассмотренного примера они имеют коэффициенты корреляции, равные 0,9914 при соотношениях 2,2'-Dipy:Nd(III) < 10 и 0,9951 при больших соотношениях компонентов. Наблюдаемый ход зависимостей может быть связан с протеканием в системах структурных изменений, обусловленных дезагрегацией ацетилацетоната неодима под влиянием вводимого в раствор реагента. Учитывая величины оптических плотностей растворов (< 0,1) и небольшие значения ΔA при малых соотношениях компонентов, константы устойчивости комплексного соединения при различных температурах были оценены в соответствии с рекомендациями метода на основании линейного участка зависимости при больших соотношениях компонентов (рис. 2). С увеличением температуры устойчивость комплексных соединений уменьшалась (табл. 2). Полученные константы устойчивости по величине порядка совпадают с константами устойчивости комплексного соединения, образующегося в системе трифторацетат неодима – 2,2'-дипиридил – этилацетат [6].

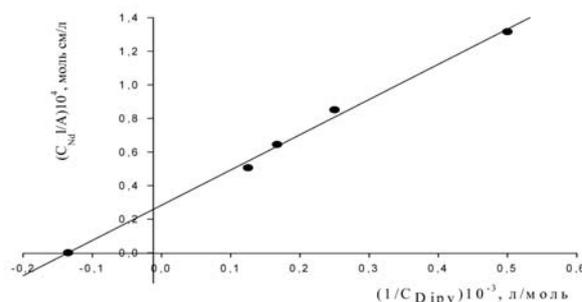


Рис. 2. Зависимость $\frac{C_i \ell}{A} = f\left(\frac{1}{C_L}\right)$ для отношений Nd(III):2,2'-Dipy, изменяющихся от 1:20 до 1:80

Таблица 1

Константы устойчивости и величины энергии Гиббса, энтальпии и энтропии процесса комплексообразования ацетилацетоната неодима ($S_T = 0,03$, $n = 3$, $P = 0,95$) и трифторацетата неодима [6] с 2,2'-дипиридилем

Параметр	Температура, К	Nd(Acac) ₃ :2,2'-Dipy	Nd(CF ₃ COO) ₃ :2,2'-Dipy
K·10 ⁻²	298	1,40	6,4
	303	1,11	6,2
	313	1,06	4,8
	323	0,66	4,1
ΔH, кДж/моль		-20,5	-15,2
ΔG _T , кДж/моль	298	-12,2	-16,0
	303	-11,8	-16,2
	313	-12,1	-16,0
	323	-11,2	-16,2
ΔS _T , Дж/моль·К	298	-28	2,68
	303	-29	3,33
	313	-27	2,55
	323	-29	3,09

С учетом рекомендации метода Бента-Френча о небольшом избытке реагента [7], оптические плотности при соотношении компонентов в растворе до 10 (табл. 1) были обработаны в соответствии с указанным методом. Зависимость $(-lgA) = (-lgC_1)$ характеризуется уравнением $y = 0,500 + 0,169x$, $r = 0,9618$. Величина константы устойчивости комплексного соединения составила $(3,2 \pm 0,4) \cdot 10^3$. Маленькая величина коэффициента при переменной x , соответствующая соотношению комплексообразователь:лиганд, на наш взгляд, подтверждает высказанное предположение о преобладании в системе дезагрегационных процессов на первом этапе введения в раствор малых количеств реагента.

Используя значения констант устойчивости комплексного соединения при различных температурах, приближенно считая, что в выбранном температурном интервале тепловой эффект остается постоянным, оценены величины ΔG_T , ΔH , ΔS_T процесса комплексообразования. Величина изменения энергии Гиббса была рассчитана по уравнению $\Delta G_T = -RT \ln K$, изменение энтальпии определено графическим способом из тангенса угла наклона линейной зависимости

$$\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right), \text{ величина изменения энтропии оцене-}$$

на по уравнению $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$ [8]. Полученные

результаты представлены в таблице 2. Изменения энергии Гиббса в процессах комплексообразования трифторацетата и ацетилацетоната неодима с 2,2'-дипиридилем имеют сопоставимые величины. Комплексные соединения, образующиеся в системе Nd(Acac)₃ – 2,2'-Dipy – ЭА, имеют энтальпийную природу. Более высокая устойчивость аналогичных комплексов в системе Nd(CF₃COO)₃ – 2,2'-Dipy – ЭА обусловлена увеличением влияния энтропийной составляющей при их образовании. Данное обстоятельство, вероятно, связано с характером изменений в координационной сфере неодима (III) при взаимодействии с 2,2'-дипиридилем с учетом особенностей образования устойчивых шестичленных хелатных ацетилацетонатных циклов.

Таким образом, в работе представлены результаты спектрофотометрического исследования взаимодействия ацетилацетоната неодима с 2,2'-дипиридилем в среде этилацетата, оценены величины констант устойчивости комплексного соединения при различных температурах, рассчитаны изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования.

Библиографический список

1. Серебренников, В.В. Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды) / В.В. Серебренников. – Томск, 1959.
2. Карасев, В.Е. Лантанидсодержащие полимеры / В.Е. Карасев, Н.В. Петровичева. – Владивосток, 2005.
3. Рябченко, О.Б. Эмпирический и квантово-механический подходы в исследовании ИК-спектров конденсированных систем трис-ацетилацетонатов p- и d- элементов : автореф. дис. ... канд. физ.-матем. наук / О.Б. Рябченко. – Владивосток, 2006.
4. Жаркова, Н.Я. Синтез и исследование ацетилацетоната циркония и РЗЭ для их использования при получении

- оксидных покрытий : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н.Я. Жаркова. – М., 1997.
5. Свердлова, О.В. Электронные спектры в органической химии / О.В. Свердлова. – Л., 1985.
6. Смагин, В.П. Исследование комплексообразования редкоземельных элементов с 2,2'-дипиридилем / В.П. Смагин, Е.В. Юдина // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50. – №2.
7. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л., 1986.
8. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М., 1999.