

УДК 661.865.4

*T.G. Vovk, E.S. Kozlova, V.P. Smagin***Комплексообразование лантаноидов (III)
в сложных органических растворителях***T.G. Vovk, E.S. Kozlova, V.P. Smagin***Complexing of Lanthanide (III)
in Complex Organic Solvents**

Спектрофотометрическими методами исследовано влияние состава сложных органических растворителей на комплексообразование лантаноидов (III) с 2,2'-дипиридилем (2,2'-Dipy). Выявлены особенности в электронных спектрах растворов, определены соотношения Ln(III):2,2'-Dipy и константы устойчивости комплексных соединений.

Ключевые слова: органические растворители, комплексообразование, комплексные соединения, лантаноиды, константы устойчивости.

Spectrophotometrical methods investigated the effect of complex organic solvents on the complexing of lanthanide (III) with 2,2'-dipyridyl (2,2'-Dipy). This work revealed features in electronic spectra of solutions and defined Ln (III):2,2'-Dipy and stability constants of complex compound correlation.

Key words: organic solvents, complex, complexes lanthanides, the stability constants.

Оптические полимеры и материалы на их основе являются современными функциональными материалами. В большинстве случаев они представляют собой сложные многокомпонентные композиции. Используя различные способы модифицирования, в полимерах создают центры, ответственные за возникновение тех или иных функциональных характеристик. В качестве центров функциональности могут выступать комплексные соединения с необычными спектральными, люминесцентными, магнитными и другими свойствами. Например, к таким комплексам относят дипиридиловые комплексные соединения лантаноидов. Генераторами их необычной функциональности являются комплексообразователи, а качество функциональности во многом определяется лигандами и структурой комплексных соединений. Для более полного проявления свойств необходимы соответствующая среда, оптимальная концентрация комплексов и т.д. Предварительную информацию о материалах можно получить в процессе исследования жидких растворов до их перевода в твердое состояние. Исходные растворы могут быть приготовлены сочетанием веществ, имеющих различные физические свойства, например, смешением сольватоактивных и сольватоинертных органических растворителей, основной из которых по физическим характеристикам близок к малополярным оптическим мономерам. Целью данной работы стало исследование влияния состава реакционной среды на комплексообразование лантаноидов (III)

с 2,2'-дипиридилем, состав и спектральные свойства комплексных соединений.

Реакционную среду готовили сочетанием органических веществ, смешивая их по принципу: «неполярное – полярное», «малополярное – малополярное», «малополярное – полярное» и «полярное – полярное». В качестве основного компонента среды использованы неполярный четыреххлористый углерод (CCl₄), малополярные трихлорметан (CHCl₃), бутилацетат (БА) и этилацетат (ЭА), полярный ацетонитрил (АН). Вторым и третьим компонентами среды являлись полярные бутанол-1 (БС), диметилформамид (ДМФА), формамид (ФА) и неполярный трихлорметан (CHCl₃). В растворы вводили трифтор- и трихлорацетаты лантаноидов. Соли синтезировали взаимодействием соответствующих оксидов с галогенуксусными кислотами. Для исследования были приготовлены серии растворов с различным молярным соотношением Ln(III):2,2'-Dipy в растворителях различного состава. Молярное соотношение Ln(III):2,2'-Dipy в растворах одной серии изменяли от 1:10 до 120:1 при неизменной концентрации 2,2'-Dipy. Молярное соотношение Ln(III):ДМФА (ФА, БС, CHCl₃) в пределах одной серии поддерживали постоянным. Для различных серий растворов его изменяли от 1:1 до 1:30. Спектры поглощения растворов в интервале длин волн 250–350 нм зарегистрированы на спектрофотометре Specord UV VIS, оптические плотности при длинах волн в области полосы поглощения ком-

плексных соединений измерены на спектрофотометре СФ-26. Молярное соотношение Ln(III):2,2'-Dipy в комплексных соединениях установлено методом изомолярных серий. Константы устойчивости, характеризующие взаимодействие лантаноидов с 2,2'-Dipy, определены расчетным методом из уравнения Бенеша-Гильдебранда и графически по пересечению зависимостей $\frac{C_{2,2'-Dipy} \ell}{A_{309}} = f\left(\frac{1}{C_{Ln(III)}}\right)$ с осью

абсцисс, аналогично [1, с. 215]. Результаты исследования комплексообразования в индивидуальных растворителях различной полярности представлены в работе [2, с. 69].

Комплексообразование в системах Ln(CF₃COO)₃ – 2,2'-Dipy – ЭА (БА) и Ln(CCl₃COO)₃ – 2,2'-Dipy – ЭА (БА), приготовленных на основе индивидуальных органических растворителей, зарегистрировано по изменениям в электронных спектрах растворов в области 250–320 нм при изменении молярного соотношения Ln(III):2,2'-Dipy [3, с. 9].

В электронных спектрах систем Ln(CF₃COO)₃ – 2,2'-Dipy – ДМФА(ФА) – ЭА (БА, СНCl₃, ССl₄) и Ln(CCl₃COO)₃ – 2,2'-Dipy – ДМФА – БС – СНCl₃ (ССl₄), приготовленных на основе бинарных и более сложных растворителей состава (ДМФА – ЭА), (ДМФА(ФА) – БА) и (ДМФА – БС – СНCl₃ (ССl₄)), было отмечено уменьшение относительной интенсивности спектральных полос в области поглощения комплексных соединений (> 300 нм) при увеличении в растворах концентрации полярного компонента растворителя (рис. 1). Изменения в спектрах указывают на преобразования комплексных частиц в растворах, которые связаны с пересольватацией веществ и с изменениями в координационной сфере комплексообразователя, вплоть до частичной диссоциации комплекса при больших концентрациях полярного компонента растворителя. При молярных соотношениях Ln(III):ДМФА(ФА) больше 1:30 сигнал в указанной спектральной области зарегистрировать не удавалось. Экстраполяция зависимостей $A_{309} = f(C_{ДМФА(ФА)} / C_{Ln(III)})$, построенных для одина-

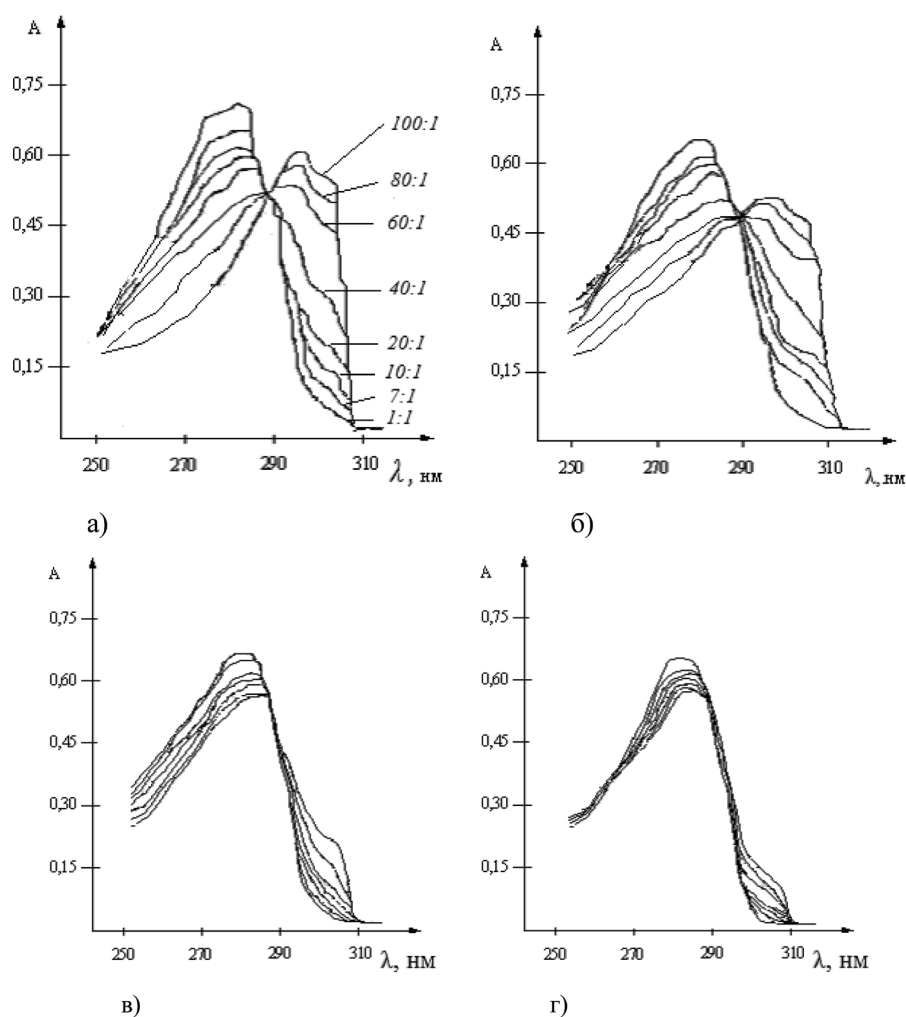


Рис. 1. Спектры поглощения растворов системы Eu(CF₃COO)₃ – 2,2'-Dipy – ФА - БА, C_{2,2'-Dipy} = 5,00·10⁻⁵ моль/л, молярное соотношение Eu(III):2,2'-Dipy, изменяется от 1:1 до 160:1, молярное соотношение Eu(III):ФА равно: а) 1:1; б) 1:5; в) 1:20; г) 1:30

ковых молярных соотношений Ln(III):2,2'-Dipy, показала практически полное исчезновение полосы поглощения в области > 300 нм при молярных соотношениях ДМФА(ФА):Ln(III) больше 40:1.

В спектрах систем Ln(CF₃COO)₃ – 2,2'-Dipy – ДМФА – АН, образованных на основе двух сольватоактивных веществ ДМФА и АН, содержащих Ln(III) и 2,2'-Dipy в одинаковых молярных соотношениях, при изменении молярного соотношения ДМФА:АН интенсивности полос поглощения 2,2'-Dipy и комплексного соединения изменялись незначительно. Результат экстраполяции зависимостей $A_{309} = f(C_{\text{ДМФА}}/C_{\text{Ln(III)}})$ показал, что полоса поглощения комплексного соединения в бинарном растворителе ДМФА – АН исчезнет только при более чем 100-кратном превышении молярной концентрации ДМФА. Наиболее вероятным препятствием преобразования исходного дипиридилового комплекса в данных системах является усиление конкуренции двух сольватоактивных компонентов растворителя за комплексообразователь. Аналогичный эффект наблюдался в растворителях более сложного состава, приготовленных на основе четыреххлористого углерода и трихлорметана.

При увеличении в составе сложного растворителя доли полярного компонента (ДМФА, ФА) увеличивалась неоднородность систем. Максимум на изомолярных диаграммах смещался от положения, соответствующего эквимольному соотношению Ln(III):2,2'-Dipy, характерному для систем на основе индивидуальных малополярных растворителей, к положению 1:2, характерному для систем, приготовленных на основе полярных растворителей (рис. 2^а).

Введение в системы Ln(CF₃COO)₃(Ln(CCl₃COO)₃) – 2,2'-Dipy – ЭА сольватоинертного трихлорметана не проявлялось в рассматриваемой области спектров, не отражалось на величине оптических плотностей

растворов, не оказывало влияния на первоначальный вид изомолярных диаграмм и не сказывалось на соотношении Ln(III):2,2'-Dipy в комплексных соединениях (рис. 2^б).

Константы устойчивости комплексных соедине-

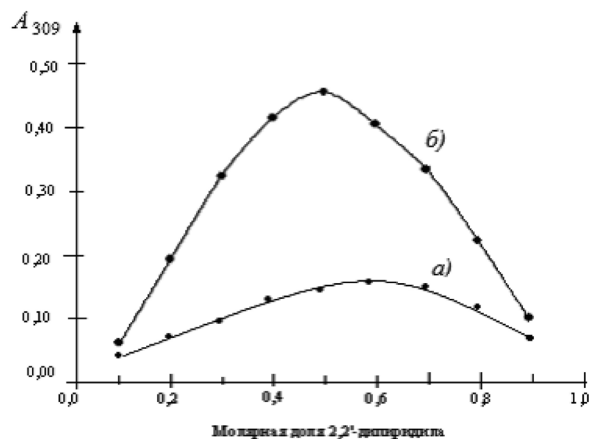


Рис. 2. Изомолярная диаграмма:
а) система Nd(CF₃COO)₃ – 2,2'-Dipy – ДМФА – ЭА, молярное соотношение Nd(III):ДМФА = 1:10, 309 нм;
б) система Nd(CF₃COO)₃ – 2,2'-Dipy – CHCl₃ – ЭА, молярное соотношение Nd(III):CHCl₃ = 1:15, 309 нм

ний Ln(III) с 2,2'-Dipy определены методом Бенеши-Гильдебранда по величинам оптических плотностей растворов, измеренных в области максимума полосы поглощения комплексных соединений. Для проведения измерений были приготовлены растворы с постоянными молярными соотношениями Ln(III):ДМФА(ФА), равными 1:0; 1:5; 1:10 и 1:20 в различных сериях, и молярными соотношениями Ln(III):2,2'-Dipy, изменяющимися в пределах каждой серии от 1:1 до 120:1. Константы устойчивости комплексов приведены в таблицах 1–4.

Таблица 1

Константы устойчивости комплексных соединений неодима (III) с 2,2'-дипиридилом в этилацетате в присутствии диметилформамида, 298 К

№ п/п	Молярные соотношения компонентов в сериях растворов	Уравнения зависимости* $\frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{A_{309}} = f\left(\frac{1}{C_{Nd(III)}}\right)$	Коэффициент линейности, r	K · 10 ⁻³
1	Nd(III):ДМФА(1:0)	$y = 0,639 + 1,05x$	0,997	(0,61±0,03)
2	Nd(III):ДМФА(1:5)	$y = 0,749 + 0,983x$	0,991	(0,76±0,04)
3	Nd(III):ДМФА(1:10)	$y = 1,18 + 0,813x$	0,993	(1,50±0,07)
4	Nd(III):ДМФА(1:20)	$y = 1,94 + 1,25x$	0,989	(1,50±0,07)

Примечание. * $x = \frac{1}{C_{Nd(III)}}$; $y = \frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{A_{309}}$.

Таблица 2

Константы устойчивости комплексных соединений неодима (III) с 2,2'-дипиридилем в этилацетате в присутствии формамида, 298 К

№ п/п	Молярные соотношения компонентов в сериях растворов	Уравнения зависимости*	Коэффициент линейности, г	K·10 ⁻³
		$\frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{A_{309}} = f\left(\frac{1}{C_{Nd(III)}}\right)$		
1	Nd(III):ФА(1:0)	$y = 0,639 + 0,105x$	0,997	(0,61±0,03)
2	Nd(III):ФА(1:5)	$y = 1,74 + 1,12x$	0,970	(1,60±0,08)
3	Nd(III):ФА(1:15)	$y = 2,48 + 0,935x$	0,974	(2,60±0,12)
4	Nd(III):ФА(1:30)	$y = 2,81 + 1,10x$	0,985	(2,60±0,12)

Примечание. * $x = \frac{1}{C_{Nd(III)}}$; $y = \frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{A_{309}}$.

Таблица 3

Константы устойчивости комплексных соединений европия (III) с 2,2'-дипиридилем в бутилацетате в присутствии формамида, 298 К

№ п/п	Молярные соотношения компонентов в сериях растворов	Уравнения зависимости*	Коэффициент линейности, г	K·10 ⁻³
		$\frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{A_{309}} = f\left(\frac{1}{C_{Eu(III)}}\right)$		
1	Eu(III) : ФА(1:0)	$y = 0,498 + 0,086x$	0,992	(0,58±0,03)
2	Eu(III) : ФА(1:1)	$y = 0,106 + 0,053x$	0,992	(2,00±0,10)
3	Eu(III) : ФА(1:5)	$y = 0,105 + 0,059x$	0,998	(1,80±0,08)
4	Eu(III) : ФА(1:20)	$y = 0,165 + 0,081x$	0,970	(2,00±0,10)
5	Eu(III) : ФА(1:30)	$y = 0,265 + 0,088x$	0,970	(3,00±0,14)

Примечание. * $x = \frac{1}{C_{Eu(III)}}$; $y = \frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{A_{309}}$.

Таблица 4

Константы устойчивости комплексных соединений неодима (III) с 2,2'-дипиридилем в присутствии трихлорметана

№ п/п	Молярные соотношения компонентов в сериях растворов	Уравнения зависимости*	Коэффициент линейности, г	K·10 ⁻³
		$\frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{A_{309}} = f\left(\frac{1}{C_{Nd(III)}}\right)$		
1	Nd(III):CHCl ₃ (1:0)	$y = 0,659 + 1,05x$	0,992	(0,61±0,03)
2	Nd(III):CHCl ₃ (1:5)	$y = 0,662 + 0,843x$	0,999	(0,78±0,04)
3	Nd(III):CHCl ₃ (1:15)	$y = 0,672 + 0,767x$	0,999	(0,88±0,04)

Примечание. * $x = \frac{1}{C_{Nd(III)}}$; $y = \frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{A_{309}}$.

В результате исследования показано следующее: при использовании в качестве реакционной среды сложных растворителей, приготовленных из малополярных веществ (БА, ЭА, CHCl₃), введением в сложные эфиры трихлорметана значительных изменений в составе и устойчивости комплексных соединений лантаноидов (III) с 2,2'-Dipy не зарегистрировано; при использовании в качестве реакционной среды

смесей веществ, характеризующихся различной сольватирующей активностью, например, при введении в малополярные растворители сольвоактивных диметилформамида и формамида, зарегистрировано увеличение неоднородности систем, связанное с преобразованием исходных комплексных соединений (1:1), которое в полной мере проявлялось при молярных соотношениях Ln(III):ДМФА(ФА) больше

1:30 и обуславливало некоторое увеличение констант устойчивости комплексов; в бинарных растворителях, приготовленных из двух полярных веществ (ДМФА, АН) введением ДМФА в ацетонитрил, отмечалось меньшее влияние на процесс взаимодействия лантаноидов (III) с 2,2'-Dipy со стороны растворителей, что,

вероятно, обусловлено усилением их конкуренции; при усложнении состава растворителей сочетанием трех веществ, например, БС – ДМФА – CCl_4 ($CHCl_3$), описанные эффекты влияния полярного компонента смесей на взаимодействие лантаноида (III) с 2,2'-Dipy воспроизводились.

Библиографический список

1. Смагин В.П., Юдина Е.В. Исследование комплексообразования редкоземельных элементов с 2,2'-дипиридилем // Журнал неорганической химии. – 2005. – №2 (50).
2. Смагин В.П., Корягина Н.С., Крившенко Г.А., Варнавская О.А. Комплексообразование неодима (III) с 2,2'-дипиридилем в растворителях различной полярности // Журнал физической химии. – 2009. – №1 (83).
3. Варнавская О.А. Физико-химические характеристики комплексообразования неодима (III) и европия (III) с 2,2'-дипиридилем в органических средах различной полярности : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2010.