

УДК 66.014

*Е.В. Зыбина, Д.В. Ташкинова, В.П. Смагин***Комплексообразование европия (III) в растворах на основе тетрахлорметана и трихлорметана***E.V. Zybina, D.V. Tashkinova, V.P. Smagin***Complex Formation of Europium (III) in Solutions Based on Carbon Tetrachloride and Trichloromethane**

Спектрофотометрическими методами изучено влияние органических растворителей, приготовленных на основе тетрахлорметана и трихлорметана, вида аниона и температуры на взаимодействие европия (III) с 2,2'-дипиридилем (2,2'-Dipy). Выявлены особенности в электронных спектрах веществ, определены соотношения Ln(III):2,2'-Dipy и константы устойчивости комплексных соединений в растворах, рассчитаны изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования.

**Ключевые слова:** неполярные органические растворители, бинарные растворители, соединения лантаноидов, комплексообразование, константы устойчивости.

Соединения лантаноидов применяют в синтезе различных функциональных материалов с необычными оптическими, спектрально-люминесцентными, магнитными свойствами. К таким материалам относятся оптически прозрачные металлсодержащие полимеры [1; 2]. Генераторами их функциональности являются ионы металлов. Лиганды определяют качество функциональности. Важную роль в ее формировании играет среда. Изменяя состав и свойства среды в целом или локально в области влияния ионов металла, в полимерной матрице создают условия, которые приводят к изменению растворимости, состава, устойчивости и свойств, образующихся в растворах комплексных соединений, а также обеспечивают гомогенную совместимость веществ. Для эффективного управления свойствами материалов необходимо изучать процессы, протекающие в растворах. Предварительные исследования могут быть осуществлены в растворителях, близких по своим физическим характеристикам к характеристикам оптических мономеров, которые являются малополярными органическими веществами.

В данной работе представлены результаты исследования комплексообразования европия (III) с 2,2'-Dipy в растворителях, приготовленных сочетанием тетрахлорметана (CCl<sub>4</sub>), трихлорметана (CHCl<sub>3</sub>), бутанола-1 (БС) и диметилформамида (ДМФА). Во всех составах

The effect of organic solvents based on carbon tetrachloride and trichloromethane, the type of anion and temperature on the interaction of europium (III) with 2,2'-dipyridyl (2,2'-Dipy) is studied by spectrophotometric methods. Features of electronic spectra of compounds are detected, the ratio of Eu (III):2,2'-Dipy and stability constants of complex compounds are identified, changes in Gibbs energy, enthalpy and entropy in the process of the formation of complexes are calculated.

**Key words:** non-polar organic solvents, binary solvent, lanthanide compounds, complex formation, stability constants.

в качестве основного компонента растворителя использованы неполярный CCl<sub>4</sub> и малополярный CHCl<sub>3</sub>. Минимальные концентрационные соотношения БС с CCl<sub>4</sub> и CHCl<sub>3</sub> в бинарных растворителях, обеспечивающие гомогенную совместимость компонентов систем, были определены экспериментально. Доля БС в бинарных растворителях составляла (2–4) об. %. Она увеличивалась с уменьшением полярности основного компонента растворителя и зависела от вида вводимого соединения европия. При одинаковой объемной доле БС в бинарных растворителях (БС – CCl<sub>4</sub>) и (БС – CHCl<sub>3</sub>) его молярная доля соответственно уменьшается. Молярные соотношения ДМФА:Eu(III) в растворах изменяли до 20:1.

Для введения европия (III) во все растворы использованы трифторацетаты и трихлорацетаты европия. Галогенацетаты синтезированы взаимодействием оксида европия с соответствующей кислотой в водном растворе. Кристаллические соли выделены из раствора и идентифицированы химическим, ИК-спектроскопическим и термогравиметрическим методами. Синтезированные соединения соответствуют составу Eu(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O и Eu(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Комплексообразование европия (III) с 2,2'-2,2'-Dipy зарегистрировано по изменению поглощения электромагнитного излучения 2,2'-Dipy в ближней УФ области спектра. Соотношение Eu(III):2,2'-Dipy

в комплексных соединениях определено методом изомольных серий, константы устойчивости – методом Бенеша-Гильдебранда. Для исследования приготовлены растворы 2,2'-Dipy ( $5,00 \times 10^{-5}$  моль/л), галогенацетатов европия ( $0,030$  моль/л), серии растворов с постоянной концентрацией 2,2'-Dipy, равной  $5,00 \times 10^{-5}$  моль/л, и переменной концентрацией соответствующего галогенацетата европия с соотношением  $\text{Eu(III)}:2,2'\text{-Dipy}$ , изменяющимся от 1:1 до 140:1, а также изомольные серии растворов с начальными концентрациями веществ в отдельных сериях, равными  $1,00 \times 10^{-4}$  и  $5,00 \times 10^{-4}$  моль/л, с постоянной их общей концентрацией и изменяющимся молярным соотношением  $\text{Eu(III)}:2,2'\text{-Dipy}$  от 10:1 до 1:10. Спектры поглощения растворов в диапазоне 220–350 нм зарегистрированы на спектрофотометре «Specord UV VIS» относительно соответствующего растворителя, оптические плотности растворов при длинах волн в области полосы поглощения комплексного соединения при температурах в диапазоне 269–313 К измерены на спектрофотометре СФ-46. Калибровка спектрофотометра проведена по методике [3, с. 237].

#### Результаты и их обсуждение

В электронных спектрах растворов галогенацетатов европия зарегистрированы полосы поглощения с максимумами, расположенными в области 260, 245 и 230 нм соответственно, в смесях (БС –  $\text{CCl}_4$ ), (БС –  $\text{CHCl}_3$ ) и в БС. На ниспадающей ветви полосы поглощения солей в БС наблюдалось плато в области 245 нм (рис. 1), на ниспадающей ветви полосы поглощения в смеси (БС –  $\text{CHCl}_3$ ) – перегиб в области 260 нм (рис. 2). Интенсивности полос поглощения увеличивались при повышении в растворах концентрации солей. Исходя из интенсивностей (молярные коэффициенты поглощения в максимумах полос соответственно  $< 100 \text{ моль}^{-1} \times \text{л} \times \text{см}^{-1}$ ,  $< 300 \text{ моль}^{-1} \times \text{л} \times \text{см}^{-1}$  и  $> 10^3 \text{ моль}^{-1} \times \text{л} \times \text{см}^{-1}$ ) и положения полос поглощения в спектрах, они отнесены к электронным переходам  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$  типа. Их появление связано с карбоксильной группой анионов солей  $\text{Eu(III)}$ .

Спектры поглощения растворов 2,2'-Dipy во всех исследованных растворителях типичны. В каждом из них зарегистрирована полоса поглощения 2,2'-Dipy интенсивностью  $\sim 1,4 \times 10^4 \text{ моль}^{-1} \times \text{л} \times \text{см}^{-1}$  с максимумом, расположенным в интервале длин волн 280–285 нм. Максимум этой полосы поглощения претерпевал незначительное bathochromное смещение в ряду растворителей (БС –  $\text{CCl}_4$ ), (БС –  $\text{CHCl}_3$ ), БС, ДМФА при одинаковых концентрациях БС в бинарных растворителях в пределах 4 об. %.

После введения галогенацетатов европия (III) в растворы 2,2'-Dipy в спектрах растворов в диапазоне 290–320 нм наблюдалась полоса, отнесенная к поглощению 2,2'-Dipy, связанного в комплексное соединение. При увеличении молярного соотношения  $\text{Eu(III)}:2,2'\text{-Dipy}$  интенсивность этой полосы

увеличивалась, а интенсивность исходной полосы поглощения 2,2'-Dipy уменьшалась (рис. 1 и 2). В спектрах наблюдалось по две изобестические точки, указывающие на то, что в системах присутствует, по крайней мере, по три вида поглощающих частиц. Длины волн, соответствующие перегибам спектральных кривых в области 305–310 нм, выбраны в качестве аналитических для регистрации оптических плотностей и расчета с их использованием молярных соотношений, констант устойчивости и т.д. Введение в системы на основе бинарных растворителей ДМФА приводило к уменьшению выхода комплексных соединений данного вида, что проявлялось увеличением соотношения интенсивностей исходной спектральной полосы 2,2'-Dipy (280 нм) и полосы комплекса ( $> 300$  нм), как представлено на рисунках 1 и 2.

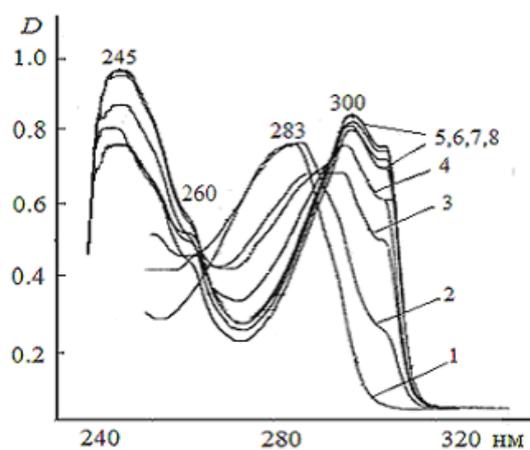


Рис. 1. Спектры поглощения системы  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 2,2'\text{-Dipy} - \text{БС}$  (2 об. %) –  $\text{CHCl}_3$  при различных молярных соотношениях  $\text{Eu(III)}:2,2'\text{-Dipy}$ : 1 – 1:1, 2 – 5:1, 3 – 10:1, 4 – 20:1, 5 – 40:1, 6 – 60:1, 7 – 80:1, 8 – 100:1

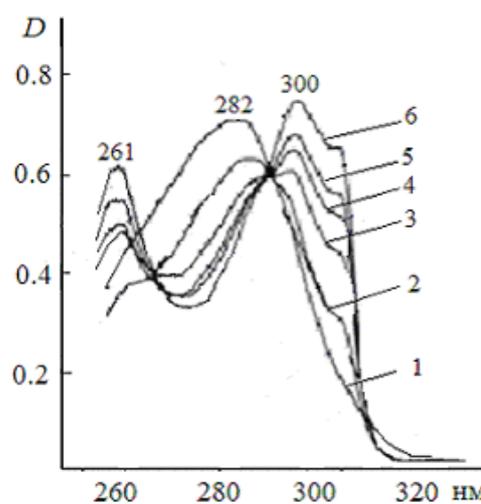


Рис. 2. Спектры поглощения системы  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 2,2'\text{-Dipy} - \text{БС}$  (4 об. %) –  $\text{CCl}_4$  при различных молярных соотношениях  $\text{Eu(III)}:2,2'\text{-Dipy}$ : 1 – 10:1, 2 – 20:1, 3 – 40:1, 4 – 60:1, 5 – 80:1, 6 – 100:1

Исследование систем методом насыщения оптических плотностей показало, что ход зависимостей

$$D_{\lambda} = f\left(\frac{C_{Eu(III)}}{C_{2,2'-Dipy}}\right)$$

и положение на них точки излома

зависят от вида растворителя, температуры растворов и вида соли европия. В бинарном растворителе (БС –  $CCl_4$ ) средние значения абсцисс, соответствующие точкам излома на зависимостях (рис. 3), равны 35 (рис. 3б) и 10 (рис. 3в) соответственно растворению  $Eu(CF_3COO)_3 \cdot 3H_2O$  и  $Eu(CCl_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ . В растворителе (БС –  $CHCl_3$ ) они соответственно равны 18 и 4. При увеличении в растворах доли БС для систем, содержащих трифторацетат европия, различия на зависимостях постепенно нивелировались, зависимости линеаризовались (рис. 3а-в). При уменьшении темпе-

ратуры до 269 К на зависимостях, построенных для систем, содержащих трихлорацетат европия, проявлялись признаки ступенчатого комплексообразования. Наблюдаемые особенности соотносятся с изменением устойчивости комплексных соединений в растворах.

Исследование систем методом изомолярных серий, проведенное при различных температурах растворов, при регистрации оптической плотности при длинах волн в области полосы поглощения комплексного соединения (307–310 нм) показало, что в растворах преимущественно образуются комплексные соединения с соотношением  $Eu(III):2,2'-Dipy$ , равным 1:1. Это заключение подтверждает вид зависимостей на изомолярных диаграммах. Максимум на зависимостях соответствует эквимольному соотношению  $Eu(III):2,2'-Dipy$ .

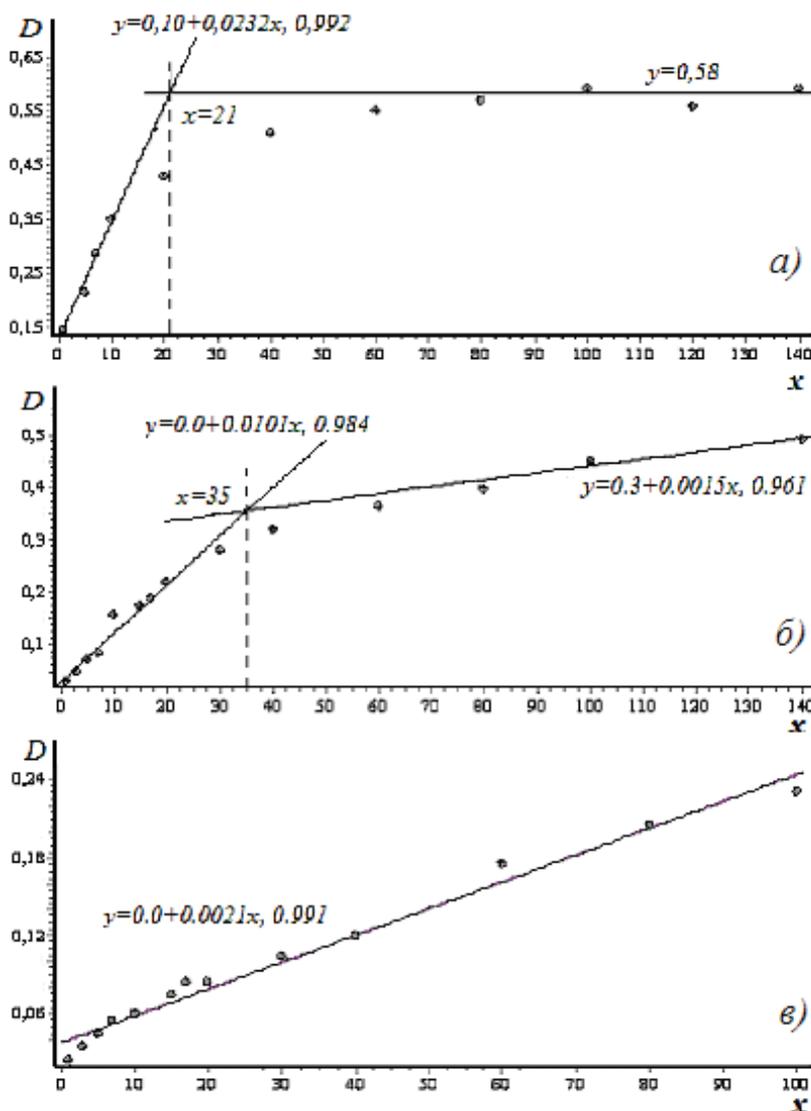


Рис. 3. Зависимости оптической плотности растворов (308 нм) от молярного соотношения  $Eu(III):2,2'-Dipy$  ( $x$ ) для систем: а –  $Eu(CF_3COO)_3 \cdot 3H_2O - 2,2'-Dipy - BC$  (2,0 об. %) –  $CHCl_3$ , б –  $Eu(CF_3COO)_3 \cdot 3H_2O - 2,2'-Dipy - BC$  (4,0 об. %) –  $CCl_4$ , в –  $Eu(CCl_3COO)_3 \cdot 3H_2O - 2,2'-Dipy - BC$

Константы устойчивости комплексных соединений европия (III) с 2,2'-Dipy рассчитаны из уравнений зависимостей  $\frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{\bar{D}_\lambda} = f\left(\frac{1}{C_{Eu(III)}}\right)$ , где  $C_{2,2'-Dipy}$  и  $C_{Eu(III)}$  – молярные концентрации 2,2'-Dipy и Eu(III) соответственно, моль/л;  $\ell$  – толщина кюветы, см, и определены графически по пересечению зависимостей с осью абсцисс, например, таблица 1 и рисунок 4. Линейность данных зависимостей дополнительно подтверждает преимущественное образование в растворах комплексных соединений состава 1:1. Значения констант устойчивости комплексных соединений при различных температурах для систем, содержащих  $Eu(CCl_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ , приведены в таблице 2. В системах, содержащих  $Eu(CF_3COO)_3 \cdot 3H_2O$ , при 293 К константы равны  $(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^3$ ,  $(6,0 \pm 0,3) \cdot 10^2$  и  $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^2$  соответ-

ственно для систем  $Eu(CF_3COO)_3 \cdot 3H_2O - 2,2'-Dipy - BC(2,0 \text{ об. } \%) - CHCl_3$ ,  $Eu(CF_3COO)_3 \cdot 3H_2O - 2,2'-Dipy - BC(4,0 \text{ об. } \%) - CCl_4$  и  $Eu(CF_3COO)_3 \cdot 3H_2O - 2,2'-Dipy - BC$ . Следует отметить, что комплексные соединения характеризуются небольшой устойчивостью. Она возрастает в системах с трихлорацетатом европия. Для этих систем наблюдается незначительное увеличение констант при повышении температуры. Однозначной зависимости от температуры в системах, содержащих  $Eu(CF_3COO)_3 \cdot 3H_2O$ , не выявлено. Это связано с ограниченным температурным интервалом на фоне меньшей устойчивости комплексов. Увеличение констант в ряду  $BC < (BC - CCl_4) < (BC - CHCl_3)$  соответствует уменьшению в растворах молярной доли бутанола-1. Данную зависимость подтверждают результаты, полученные для систем  $Eu(CF_3COO)_3 \cdot 3H_2O - 2,2'-Dipy - BC - CCl_4$  с различным содержанием бутанола-1.

Таблица 1

Данные для построения зависимостей  $D_\lambda = f\left(\frac{C_{Eu(III)}}{C_{2,2'-Dipy}}\right)$  и  $\frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{\bar{D}_\lambda} = f\left(\frac{1}{C_{Eu(III)}}\right)$  для системы

$Eu(CF_3COO)_3 \cdot 3H_2O - 2,2'-Dipy - BC(2,0 \text{ об. } \%) - CHCl_3$ ,  $C_{2,2'-Dipy} = 5,00 \times 10^{-5}$  моль/л = const., 269 К<sup>\*,\*\*</sup>

Молярное соотношение Eu(III): 2,2'-Dipy	Концентрация европия, $C_{Eu(III)}$ , моль/л	$\frac{1}{C_{Eu(III)}} \cdot 10^{-2}$ , л/моль	$\bar{D}_{307}$	$\frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{\bar{D}_{307}} \cdot 10^4$ , моль×см/л	$\bar{D}_{308}$	$\frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{\bar{D}_{308}} \cdot 10^4$ , моль×см/л
1:1	$5,00 \cdot 10^{-5}$	200,0	0,170	2,94	0,145	3,45
5:1	$2,50 \cdot 10^{-4}$	40,00	0,235	2,13	0,215	2,32
7:1	$3,50 \cdot 10^{-4}$	28,57	0,305	1,64	0,285	1,75
10:1	$5,00 \cdot 10^{-4}$	20,00	0,370	1,35	0,350	1,43
20:1	$1,00 \cdot 10^{-3}$	10,0	0,440	1,14	0,430	1,16
40:1	$2,00 \cdot 10^{-3}$	5,00	0,520	0,96	0,510	0,98
60:1	$3,00 \cdot 10^{-3}$	3,33	0,580	0,86	0,550	0,91
80:1	$4,00 \cdot 10^{-3}$	2,50	0,600	0,83	0,570	0,88
100:1	$5,00 \cdot 10^{-3}$	2,00	0,620	0,81	0,590	0,85
120:1	$6,00 \cdot 10^{-3}$	1,67	0,600	0,83	0,560	0,89
140:1	$7,00 \cdot 10^{-3}$	1,43	0,610	0,82	0,590	0,85
Константа устойчивости, К	$\frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{\bar{D}_\lambda} = f\left(\frac{1}{C_{Eu(III)}}\right)$		y=0,995 + 0,011x, 0,905 y=0,762 + 0,033x, 0,996 2,31·10 <sup>3</sup>		y=1,032 + 0,013x, 0,928 y=0,788 + 0,036x, 0,995 2,19·10 <sup>3</sup>	
Среднее значение константы устойчивости, К			2,25·10 <sup>3</sup>			

\* вид шрифта данных таблицы соответствует виду шрифта уравнений и констант;

\*\* в уравнениях не приведены показатели степеней.

Для систем, содержащих трихлорацетат европия, рассчитаны величины изменений энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования. Изменения  $\Delta G$  вычислены по уравнению  $\Delta G_T = -RT \ln K_T$ . Изменения  $\Delta H$  определены графически из тангенсов углов наклона линейных зависимостей

$\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$  исходя из предположения, что в выбранном температурном интервале  $\Delta H$  не зависит от температуры. Изменения  $\Delta S$  рассчитаны по уравнению Гиббса  $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$  [4, с. 121]. Результаты

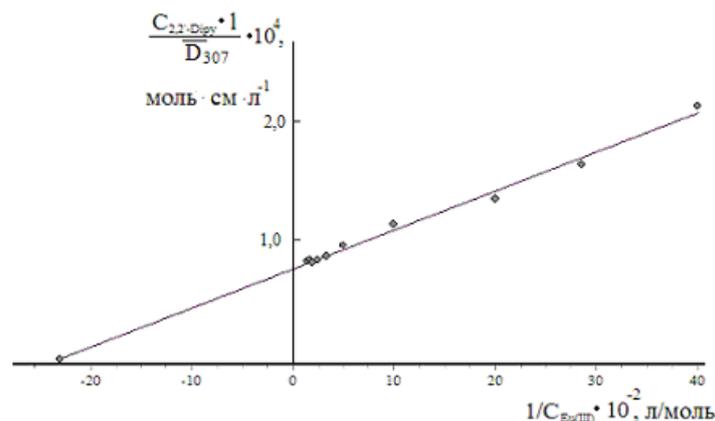


Рис. 4. Зависимость  $\frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot l}{D_{307}} = f\left(\frac{1}{C_{Eu(III)}}\right)$  для системы  $Eu(CF_3COO)_3 \cdot 3H_2O - 2,2'-Dipy - BC(2,0 \text{ об. } \%) - CHCl_3$ ,  
 $C_{2,2'-Dipy} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л = const., 269 К

Таблица 2

Средние значения констант устойчивости комплексных соединений  $Eu(CCl_3COO)_3$  с 2,2'-Dipy в различных растворителях при разных температурах ( $S_T = 0,03$ ,  $n = 4$ ,  $P = 0,95$ )

T, К	BC(2%) – CHCl <sub>3</sub>	BC(2%) – CCl <sub>4</sub>	BC
	Константы устойчивости комплексов, К		
	(K±ε)·10 <sup>-4</sup>	(K±ε)·10 <sup>-3</sup>	(K±ε)·10 <sup>-2</sup>
269	2,1±0,1	2,6±0,1	4,4±0,2
293	1,8±0,1	3,1±0,1	4,5±0,2
303	2,7±0,1	3,5±0,2	4,9±0,2
308	3,2±0,1	3,8±0,2	5,6±0,3
313	---	4,0±0,2	5,9±0,3

Таблица 3

Данные для построения зависимости  $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$  и результаты расчета изменений энергии Гиббса,

энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования европия (III) с 2,2'-дипиридилем для системы  $Eu(CCl_3COO)_3 \cdot 2H_2O - 2,2'-Dipy - BC(2\%) - CCl_4$

T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3, K^{-1}$	$\ln \bar{K}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/моль} \cdot K$
269	3,71	7,86	-18	91
293	3,41	8,04	-20	91
303	3,30	8,16	-20	90
308	3,25	8,24	-21	91
313	3,19	8,29	-22	91
Уравнение и коэффициент линейности зависимости $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$			$\ln \bar{K} = 10,9 - 0,825 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{T}\right), -0,984$	
$\Delta H, \text{кДж/моль}$			6,8	

расчета для системы  $Eu(CCl_3COO)_3 \cdot 2H_2O - 2,2'-Dipy - BC(2\%) - CCl_4$  приведены в таблице 3. Для системы  $Eu(CCl_3COO)_3 \cdot 2H_2O - 2,2'-Dipy - BC$  эти параметры имеют следующие значения: -15 кДж/моль, 4,4 кДж/моль и 66 Дж/(моль·К) соответственно.

Результаты расчета позволяют предположить, что увеличение устойчивости комплексных соединений данного вида при уменьшении в составе бинарного растворителя молярной доли BC связано с усиливающимся влиянием энтропийного фактора.

### Библиографический список

1. Карасев В.Е., Петроченкова Н.В. Лантаноидсодержащие полимеры. – Владивосток, 2005.
2. Бирюков А.А. Одностадийный синтез дисперсий и нанокомпозитов CdS/полиакрилат с участием оптического облучения : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2010.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М., 1976.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия / под ред. А.Г. Стромберга. – 6-е изд., стереотип. – М., 2006.