

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова

На правах рукописи

КАРАСЁВА
Эмилия Тейвовна

СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА АДДУКТОВ β -ДИКЕТОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва - 1980

Работа выполнена в лаборатории оптической спектроскопии Института химии Дальневосточного Научного Центра АН СССР

Научный руководитель: кандидат химических наук,
доцент ГОЛОВИНА А.П.

Научный консультант: доктор химических наук,
профессор ШЕЛОКОВ Р.Н.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
ПЕТРУХИН О.М.;
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
ЛАВРОВ А.В.

Ведущая организация: Институт общей и неорганической
химии АН УССР

Защита состоится " 9 " апреля 1980 года в 10 час. в конференц-зале на заседании Специализированного совета К 002.37.01 по присуждению ученой степени кандидата наук в ИОНХ АН СССР.

Адрес: 117071 Москва, В-71, Ленинский проспект, 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан " 6 " марта 1980 года.

Ученый секретарь Специализированного совета

кандидат химических наук

Именишвили

И.Ф.Аленчикова

Актуальность темы. Комплексные соединения редкоземельных элементов обладают рядом уникальных физико-химических свойств, благодаря которым они находят применение в различных областях науки и техники.

В частности, высокий квантовый выход люминесценции хелатов с некоторыми органическими лигандами определяет возможность их использования в качестве активных добавок при получении оптических полимерных материалов.

В сочетании с экстракционными методами выделения и концентрирования люминесцентный метод дает большие возможности определения индивидуальных р.з.э. как в высокочистых материалах, так и в природных объектах разнообразного состава. Такие прикладные задачи возникают в геологических и геохимических исследованиях, в связи с проблемой комплексного изучения океана, а также контроля загрязнения и охраны окружающей среды.

Тонкая структура спектров излучения Eu^{3+} несет определенную информацию о строении ближайшего окружения центрального иона в комплексах. Имеются попытки использования иона европия как зонда структуры при изучении биологических систем, для идентификации фаз и т.д. Несмотря на это, еще недостаточно изучена связь спектроскопических параметров - штарковского расщепления 7F_j - уровней, относительных интенсивностей полос переходов и т.д. со строением координационной сферы р.з. иона.

Все это определяет актуальность исследований, направленных на разработку условий получения хелатов р.з.э. и изучение их строения, спектрально-люминесцентных и других физико-химических свойств.

Задачи исследования. В задачу работы входило изучение некоторых вопросов смешанного комплексообразования, экстракции и люминесценции ионов р.з.э. с β -дикетонами и органическими

основаниями с целью поиска новых интенсивно люминесцирующих систем и возможностей их применения. В теоретическом плане представляло интерес проследить закономерности изменения люминесцентно-спектроскопических параметров в зависимости от кислотных и основных свойств хелатирующего и донорного лигандов.

Научная новизна. Впервые исследована люминесценция Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} в комплексах с 4-ацилпиразолонами. Впервые выделены в кристаллическом виде аддукты состава $M(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}$ (ФМБП - 1-фенил-3 метил-4- бензоилпиразолон-5, ТИБФ - триизобутилфосфат) для всего ряда р.з.э. и иттрия, изучено их строение и закономерности изменения физико-химических свойств в зависимости от заряда ядра центрального иона. Впервые установлены корреляции спектроскопических параметров люминесценции Eu^{3+} , а именно величины штарковского расщепления 7F_j - уровней с прочностью связи металл - лиганд и строением координационной сферы комплекса.

Практическая ценность. На основании проведенных исследований предложены новые методы количественного определения Eu , Tb , Sm , Dy в природных объектах геологического и биологического происхождения и в высокочистых материалах (полупроводниковый германий). Некоторые из вновь полученных комплексов рекомендованы для использования в качестве активных добавок в полимерные матрицы.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: Юбилейной конференции молодых ученых МГУ, посвященной 50-летию СССР (Москва, 1972); XI Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Алма-Ата, 1973); XII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Новосибирск, 1975); III Всесоюзной конференции по химии комплексных и неорга-

ических соединений в неводных средах (Ростов-на-Дону, 1976);
 III Всесоюзном совещании по β -дикетонатам металлов (Москва, 1977);
 IV Всесоюзном совещании по β -дикетонатам металлов (Киев, 1978).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 12 печатных работах.

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 145 стр. машинописного текста, содержит 12 таблиц, 36 рисунков. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (I глава), экспериментальной части (II-VI главы) с обсуждением полученных результатов, выводов, списка литературы, содержащего 118 наименований.

Содержание работы

В первой главе приведены известные из литературы сведения об особенностях электронного строения и координационной химии редкоземельных элементов, по химии экстракции и спектрально-люминесцентным свойствам β -дикетонатов р.э.э.

Вторая глава посвящена описанию использованных в диссертации методов физико-химических исследований.

В третьей главе изучены состав и люминесцентные свойства хелатов европия с реагентами 4-ацилзамещенными I-фенил-3 метилпиразолона-5. Рассмотрено влияние ряда донорно-активных добавок на экстракцию, спектры и интенсивность люминесценции европия с ФМБП. Выбраны наиболее эффективные добавки.

В четвертой главе исследованы возможности выделения аддуктов бензоилпиразолонов р.э.э. с синергентами в индивидуальном виде. Выделены аддукты состава $M(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}$ для всего ряда р.э.э. и иттрия. Соединения изучены методами химического анализа, ИК и люминесцентной спектроскопии, термогравиметрии, рентгено-

структурного анализа. Доказана идентичность состава и структуры соединений всего ряда.

В пятой главе выявлены некоторые закономерности изменения спектроскопических параметров излучения Eu^{3+} в зависимости от строения и устойчивости комплексов.

В шестой главе изучены возможности применения β -дикетон-ов и фосфорилсодержащих оснований для экстракционно-флуориметрического определения р.э. в природных объектах и высокочистых материалах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

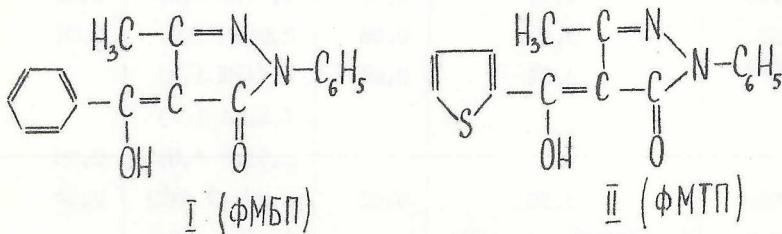
Состав смешанных комплексов европия с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 и органическими основаниями изучался методом сдвига равновесия в экстракционной системе. Экстракция производилась из хлоридных растворов европия смесями ФМБП и донорных добавок в циклогексане. Изучались зависимости коэффициентов распределения европия от pH водной фазы и концентрации синергетических добавок. По результатам эксперимента строились билогарифмические кривые $lgD = f(lg[S])$ и $lgD = f(pH)$. Тангенсы угла наклона прямолинейного участка кривых вычисляли по методу наименьших квадратов с помощью ЭВМ "Наири-2".

Спектры люминесценции регистрировались на спектрометре ДФС-12 с фотоэлектрической приставкой. Измерения проводились при $T = 77$ К. Положение полос в спектре определяли с точностью $\pm 2 \text{ см}^{-1}$.

ИК спектры регистрировали на спектрофотометрах UR-20, Spectord 75 JR и Perkin Elmer-577. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле. Точность определения колебательных частот $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ
ХЕЛАТОВ Р.З.Э. С 4 - АЦИЛПИРАЗОЛАМИ.

Для изучения спектрально-люминесцентных свойств были выбраны производные I-фенил-3-метилпиразолона-5, имеющие бензоил- и теноил- радикалы в положении 4:



Комплексы данных реагентов с редкоземельными элементами были получены экстракцией ионов растворами реагентов в хлороформе и циклогексане. В комплексах с ФМБП высвечивают 4 иона - Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} . Спектры имеют дискретную структуру и характерны для перечисленных трехвалентных ионов, т.е. обусловлены переходами внутри 4f-оболочки иона лантаноида.

С целью поиска наиболее эффективных синергетических добавок исследовано влияние ряда органических оснований на экстракцию и люминесцентные свойства хелата европия с ФМБП. В качестве донорных добавок изучены ряд нейтральных фосфорилсодержащих реагентов, амины, спирты.

Состав аддуктов изучался методами распределения, молярных отношений, где за свойство принималась интенсивность низкотемпературной люминесценции европия, спектры люминесценции Eu^{3+} использованы для идентификации комплексов. Ряд аддуктов выделен в твердом виде и исследован методом химического анализа.

Таблица I

Результаты изучения состава комплексов
методом распределения

Синергент	$\lg D = f(\text{pH})$		$\lg D = f(\lg[S])$	
	n	Дисперсия V_n	m	Дисперсия V_m
ТФФ	2,97	0,17	2,4 (рН 3,0)	0,03
ТБФ	3,17	0,06	2,5 (рН 3,0)	0,01
ТИБФ	2,90	0,09	1,7 (рН 1,8)	
			1,9 (рН 2,2)	
			2,5 (рН 3,0)	0,06
ТБФ	3,10	0,32	2,97 (рН 3,0)	0,04
ТОФ	3,07 ($[\text{ТОФ}] = 3 \cdot 10^{-4}$)		2,0 (рН 1,8)	
	4,37 ($[\text{ТОФ}] = 5 \cdot 10^{-4}$)	0,01	2,94 (рН 3,0)	0,22
	4,80 ($[\text{ТОФ}] = 1 \cdot 10^{-3}$)			
ТЭФ	3,05 ($[\text{ТОФ}] = 1$)	0,08	1,9 (рН 1,8)	
			2,1 (рН 3,0)	0,06

Билогарифмические кривые $\lg D = f(\text{pH})$ в большинстве случаев имеют наклон, близкий к 3 (табл. I, 2).

Отмечено, что в системе с наиболее основной добавкой – триоктилфосфиноксидом повышение концентрации добавки приводит к увеличению наклона графика $\lg D - \text{pH}$.

Зависимость коэффициента распределения от концентрации добавок изучалась при различных значениях рН водной фазы. При этом наблюдается увеличение наклона графиков $\lg D - \lg[S]$ с увеличением рН. Если при низких рН, 1,8 – 2 наклон близок к 2, то при рН 3 эта величина выше 2 и тем больше, чем более основна добавка (табл. I). Так, в случае ТОФ при рН 3 наклон кривой

$\lg D - \lg S$ равен 2,94, что формально следовало бы трактовать, как вхождение трех молекул ТОФО в состав экстрагируемого аддукта.

Непостоянство тангенсов угла наклона билогарифмических кривых и их нецелочисленные значения вносят некоторую неоднозначность в результаты изучения состава аддуктов. В связи с этим для изучения химизма экстракции в этих системах был привлечен метод низкотемпературной люминесцентной спектроскопии. Сравнительное рассмотрение спектров люминесценции Eu^{3+} в экстрактах с изменением pH водной фазы и концентрации добавок свидетельствует о том, что максимальное число координируемых молекул донорного лиганда в случае ТВФ, ТИВФ, ТОФО, ТБФО и ТДФО равно двум. Принадлежность спектра соединениям состава $\text{Eu}(\text{ФМБП})_3 \cdot 2S$ была однозначно доказана исследованием кристаллического аддукта с триизобутилфосфатом.

Для уточнения состава аддуктов был применен также метод молярных отношений. Готовились серии растворов в циклогексане, содержащих 10^{-5} м $\text{Eu}(\text{ФМБП})_3$, предварительно выделенного в твердом виде. Органические основания вводились в мольных отношениях от 1:1 до 10:1 к хелату. Дополнительная координация оснований во всех случаях приводит к увеличению интенсивности свечения. Диаграммы состав - свойство, полученные таким образом, имеют максимум при соотношении компонентов, отвечающих стехиометрии аддуктов. Результаты определения состава аддуктов различными методами вполне согласуются между собой. Состав аддуктов отвечает формуле $\text{Eu}(\text{ФМБП})_3 \cdot S$, где S - ацетилацетон, фенантролин и $\text{Eu}(\text{ФМБП})_3 \cdot 2S$ для остальных изученных синергентов (табл.2). Имея в виду, что ацетилацетон и фенантролин могут координироваться бидентатно, можно утверждать, что во всех изученных соединениях реализуется наиболее вероятное для β -дикетонатных комплексов европия координационное число 8.

Таблица 2

Влияние донорных добавок на экстракционные и люминесцентные свойства комплексов $\text{Eu}(\text{ФМБП})_3\text{mS}$

Синергент	$\lg D_{\text{max}}$	pH ₅₀	$\lg K_{\text{ex}}$	[S] эфф.	Состав MA_3 :		$\frac{J_{\text{люм адд}}}{J_{\text{люм кмп}}}$
					Метод распределения	Метод моляр. отнош.	
Триэтилфосфат	1,49	1,56	2,28	I	I : 2	-	-
Трибутилфосфат	> 2	1,84	4,95	$1 \cdot 10^{-2}$	I : 2	I : 2	5,4
Триизобутилфосфат	> 2	1,84	4,54	$1 \cdot 10^{-2}$	I : 2	I : 2	5,7
Трифенилфосфиноксид	> 2	2,02	7,17	$1 \cdot 10^{-3}$	I : 2	I : 2	1,3
Трибутилфосфиноксид	> 2	1,32	7,28	$5 \cdot 10^{-4}$	I : 2	I : 2	8,9
Триоктилфосфиноксид	> 2	1,74	7,70	$2 \cdot 10^{-4}$	I : 2	I : 2	9,1
Ацетилацетон	0,88		-1,93	4,5	I : I	I : I	3,1
Изобутилацетат	0,96	2,75	-2,06	3,0	I : 2	I : 2	1,15
Трибутиламин	I, II	2,72	-	-	-	I : 2	5,7

Количественная экстракция р.э.э. из слабокислых сред в циклогексан достигается в случае добавок триоктилфосфиноксида, трибутилфосфиноксида, трибутилфосфата, триизобутилфосфата, трифенилфосфиноксида. Максимальные коэффициенты распределения европия в этих случаях > 100 . Значения $\lg K_{\text{ex}}$ максимальны при использовании фосфиноксидов в качестве синергетических добавок. Наибольший рост интенсивности люминесценции $\text{Eu}(\text{ФМБП})_3$ наблюдается в присутствии ТООО и ТВОО - в ~ 9 раз. Таким образом, в качестве наиболее эффективных синергетических добавок для экстракционно-флуориметрического определения р.э.э. с ФМБП можно рекомендовать трибутилфосфиноксид и триоктилфосфиноксид.

Как отмечалось, при использовании синергентов, обладающих высокой донорной активностью наблюдается возрастание наклонов билогарифмических кривых $lg D = f(lg[S])$ выше двух с увеличением рН водной фазы, а также кривых $lg D = f(pH)$ выше трех с повышением концентрации синергента (ТОФО).

По-видимому, причины этих явлений надо искать в увеличении активности хелатирующего реагента, которое является результатом кислотно-основного взаимодействия реагентов между собой.

Как известно, хелатирующий реагент ФМБП в водном растворе является слабой одноосновной кислотой ($pH_{HA} = 4.1$). Введение в систему более основных молекул синергента неизбежно приведет к кислотно-основному взаимодействию дикетона с этим основанием и усилению кислотной функции β -дикетона по сравнению с таковой в воде. Если учесть, что с металлом реагирует анионная форма реагента, то таким образом можно объяснить увеличение наклонов кривых $lg D = f(pH)$ и $lg D = f(lg[S])$. Более того, повышение кислотной функции β -дикетона в присутствии сильных органических оснований, очевидно, является одной из причин сдвига pH_{50} экстракции металлов в кислую область.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АДДУКТОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ В ТВЕРДОМ ВИДЕ.

Выделены в индивидуальном виде ряд гидратированных форм β -дикетонатов европия, а также аддуктов с нейтральными донорами. Показано, что при выделении соединений из водно-спиртовых водно-ацетоновых и других сред для установления индивидуальности соединений может быть полезен метод люминесцентной спектроскопии.

Элементный анализ аддуктов хелата $Eu(ФМБП)_3$ подтверждает результаты изучения стехиометрии в растворах.

Аддукты $\text{Eu}(\text{ФМБП})_3$ с триизобутилфосфатом образуют крупные (до 3-4 мм) монокристаллы изометричной формы. Такая особенность дает возможность подвергнуть их рентгеноструктурному исследованию.

С целью изучения закономерностей изменения физико-химических свойств соединений по ряду р.з.э. аддукты $\text{M}(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}$ были синтезированы со всеми лантаноидами (кроме прометия) а также с иттрием. Состав комплексов $\text{M}(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}$ остается неизменным для всего ряда лантаноидов и иттрия.

Соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространственная группа C_2/c или Cs). Параметры элементарных ячеек кристаллов, определенные по рентгенограммам качания и уточненные на дифрактометре ДРОН-1,5 ($\text{Cu K}\alpha$ - излучение, сферические монокристаллы диаметром $\sim 0,4$ мм), равны:

$$\text{La}(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}: a = 24,512 \pm 0,008; \quad b = 24,830 \pm 0,008;$$

$$c = 14,527 \pm 0,004 \text{ \AA}; \quad \gamma = 116^\circ 55' \pm 5'$$

$$\text{Eu}(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}: a = 24,424 \pm 0,005; \quad b = 24,729 \pm 0,005;$$

$$c = 14,377 \pm 0,003 \text{ \AA}; \quad \gamma = 116^\circ 33' \pm 3'$$

По уточненным параметрам рентгенограмма порошка $\text{Eu}(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}$ была проиндцирована на ЭВМ М-222. Параметры элементарных ячеек для остальных соединений ряда оценены по дифрактограммам и лежат в пределах:

$$a = 24,4 \pm 0,3; \quad b = 24,7 \pm 0,3; \quad c = 14,4 \pm 0,2 \text{ \AA};$$

$$\gamma = 116^\circ 27' \pm 30'; \quad Z = 4.$$

В институте химии ДВНЦ АН СССР расшифрована молекулярная и кристаллическая структура комплекса $\text{Eu}(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}$. Установлено, что соединение имеет островную структуру. Доказано, что лиганды ФМБП являются хелатными и занимают в окружении Eu^{3+} по 2 координационных места, а триизобутилфосфат координируется к Eu^{3+} через фосфорильный кислород.

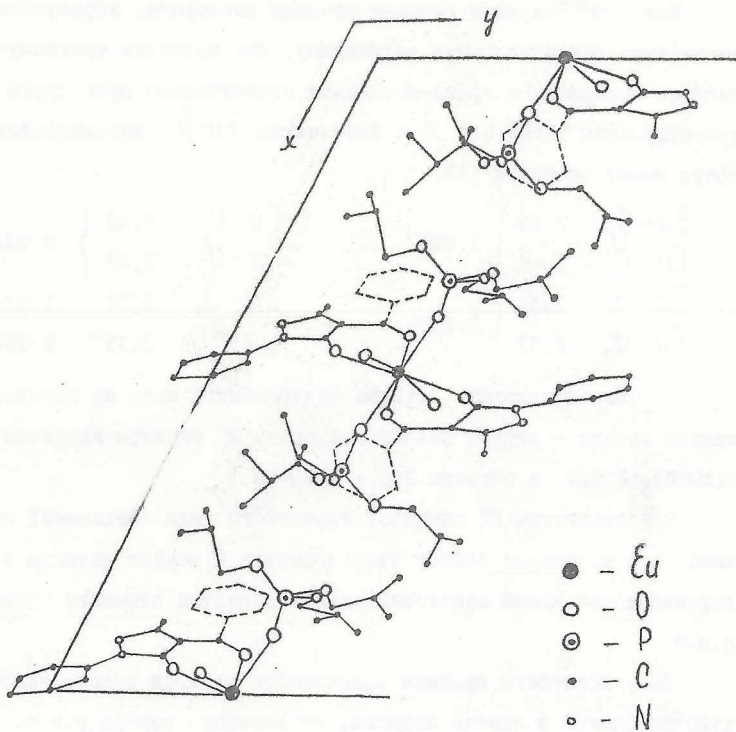


Рис. 1. Проекция структуры комплекса $(U(\text{ФМБП})_3 \cdot 2 \text{ТИБФ})$ на плоскость xy

На рис. I изображена проекция структуры комплекса $\text{Eu}(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}$ на плоскость xy . На рисунке представлена половина элементарной ячейки. Полная ячейка содержит 4 формульных единицы.

Ион Eu^{3+} окружен восемью атомами кислорода, образующими искаженную тетрагональную антипризму. Две молекулы триизобутилфосфата находятся в транс-положении относительно друг друга и ориентированы вдоль оси X . Расстояния $\text{Eu}-\text{O}$ координационной сферы имеют значения (А):

$\text{Eu}-\text{O}_1$	2,29	} I ФМБП	$\text{Eu}-\text{O}_5$	2,40	} II ФМБП
$\text{Eu}-\text{O}_2$	2,41		$\text{Eu}-\text{O}_6$	2,47	
$\text{Eu}-\text{O}_3$	2,38	} II ФМБП	$\text{Eu}-\text{O}_7$	2,35	I ТИБФ
$\text{Eu}-\text{O}_4$	2,51		$\text{Eu}-\text{O}_8$	2,35	II ТИБФ

С целью проследить влияние центрального иона на прочность связей металл - лиганд были исследованы ИК спектры аддуктов $\text{M}(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}$ в области 200 - 4000 cm^{-1} .

При сравнении ИК спектров изучаемого ряда соединений отмечено, что некоторые полосы чувствительны к замене металла и претерпевают небольшой монотонный сдвиг с ростом атомного номера р.з.э.

Были построены графики зависимости сдвигов полос, наиболее чувствительных к замене металла, от атомного номера р.з.э. Разность частот $\Delta \nu$ для данного соединения вычислялась по отношению к комплексу лантана. Как видно из рис. 2, наибольший сдвиг в высокочастотную область претерпевают полосы, относящиеся к колебаниям связей атомов кислорода координационной сферы с углеродом (ФМБП) и фосфором (ТИБФ). Увеличение частот данных колебаний наряду с ростом частоты $\nu(\text{M}-\text{O})$ свидетельствует об усилении передачи электронной плотности с донорных заместителей (фенил и бутил) через связи $\text{P}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ на связь $\text{M}-\text{O}$ и со-

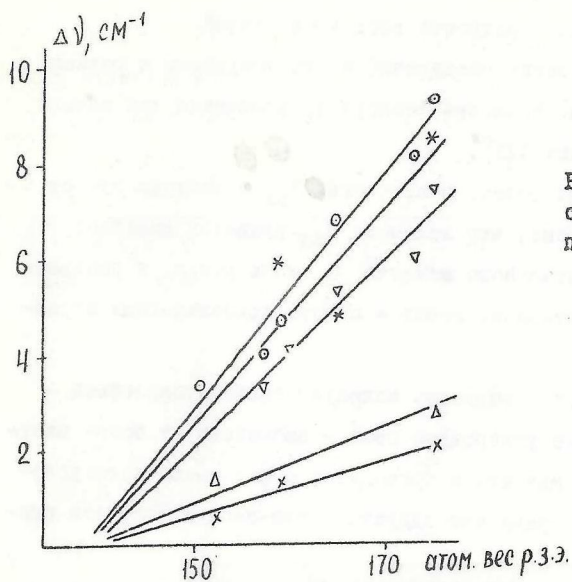


Рис.2. Сдвиги ИК полос соединений $M(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}$ по отношению к лантану.

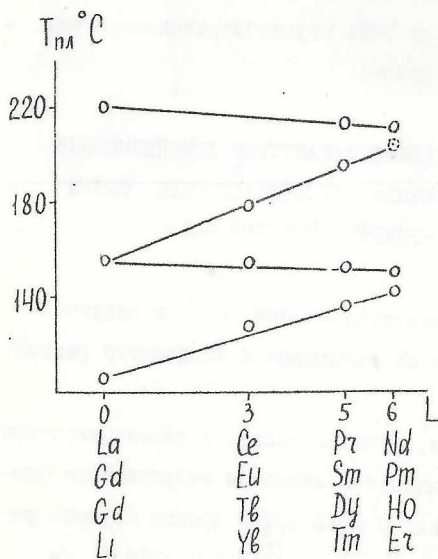


Рис.3. Зависимость $T_{\text{пл}}$ соединений $M(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}$ от величины полного орбитального момента L иона лантаноида.

ответственно увеличению кратности всех этих связей.

Температуры плавления соединений имеют тенденцию к резкому снижению в ряду р.з.э. Разность температур плавления для начала и конца ряда составляет 115° .

Выявлен тетрадный эффект в изменении $T_{пл}$ в зависимости от заряда ядра. Установлено, что величина $T_{пл}$ является линейной функцией полного орбитального момента L иона р.з.э. и соответствующий график представляет собой 4 строго прямолинейных отрезка (рис.3).

Очевидно, изомерное строение молекулы тизобутилфосфата - короткие разветвленные углеродные цепи - способствует более плотной упаковке молекул аддукта и приводит к образованию молекулярных кристаллов, в то время как аддукты с три-*n*-бутилфосфатом стеклуются.

Рентгеноструктурные данные подтверждают предположение о том, что изомерное строение молекулы ТИБФ играет определяющую роль в формировании межмолекулярных связей.

КОРРЕЛЯЦИИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ С УСТОЙЧИВОСТЬЮ И СТРОЕНИЕМ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ АДДУКТОВ β -ДИКЕТОНАТОВ ЕВРОПИЯ.

Исследованы спектры люминесценции иона Eu^{3+} в аддуктах β -дикетонатов в зависимости от донорного и кислотного реагентов.

Отмечено, что параметром, чувствительным к замене хелатирующего или донорного лиганда является величина штарковского расщепления 7F_j -уровней европия. С этой точки зрения изучены ряды комплексов $Eu(ФМВН)_3 \cdot 2 R_3P = 0$, $Eu(дик)_3 \cdot 2ТИБФ$ и $Eu(дик)_3 \cdot фен$, где *дик* - β -дикетонат-ион.

Таблица 3

штарковское расщепление уровней $E_{i^{3+}}$ в соединенных
 $E_{i(\text{дик})_3 \cdot \text{Фен}}$ и $E_{i(\text{дик})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}}$

β -дикетон	R_1	R_2	$\epsilon^*[\text{лЮ}]$	$\nu_{\text{кн}} [\text{см}^{-1}]$	$E_{i(\text{дик})_3 \cdot \text{Фен}}$		$E_{i(\text{дик})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}}$	
					$\Delta F_1, \text{см}^{-1}$	$\Delta F_2, \text{см}^{-1}$	$\Delta F_1, \text{см}^{-1}$	$\Delta F_2, \text{см}^{-1}$
ДМ	C_4H_9	C_4H_9	-0,4	11,8	236		242	351
АА	CH_3	CH_3	0,0	9,0	243		261	350
БА	CH_3	C_6H_5	0,6	8,7	230		270	348
ДМ	C_6H_5	C_6H_5	1,2	9,2	220		279	338
ФМБП	CH_3	$2(C_6H_5)$		4,1	198		203	280
БТОА	CF_3	C_6H_5	3,2	6,3	202		198	275
ТТА	CF_3	C_5H_4S	4,0	6,2	180		180	270
ГОАА	CF_3	CF_3	5,2	4,7	160		121	262

В ряду аддуктов бензоилпиразолоната европия с различными фосфорилсодержащими донорами установлена хорошая отрицательная корреляция между величинами ΔF_1 (ΔF_2) и логарифмами константы экстракции смешанного комплекса (табл.3, рис.4). Поскольку величина $\lg K_{\text{ex}}$ при выполнении некоторых условий симбатна логарифму константы устойчивости смешанного комплекса, отсюда следует, что для данного ряда соединений расщепление ${}^7F_{1,2}$ уровней Eu^{3+} уменьшается с ростом устойчивости комплексов.

Были исследованы спектры люминесценции аддуктов ряда β -дикетонатов Eu^{3+} с триизобутилфосфатом. Анализ выделенных соединений и сопоставление спектров люминесценции в растворах циклогексана позволяет заключить, что состав аддуктов во всех случаях 1 : 3 : 2.

Были построены зависимости расщеплений ΔF_1 и ΔF_2 от величин pK_{HA} β -дикетонов и от суммарных σ^* -констант Тафта радикалов β -дикетонов и найдены удовлетворительные корреляции между этими величинами (рис.5).

Как известно, чем выше кислотная функция β -дикетона, тем прочнее связь синергента с соответствующим хелатом. Таким образом, в данном случае так же, как и по ряду фосфиноксидов, расщепление $\Delta F_{1,2}$ растет с уменьшением прочности связи M-O синергента.

Аналогичные корреляции установлены в ряду аддуктов β -дикетонатов с I, IO - фенантролином состава $\text{Eu}(\text{дик})_3 \cdot \text{фен}$. В этом ряду также расщепление 7F_j - уровней растет симбатно pK_{HA} β -дикетона и антибатно величине σ^* заместителей β -дикетона (рис.6).

Для аддуктов $\text{Eu}(\text{дик})_3 \cdot \text{фен}$ были исследованы длинноволновые ИК спектры и определены положения полос валентных колебаний $\nu(\text{M}-\text{O})$ и $\nu(\text{M}-\text{N})$; где O - атомы кислорода β -дикетона, N - атомы азота I, IO - фенантролина, непосредственно координированные к металлу. Построены корреляционные кривые $\nu(\text{M}-\text{O}) - \sigma^*$

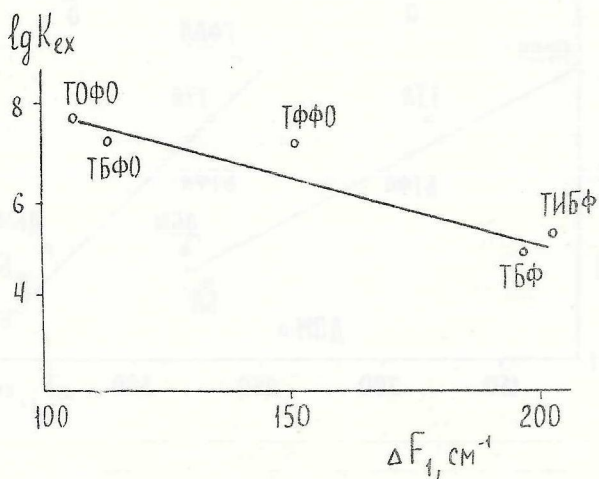
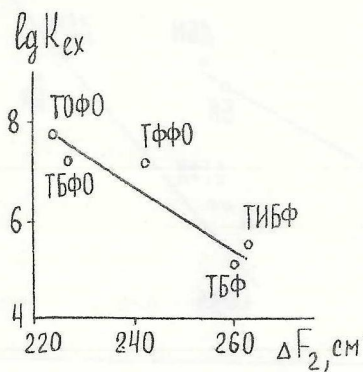


Рис.4. Корреляции величин штарковского расщепления 7F_1 и 7F_2 - уровней Eu^{3+} в соединениях $Eu(\text{ФМБП})_3 \cdot 2R_3R = 0$ и $\lg K_{ex}$

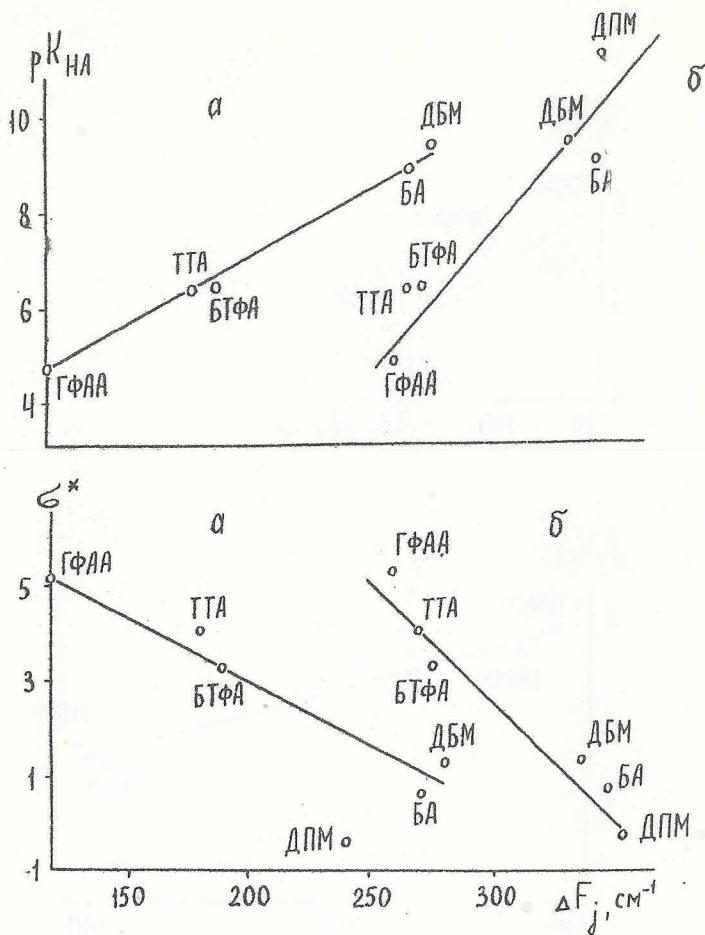


Рис.5. Корреляционные кривые штарковского расщепления 7F_1 и 7F_2 - уровней Eu^{3+} в $Eu(\beta\text{-дик})_3 \cdot 2TIBF_6$ с $\rho\kappa_{HA}$ β -дикетона и постоянной Тафта ζ^* : а - ΔF_1 , б - ΔF_2

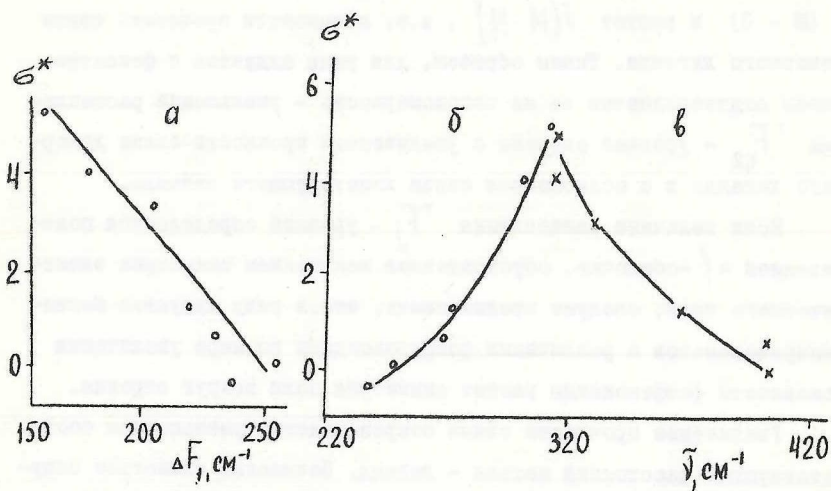


Рис. 6. Корреляции штарковского расщепления 7F_1 -уровня Eu^{3+} (а), а также частот валентных колебаний $\bar{\nu}$ (M-N) (б), $\bar{\nu}$ (M-O) (в) в соединениях $\text{Eu}(\text{дик})_3 \cdot \text{Фен}$ с β^* -константами заместителей β -дикетона.

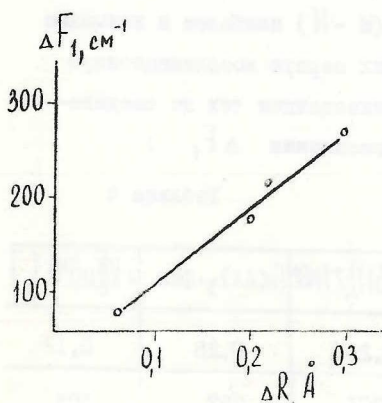


Рис. 7. Зависимость величины штарковского расщепления 7F_1 уровня Eu^{3+} в β -дикетонатах с к.ч. = 8 от протяженности первого координационного слоя.

и $\sqrt{(M-N)} - \sigma^*$ (рис. 6, б, в). Из рисунка видно, что с ростом величины σ^* (или с уменьшением $r_{\text{НА}}$) уменьшается значение $\sqrt{(M-0)}$ и растет $\sqrt{(M-N)}$, т.е. повышается прочность связи донорного лиганда. Таким образом, для ряда аддуктов с фенантролином подтверждается та же закономерность — уменьшение расщеплений ${}^7F_{1,2}$ — уровней европия с увеличением прочности связи донорного лиганда и с ослаблением связи хелатирующего лиганда.

Если величина расщепления 7F_j — уровней определяется поляризацией $4f$ -оболочки, обусловленной искажением симметрии электрического поля, следует предположить, что в ряду аддуктов безазолипиразолонов с различными фосфиноксидами по мере увеличения основности фосфиноксида растет симметрия поля вокруг европия.

Увеличение прочности связи сопровождается уменьшением соответствующих расстояний металл — лиганд. Повышение симметрии окружения Eu^{3+} , проявляющееся в уменьшении штарковского расщепления $\Delta F_{1,2}$, может быть связано с выравниванием расстояний от металла до координируемых атомов хелатирующего и донорного лигандов.

Для подтверждения правильности таких представлений привлечены рентгеноструктурные данные, имеющиеся в литературе и полученные нами. Из рентгеноструктурных данных мы вычислили разности ΔR между расстояниями $M-O$ ($M-N$) наиболее и наименее удаленных атомов лигандов, составляющих первую координационную сферу иона лантаноида. В спектрах люминесценции тех же соединений измерены величины штарковского расщепления ΔF_1 :

Таблица 4

	$[\text{Eu}(\text{AA})_4] \cdot \text{K}$	$[\text{Eu}(\text{AA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБР}$	$[\text{Eu}(\text{AA})_3 \cdot \text{Фен}]$	$4 \cdot \text{K}[\text{Eu}(\text{PO}_3)_4]$
$\Delta R, \text{Å}$	0,06	0,22	0,22I	0,28	0,12
$\Delta F_1, \text{см}^{-1}$	70	173	203	257	103

Построена графическая зависимость $\Delta F_1 - \Delta R$ (рис.7). Как видно из графика, расщепление 7F_1 - уровня практически линейно возрастает с увеличением ΔR . Таким образом, рентгено-структурные данные подтверждают наше предположение о том, что уменьшение штарковского расщепления 7F_j - уровней европия в исследованных рядах аддуктов может быть обусловлено выравниванием расстояний металл - лиганд координационного полиэдра.

ПРИМЕНЕНИЕ СМЕШАННО-ЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Р.З.Э.

Ряд вновь полученных комплексов испытаны в качестве активных добавок в полимерные матрицы.

Низкотемпературный экстракционно-флуориметрический способ определения р.з.э. в природных объектах

Смесь реагентов 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 и три-октилфосфиноксид использована для экстракционно-флуориметрического определения микроколичеств р.з.э. в природных объектах.

Изучено влияние посторонних ионов на интенсивность люминесценции Eu^{3+} при использовании данных реагентов. Установлено, что на люминесценцию Eu^{3+} в экстрактах не оказывают влияния присутствие в водной фазе 10000-кратного избытка Ca^{2+} , 1000-кратного избытка Na^+ , K^+ , 300-кратного избытка GeO_2 , 200-кратного избытка Zn^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , 50-кратного избытка Pb^{2+} , 5-кратного избытка Cd^{2+} , Fe^{2+} .

Наибольшее гасящее действие на люминесценцию Eu^{3+} оказывают ионы Fe^{3+} , Cu^{2+} , UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} . Тушащее действие оказывает также избыток реагента ФМБП, обладающий фосфоресценцией при $T = 77$ К.

Методика экстракционно-люминесцентного определения $Eu(Sm, Tb, Dy)$ в природных объектах предполагает переведение пробы в раствор минеральными кислотами (HCl , HNO_3 или H_2SO_4). Отделение мешающих элементов достигается экстракцией из роданидной среды 0,1 - молярным раствором диантипирилметана в хлороформе при $pH \leq 1$. Сумма р.з.э. извлекается экстракцией смесью реагентов ФМБП-ТОФО в циклогексане при $pH 3$. Запись спектра люминесценции экстракта в области 500-620 нм производится при $T = 77 K$ и облучении ртутно-кварцевой лампой ($\lambda = 366$ нм). Предел определения европия в органической фазе 0,015 мкг/мл. Для анализа природных объектов необходимо применение метода добавок, исключаящее влияние посторонних р.з.э. и проведение холостого опыта.

По данной методике определено содержание европия в минералах (бритолит) с концентрацией европия $11 \cdot 10^{-2}\%$, для единичного определения необходимо количество 0,05 - 0,1 г минерала, в железомарганцевых конкрециях Тихого океана с содержанием европия 10^{-5} - $10^{-3}\%$, единичное определение производилось из 0,3 г пробы; в морских водорослях (ламинария), где найдено $8 \cdot 10^{-8}\%$ Eu в расчете на сухой вес водоросли; в морских раковинах *Crassostrea gigas* найдено $4,4 \cdot 10^{-7}\%$ Eu , для единичного определения использовано 25 г пробы. Воспроизводимость определений лежит в пределах 10-15%.

Экстракционно-флуориметрический способ определения европия в полупроводниковом германии.

Разработан экстракционно-флуориметрический метод определения европия в полупроводниковом германии, легированном европием. Метод основан на отделении основы дистилляцией в виде летучего тетрахлорида и последующем экстракционно-люминесцентном опреде-

лении европия с помощью реагентов бензоилтрифторацетона (БТФА) и триоктилфосфиноксида.

Предел определения $5 \cdot 10^{-8}\%$ Eu из навески образца 2 г. При содержании $Eu > 1 \cdot 10^{-6}\%$ для единичного определения достаточно навеска образца 0,1 г. Анализ ведется по градуировочному графику, построенному по эталонным растворам. Ошибка воспроизводимости 15-20%. По данной методике проанализированы образцы полупроводникового германия, с содержанием европия $n \cdot 10^{-6}\%$.

В В О Д Ы

1. Изучены экстракционные и люминесцентные свойства ряда новых смешанных комплексов редкоземельных элементов с β -дикетонами и органическими основаниями.

2. Впервые обнаружено, что ионы Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} в хелатах с 4-ацилпиразолонами обладают интенсивной сенсibilизированной люминесценцией в растворах и кристаллическом состоянии.

3. Методами сдвига равновесия в экстракционной системе, люминесцентной спектроскопии, молярных отношений и препаративным определен состав смешанных комплексов европия с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 и рядом донорных добавок.

4. На основании аномального повышения наклонов билогарифмических привых $lg D = f(pH)$ и $lg D = f(lg [S])$ в присутствии некоторых синергентов сделан вывод о наличии кислотно-основного взаимодействия между хелатирующим и донорным реагентами, приводящего к усилению кислотной функции β -дикетона и сдвигу pH_{50} экстракции в кислую область.

5. Впервые выделены в кристаллическом виде аддукты всего ряда лантаноидов и иттрия с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 и триизобутилфосфатом. Аддукты состава $M(ФМБП)_3 \cdot 2ТИБФ$ и струк-

турны по всему ряду р.э. металлов. Рентгеноструктурным анализом установлено, что $\text{Eu}(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}$ - моноядерный комплекс, координационный многогранник которого представляет собой тетрагональную антипризму. Шесть вершин координационного полиэдра заняты атомами кислорода трех кислотных остатков хелатирующего лиганда ФМБП, две другие - атомами фосфорильного кислорода тризобутилфосфата.

6. Методом ИК спектроскопии показано закономерное упрочение связи $\text{M} - \text{O}$ обоих лигандов с увеличением атомного номера р.э.э.

Отмечено резкое снижение температуры плавления комплексов $\text{M}(\text{ФМБП})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}$ по ряду р.э.э. от лантана до лютеция. Установлено, что $T_{\text{пл}}$ является линейной функцией полного орбитального момента трехзарядного иона р.э.э. и соответствующий график состоит из 4 линейных отрезков.

7. Впервые установлены корреляции спектрально-люминесцентных параметров с устойчивостью аддуктов. Величина итатовского расщепления 7F_1 и 7F_2 уровней Eu^{3+} уменьшается с ослаблением связи $\text{M} - \text{O}$ хелатирующего лиганда. Такая закономерность показана на примере аддуктов бензоилпиразолоната европия с рядом фосфорилсодержащих оснований, а также по ряду β -дикетонов с уменьшением pK_{HA} в аддуктах состава $\text{Eu}(\text{дик})_3 \cdot 2\text{ТИБФ}$ и $\text{Eu}(\text{дик})_3 \cdot \text{Фен}$. Выдвинута гипотеза, что уменьшение ΔF_j Eu^{3+} является результатом выравнивания расстояний $\text{M} - \text{O}$ ($\text{M} - \text{N}$) первой координационной сферы в этих рядах комплексов. Имеющиеся рентгеноструктурные данные подтверждают такой вывод.

8. Проведено сравнительное изучение и выбраны наиболее эффективные смеси хелатирующих и донорных реагентов для экстракционно-люминесцентного определения микроколичеств Eu , Tb , Sm , Dy в природных объектах и высокочистых материалах.

Разработана методика количественного экстракционно-люминесцентного определения Eu , Tb в природных объектах и применена для анализа железо-марганцевых конкреций Тихого океана.

Разработана методика определения европия в полупроводниковом германии с пределом обнаружения $5 \cdot 10^{-8}\%$.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Ефимов И.П., Томилова Л.Г., Карасева Э.Т., Головина А.П., Громова М.И., Пешкова В.М. Комплексные соединения некоторых р.з.э. с β -дикетонами пиразолонового ряда. XI Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тезисы докл., Алма-Ата, 1973.

2. Карасева Э.Т. Низкотемпературный экстракционно-флуориметрический метод определения р.з.э. с I-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5. ВИНТИ. Деп. № 1249-74, 1974 г. РИХ, 1974, 18Г77 ДП.

3. Карасева Э.Т., Головина А.П., Громова М.И., Ефимов И.П. Люминесценция комплексов р.з.э. с производными фенилметилпиразолон. Координац. хим., 1975, т.1, в.2, с.260-265.

4. Карасева Э.Т., Карасев В.Е. Влияние фосфиноксидов на люминесцентные свойства комплексов р.з.э. с ФМБП. Координац. хим., 1975, т.1, в.7, с.926-931.

5. Карасева Э.Т. Влияние донорно-активных добавок на интенсивность и спектры люминесценции комплексов р.з.э. с ФМБП. Тезисы юбилейной конференции молодых ученых ИГУ, посвященной 50-летию СССР. Москва, 1972, с. 9.

6. Карасева Э.Т., Карасев В.Е., Стеблевская Н.И. Условия кристаллизации и спектроскопические свойства ацетилацетонатов европия разной степени гидратации. XII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тезисы докл., Новоси-

бирск, 1975, с.350.

7. Карасева Э.Т., Карасев В.Е. Изучение взаимодействия фенил-метилбензоилпиразолоната европия с органическими растворителями. III Всесоюз. конф. по химии неорганических и комплексных соединений в неводных средах Тезисы докл. Ростов-на-Дону, 1976, с.99.

8. Карасева Э.Т., Карасев В.Е., Стеблевская Н.И. Состав, строение и спектрально-люминесцентные свойства соединений европия с ацетилацетоном. Координац. хим., 1976, т.2, с. 248-253.

9. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Карасева Э.Т. Механизм и продукты обезвоживания гидратов ацетилацетонатов европия. ЖНХ, 1977, т.22, в.12, с.3234-3238.

10. Карасева Э.Т., Головина А.П., Карасев В.Е., Ефимов И.П. Изучение синергетической экстракции европия методом сдвига равновесия и люминесцентной спектроскопии. ЖАХ, 1978, т.33, в.4, с.693-698.

11. Карасева Э.Т., Карасев В.Е., Головина А.П., Ефимов И.П. Аддукты фенилметилбензоилпиразолонатов р.э.э. и их использование в экстракционно-флуориметрическом анализе. В кн. Строение, свойства и применение β -дикетонатов., М., Наука, 1978, с. 165-171.

12. Карасева Э.Т., Сигула Н.И., Головина А.П., Ефимов И.П., Карасев В.Е. Синтез и физико-химические свойства комплексов редкоземельных элементов с I-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 и триизобутилфосфатом. Координац. хим., 1979, т.5, в.5, с.647-652.

Э.Т. Карасева

Состав, строение и люминесцентно-спектроскопические
свойства аддуктов β -дикетонатов редкоземельных
элементов

ВД 03164. Подписано в печать 29.02.80 г. Формат 60x84/16.

Тираж 160 экз. Уч.-изд.л. 1,44. Усл.-печ.л. 1,62.

Заказ 16

Отпечатано в офсетно-ротационном цехе РИО ДВИЦ АН СССР

Владивосток, Ленинская, 50