

М.В. БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ, Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ, М.А. МЕДКОВ

Комплексообразование РЗЭ с полидентатными органическими лигандами

Исследовано комплексообразование европия и тербия с полифункциональными органическими соединениями – β-дикетонами, органическими кислотами. Состав комплексов изучен экстракционным методом, ИК и люминесцентной спектроскопией.

Установлено, что при экстракции РЗЭ смешанными экстрагентами идет эффективное комплексообразование РЗЭ в органической фазе. Показана возможность синтеза из насыщенных экстрактов разнолигандных координационных соединений РЗЭ, выделены индивидуальные кристаллические комплексы.

Ключевые слова: европий, тербий, полифункциональные соединения, ИК и люминесцентная спектроскопия.

Complex formation of REEs with polydentate organic ligands. M.V. BELOBELETSKAYA, N.I. STEBLEVSKAYA, M.A. MEDKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The complex formation of europium and terbium with polyfunctional organic compounds: β-diketones, organic acids were investigated. The composition of the complexes was studied by extractive method, infrared and luminescent spectroscopy.

It was established that during the extraction of REE by mixed extractants there is an effective complex formation of REE in the organic phase. The possibility of synthesis of different ligand coordination compounds of REE from saturated extracts was shown and individual crystalline complexes were isolated.

Key words: europium, terbium, polyfunctional compounds, infrared and luminescent spectroscopy.

Фотофизические свойства ионов лантанидов нашли широкое применение в различных технологических и научно-исследовательских областях – от разработки передовых оптических и светопреобразующих устройств [7, 10] до получения биоизображений [8, 20] и лечения онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии [4, 19].

Слабые коэффициенты поглощения f-f-переходов в ионах РЗЭ преодолеваются путем введения соответствующих органических лигандов в их координационную сферу (хорошо известный «антенный эффект»). Органические лиганды поглощают энергию и переводят ее в возбужденные состояния ионов РЗЭ [11, 14].

Одним из наиболее изученных в комплексах с ионами Ln³⁺ является класс β-дикетонатов [12, 13, 24]. Эти лиганды могут действовать как бидентатные благодаря своему делокализованному заряду или быть связаны с одним, двумя или тремя дополнительными нейтральными лигандами. Наиболее часто используемыми вспомогательными лигандами являются пиридин, бипиридин, этилендиамин и фенантролин [18]. Редкоземельные трехвалентные ионы, будучи скоординированными с β-дикетонатными лигандами, способны давать комплексы с высоким общим квантовым выходом излучения более 70 % [9, 21], что связано с эффективным внутримолекулярным переносом энергии лиганд → Ln³⁺, который в значительной степени зависит от разности энергий между донорным и акцепторным состояниями [15].

*БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ Маргарита Витальевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, СТЕБЛЕВСКАЯ Надежда Ивановна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, МЕДКОВ Михаил Азарьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).

*E-mail: rita@ich.dvo.ru

Наибольшее развитие получили исследования свойств именно комплексных соединений Eu^{3+} из-за простоты интерпретации штарковского расщепления уровней [13] и большего практического применения в связи с высокой интенсивностью люминесценции для аналитических целей. Интерес к люминесцирующим координационным соединениям Tb^{3+} возрос в связи с поиском новых тонкопленочных электролюминесцентных материалов [16]. В связи с этими обстоятельствами наиболее актуальными и востребованными являются сведения о процессах комплексообразования в экстракционных системах именно европия и тербия, которые и были выбраны объектами исследования в данной работе.

На образовании комплексных соединений лантанидов с S-, N- или O-содержащими лигандами основаны экстракционные процессы отделения и группового разделения РЗЭ как в технологических схемах их получения, так и в ядерной энергетике [2]. Несмотря на кажущуюся простоту традиционных методик синтеза комплексных соединений РЗЭ взаимодействием солей лантанидов и органических лигандов из водных или водно-органических растворов, в реакционной смеси одновременно протекают процессы гидратации, гидролиза, комплексообразования. Для получения воспроизводимых результатов и выделения из реакционной смеси комплексных соединений определенного состава необходимо строго поддерживать концентрацию раствора, порядок и скорость смешения реагентов, их соотношение, рН, учитывать природу растворителя, температуру и другие параметры.

Использование экстракции для синтеза смешанно-лигандных комплексных соединений РЗЭ может быть в некоторых случаях предпочтительнее традиционных методик. При этом достигается сокращение числа стадий процесса синтеза, улучшается воспроизводимость условий синтеза и появляется возможность выделения индивидуальных комплексных соединений, получение которых затруднено, например, из-за плохой растворимости органического комплексообразующего соединения или преждевременного гидролиза соли РЗЭ. Исследование комплексообразования европия и тербия с полидентатными лигандами в многокомпонентных экстракционных системах представляет не только практический, но и теоретический интерес.

В данной работе изучено комплексообразование смешанно-лигандных комплексов РЗЭ и продемонстрирована возможность использования экстракционных процессов для их синтеза.

Экспериментальная часть

В качестве исходной водной фазы использовали нитратные или хлоридные растворы, содержащие $6,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л европия или $6,29 \cdot 10^{-3}$ моль/л тербия, а также переменные количества акриламида (ААм), фенантролина (ФЕН) и трис-(гидрокси-метил)-аминометана (ТГМАМ), аминокислот. Экстракцию проводили бензолными растворами экстрагентов: бензойной кислоты (БК), трибутилфосфата (ТБФ), ацетилацетона (АА), дифенилгуанидина (ДФГА), трифенилфосфиноксида (ТФФО), дибензоилметана (ДБМ), теноилтрифторацетона (ТТА), гексафторацетилацетона (ГФАА). Необходимое значение рН водной фазы, равное 7, создавали добавлением водного раствора аммиака либо ТГМАМ. Значение рН водной фазы контролировали при помощи рН-метра Radelkis OP-211/1. Экстракцию проводили при температуре (20 ± 2) °С при интенсивном перемешивании фаз на механическом встряхивателе Shaker-358S в течение 30 мин при соотношении органической и водной фаз, равном 1 : 1. Коэффициенты распределения рассчитывали с поправкой на изменение объема фазы. Европий и тербий в водной фазе определяли атомно-абсорбционным, рентгенофлуоресцентным и комплексометрическими методами. Концентрацию аминокислот рассчитывали после определения в водных растворах аминного азота общепринятым спектрофотометрическим способом. Спектры низкотемпературной люминесценции экстрактов записывали на спектрометре СДЛ-1 при 77 К. Рентгенограммы образцов пиролиза экстрактов регистрировали на

дифрактометре ДРОН-2,0 в Cu- и K α -излучении. ИК-спектры записывали на спектрометре Specord IR-75.

Квантовохимические расчеты проводились с использованием квантовохимической программы GAMESS методом DFT в базе 321G. Для полной оптимизации геометрии был использован функционал плотности B3LYP.

Результаты и их обсуждение

В химии комплексных соединений РЗЭ принципиальное значение имеет рН среды, от которого зависит характер реакции комплексообразования и тип образующихся комплексов. При проведении реакций комплексообразования необходимо, чтобы величина рН реакционной смеси, при которой образуются комплексные соединения, не превышала величину рН образования гидроксидов РЗЭ. В связи с этим перспективным представляется использование водорастворимых органических соединений, участвующих в образовании экстрагирующихся комплексов РЗЭ и одновременно поддерживающих эффективное значение рН водной фазы. К таким соединениям относится трис-(гидроксиметил)-аминометан (ТГМАМ), содержащий одну амино- и три гидроксильные группы.

При введении ТГМАМ в водные нитратные растворы европия и тербия коэффициенты распределения европия возрастают с ростом концентрации ТГМАМ, что позволяет сделать заключение об образовании хорошо экстрагирующихся комплексов РЗЭ с ТГМАМ. Взаимодействие европия с ТГМАМ подтверждается также данными ИК и люминесцентной спектроскопии экстрактов [5]. Зависимости коэффициентов распределения европия и тербия от концентрации ТГМАМ в водной фазе при экстракции бензолом, бензольными растворами БК и ТБФ приведены на рис. 1.

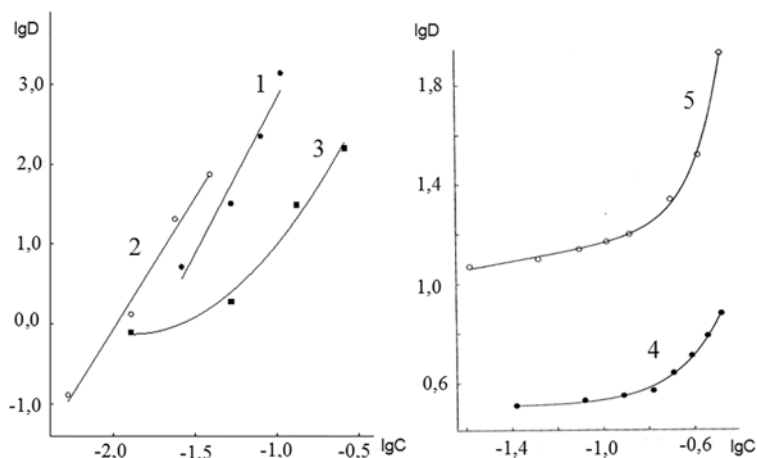


Рис. 1. Экстракция бензольными растворами ТБФ европия (1) и тербия (5), БК европия (3) и тербия (4) и бензолом европия (2) от концентрации ТГМАМ. Исходные концентрации, моль/л: Eu = $6,6 \cdot 10^{-3}$; ТБФ = 1,8 (1, 5); БК = 0,123 (3); БК = $8,2 \cdot 10^{-3}$ (4); Tb $^{3+}$ = $6,29 \cdot 10^{-3}$

Установлено, что при экстракции тербия из водных растворов в присутствии ТГМАМ бензольным раствором АА в органическую фазу извлекается комплексное соединение с соотношением компонентов Tb : АА : ТГМАМ = 1 : 1 : 1. В водных растворах хлоридов РЗЭ Cl $^{-}$ -ионы не входят в первую координационную сферу иона лантаноида, однако при рН > 5 в ближайшем окружении Ln $^{3+}$ в равной мере присутствуют как аква-, так и хлорид-ионы. С учетом соотношения компонентов Tb : АА : ТГМАМ = 1 : 1 : 1 и характерного для лантаноидов координационного числа можно предположить, что при экстракции бензольным

раствором АА в присутствии в водной фазе ТГМАМ аква-ионы замещаются на молекулы указанных лигандов, и в органическую фазу извлекается смешанно-лигандный комплекс состава $TbCl_2AATGMAM$.

Исследование экстракции смешанных комплексных соединений европия в присутствии акриламида (ААМ) представляет отдельный интерес в связи с хорошей растворимостью акриламида в воде и тем самым с возможностью введения его в водную фазу и образованием комплексов, хорошо извлекающихся в органическую фазу. Теоретический интерес к амидам как к объектам фундаментального исследования вызван, кроме того, тем, что в их молекулах присутствуют два электронодонорных центра – атомы карбонильного кислорода и аминного азота, электронное взаимодействие между которыми обеспечивает молекулам амидов значительные дипольные моменты и уникальные физико-химические свойства.

На рис. 2 представлены некоторые из полученных экстракционных зависимостей. С ростом концентрации ААМ коэффициенты распределения европия возрастают (рис. 2, кривая 1), однако это не может однозначно свидетельствовать об образовании в водной фазе координационных соединений европия с акриламидом, так как бензольный раствор ТБФ экстрагирует сам акриламид из водной фазы в отсутствие европия и, следовательно, рост коэффициентов распределения европия может быть обусловлен изменением состава органической фазы.

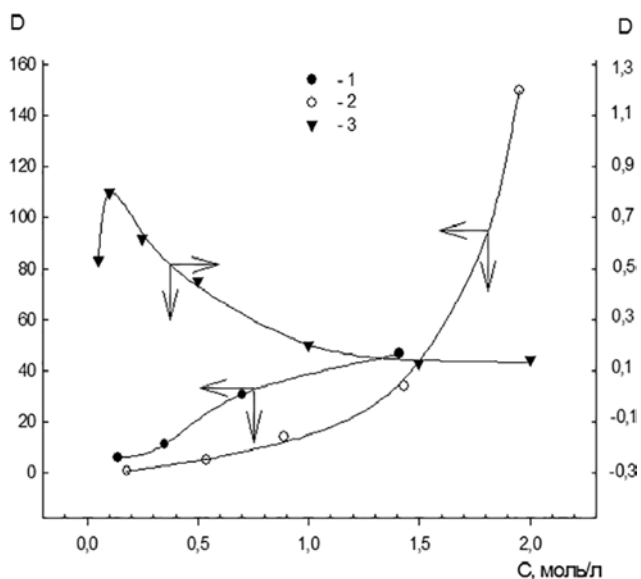


Рис. 2. Экстракция европия из нитратных растворов бензольными растворами ТБФ (1, 2) и БК (3) в зависимости от исходной концентрации ААМ (1, 3) и ТБФ (2). Исходные концентрации, моль/л: $C_{Eu^{3+}} = 0,033$; $C_{ААМ} (2) = 1,41$; $C_{ТБФ} (1) = 1,79$; $C_{БК} (1) = 0,123$; $pH = 7$

Европий из нитратных растворов экстрагируется ТБФ в виде комплекса, содержащего три молекулы ТБФ [22]. Экстракционными методами установлено, что при экстракции европия ТБФ из нитратных растворов, содержащих ААМ, в состав смешанно-лигандного комплекса входят две молекулы ТБФ. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что европий экстрагируется в виде комплексного соединения, содержащего в своем составе одновременно ТБФ и ААМ. О переходе ААМ из водной фазы в органическую свидетельствует ИК-спектр бензольного раствора ТБФ после контакта с водным раствором ААМ. В спектре этого раствора, так же как и в спектре экстракта европия, присутствует интенсивная

узкая полоса поглощения с максимумом при 1690 см^{-1} , отвечающая колебаниям амидной группы (I амидная полоса).

Сравнительный анализ ИК-спектров свободного акриламида, экстракта ТБФ и акриламида в присутствии и в отсутствие европия показал наличие одновременного смещения полос поглощения валентных колебаний как группы NH, так и C=O-группы акриламида в низкочастотную область. При этом смещение полос поглощения валентных колебаний C=O-группы акриламида в экстрактах с европием более значительное ($\sim 5\text{--}10 \text{ см}^{-1}$), что может свидетельствовать о координации акриламида к европию через атом кислорода.

При экстракции европия бензойной кислотой в присутствии акриламида наблюдается незначительный синергический эффект (рис. 2, кривая 3), что свидетельствует о комплексобразовании европия с БК и ААм.

Ионы РЗЭ образуют тройные комплексные соединения с β -дикетонами или неорганическими и органическими кислотами и 1,10-фенантролином [6]. Вхождение 1,10-фенантролина в молекулу комплексных соединений европия способствует лучшей передаче энергии возбуждения от органической части молекулы иону РЗЭ, что приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции европия. В водных растворах нитратов при $\text{pH} > 5$ в первой координационной сфере Eu^{3+} в равной мере находятся аква- и нитрат-ионы, а в присутствии ФЕН или АА аква-ионы замещаются на молекулы указанных лигандов, и в водной фазе образуются смешанные тройные комплексы состава $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ФЕН}$ или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_x\text{AA}_y$, где x и y принимают значения от 1 до 3 в зависимости от концентрации лигандов [3]. О переходе при экстракции бензолом в органическую фазу комплексного соединения $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ФЕН}$ свидетельствует рост коэффициентов распределения европия с увеличением концентрации ФЕН в водной фазе. Кроме того, факт образования в органической фазе комплексного соединения именно такого состава подтверждается данными люминесцентной спектроскопии. Для экстрактов, полученных при экстракции европия бензолом из нитратных растворов в присутствии ФЕН, регистрируется довольно интенсивная характерная для иона Eu^{3+} люминесценция в области ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2$) переходов, максимум которой приходится на полосу $\sim 16\,390 \text{ см}^{-1}$. Характер расщепления полос и распределения интенсивностей в спектре люминесценции данного экстракта при 77 К свидетельствует о переходе в органическую фазу комплексного соединения состава $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ФЕН}$. Комплексы состава, аналогичного $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ФЕН}$, выделены из органической фазы в кристаллическом виде.

Экстракция комплексных соединений европия из нитратных растворов бензольными растворами АА и ДБМ в присутствии ТФФО также характеризуется синергическим эффектом. В указанных экстракционных системах в органическую фазу извлекаются смешанные комплексные соединения европия с АА и ТФФО, в которых содержится по две молекулы каждого лиганда. С учетом нейтральности комплексного соединения и координационного числа иона европия в составе комплекса при экстракции из водного раствора нитрата европия должна быть нитратогруппа.

Добавление в бензольные растворы ацетилацетона как ДФГА, так и ДП приводит к образованию смешанно-лигандных комплексов тербия при экстракции из хлоридных растворов. Поскольку для РЗЭ в экстракционных системах с β -дикетонами и нейтральными лигандами (L) характерно образование смешанных комплексных соединений состава $\text{Ln}(\beta)^3 \cdot x\text{L}$, где $x = 1$ или 2 , и при экстракции АА из водных хлоридных растворов возможно постепенное замещение аква-ионов, можно предположить, что в органическую фазу извлекаются при экстракции из хлоридных растворов смесью АА+ДП и АА+ДФГА в бензоле смешанные комплексы $\text{TbCl}_x(\text{AA})^{3-x} \cdot 2\text{ДП}$ или $\text{TbCl}_x(\text{AA})^{3-x} \cdot 2\text{ДФГА}$, где x принимает значения от 1 до 3 в зависимости от концентрации лигандов. Следует отметить, что многообразие взаимодействий в обсуждаемых экстракционных системах Tb^{3+} -ТГМАМ-АА-ДП(ДФГА) обуславливает трудности в однозначном определении состава экстрагирующихся соединений тербия.

Для понимания механизма экстракции в многокомпонентных экстракционных системах РЗЭ, как и для направленного синтеза смешанных β -дикетонатов РЗЭ с заданными свойствами, необходимы сведения о конкурирующей способности исходных ацидолигандов. На основании полученных нами данных исследования смешанного комплексобразования РЗЭ с β -дикетонами и нейтральными лигандами установлена зависимость устойчивости комплексов с β -дикетонами от донорных свойств нейтральных лигандов: ДИП \geq ФЕН $>$ ТФФО $>$ ТОФО $>$ ТБФ.

Интерес к координационным соединениям европия с аминокислотами связан с возможностями замены им биогенных металлов с последующим использованием спектральных свойств иона европия как люминесцирующего зонда. Информация о способах координации аминокислот в комплексных соединениях, в том числе с трис- β -дикетонатами европия, имеет значение не только по причине важной биологической роли аминокислот, но и в

связи с возможностью использования β -дикетонатов РЗЭ в качестве селективных экстрагентов и эффективных мембранных носителей аминокислот – рецепторов цвиттер-ионов аминокислот [23].

Как сказано выше, при экстракции европия β -дикетонами определяющим фактором, влияющим как на показатели экстракции, так и на состав экстрагирующихся соединений, является значение pH водной фазы. В свою очередь, аминокислота в водном растворе при $\text{pH} < 7$, а точнее близком к pI – изоэлектрической точке, представляет собой цвиттер-ион с координационно-насыщенным атомом азота $\text{H}_3\text{N}^+\text{CHR}\text{COO}^-$.

Коэффициенты распределения европия при экстракции АА в присутствии аминокислот

Экстракционная система, моль/л		D_{Eu}
Водная фаза	Органическая фаза, бензол	
$\text{Eu}^{3+} - 6,6 \cdot 10^{-3}$; $\text{pH} = 6-7$		
Глицин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	7,1
α -аланин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	6,1
Валин – $3,2 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	5,4
Аспарагин – $3,5 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	5,8
Аргинин – $3,1 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	3,9
Цистеин – $3,6 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	2,4
Гистидин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	8,3
Глутамин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	5,2
Глутаминовая к-та – $3,4 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	3,2
Метионин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	2,8
Орнитин – $3,0 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	3,1
Пролин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	9,4
Серин – $3,7 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	7,9

Если аминокислота содержит в боковой цепи дополнительные функциональные группы, то количество различных форм в растворе увеличивается. Для большинства аминокислот значение pH существования в растворе бетаиновой формы составляет 6–6,5. Бетаиновый азот не может координировать лантаноид, и координация осуществляется атомами кислорода карбоксильной группы. Однако при переходе к pH, равному или превышающему 7, заряд бетаинового азота понижается, и, если раньше не произойдет гидролиз европия, могут возникнуть устойчивые пятичленные металлоциклы. Очевидно, что способы координации аминокислоты будут определять и состав экстрагирующихся комплексов европия, и показатели экстракции.

Экстракцию проводили растворами β -дикетонов – ацетилацетона, дибензоилметана, гексафторацетилацетона и теноилтрифторацетилацетона в бензоле и гексане из нитратных и хлоридных водных растворов европия в присутствии аминокислот. Коэффициенты распределения европия при экстракции АА в присутствии различных аминокислот приведены в таблице.

Экстракционными методами установлено, что в органическую фазу извлекается смешанный комплекс с соотношением компонентов $\text{Eu} : \beta\text{-дикетон} : \text{Gly} = 1 : 3 : 2$. Об образовании разнолигандных комплексов европия с ацетилацетоном и аминокислотами

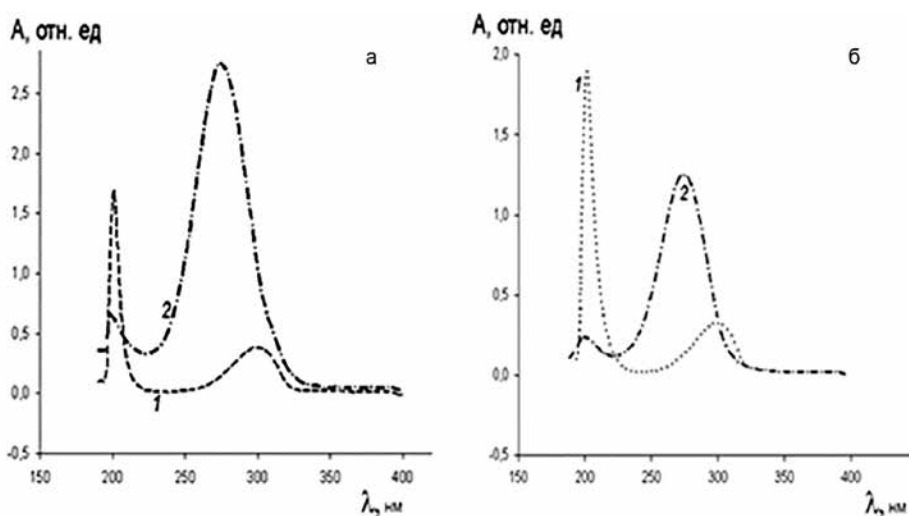


Рис. 3. Спектры поглощения: а – Ser (рН = 7) (1) и комплекса $\text{Eu}(\text{AA})_3(\text{Ser})_2$ (2), б – Pro (рН = 7) (1) и комплекса $\text{Eu}(\text{AA})_3(\text{Pro})_2$ (2)

свидетельствуют усиление интенсивности поглощения и изменения в спектрах поглощения растворов комплексов по сравнению со спектрами исходного трис-ацетилацетоната европия и аминокислоты (рис. 3). Интенсивность поглощения разнолигандного комплекса увеличивается при росте концентрации аминокислоты. Поскольку β -дикетоны являются бидентатными лигандами, а в органической фазе в данных экстракционных системах доказано образование трис- β -дикетонатов европия, то для достижения наиболее характерного координационного числа европия две молекулы глицина могут координироваться к центральному атому европия.

При этом с учетом данных исследования аналогичных экстракционных систем и того факта, что при указанных значениях рН водной фазы аминокислоты находится преимущественно в бетаиновой форме [3], можно утверждать, что глицин при образовании смешанных комплексных соединений с β -дикетонатами европия в органической фазе будет сохранять бетаиновую структуру.

Факт образования в органической фазе таких смешанных комплексных трис- β -дикетонатов европия с глицином подтверждается данными исследования экстракционных систем методами ИК и люминесцентной спектроскопии.

Так, в ИК-спектрах экстрактов с глицином появляются дополнительные полосы в области 3100 см^{-1} , характерные для поглощения валентных колебаний ионизированных аминогрупп NH_3^+ . В отличие от ИК-спектра экстрактов трис-ацетилацетоната или гексафторацетилацетоната европия, в ИК-спектрах экстракта этих β -дикетонатов с глицином присутствует также характерная для аминокислот интенсивная полоса поглощения вблизи 1300 см^{-1} [1]. Также в области $1560\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются наряду с полосами поглощения, обусловленными валентными колебаниями групп (C=O) АА или ГФАА, дополнительные полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями ионизированных карбоксильных групп (COO^-) и деформационных колебаний NH_3^+ -групп глицина. Следовательно, в исследуемых экстрактах молекулы аминокислоты при образовании смешанных соединений с β -дикетонатами европия сохраняют бетаиновую структуру, координируясь к иону европия через кислород депротонированной карбоксильной группы.

Для подтверждения состава и строения разнолигандных комплексных β -дикетонатов европия с аминокислотами, образующихся в органической фазе, было выполнено квантово-химическое моделирование геометрической структуры комплекса без учета влияния среды.

Согласно квантово-химическим расчетам при вхождении второй молекулы глицина в координационную сферу иттрия в трис-комплексах как с АА, так и с ГФАА, устойчивость комплекса повышается, а по сравнению с комплексами состава $Y : AA : Gly$ и $Y : ГФАА : Gly$ выигрыш энергии составляет соответственно 97,243 и 131,524 ккал/моль. Установлено, что молекулы глицина координируют ион лантанида кислородом депротонированной карбоксильной группы, а между NH_3^+ -группой Gly и кислородом β -дикетона образуется водородная связь.

Разнолигандные кристаллические комплексные соединения РЗЭ с β -дикетонами и аминокислотами состава $M(\beta)_3 \cdot (AK)_2$, где $M = La, Eu, Tb, Dy, Lu$; β – ГФАА или ТТА; АК-глицин, β -аланин, α -аланин, валин, норвалин, аспарагин, гистидин, пролин, серин, цистеин получены экстракцией растворами ГФАА или ТТА в гексане или бензоле из водного раствора с pH = 6–7 хлорида РЗЭ и аминокислоты при мольном отношении $Ln^{3+} : \beta : АК = 1 : 2 : 3$. С АА кристаллические разнолигандные соединения с аминокислотами в аналогичных условиях выделить не удалось.

Спектры люминесценции аддуктов гексафторацетилацетонатов европия $Eu(ГФАА)_3 \cdot 2AK$ состоят из одной интенсивной и трех слабых линий перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$, трех интенсивных линий перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$ и одиночной линии средней интенсивности ${}^5D_0-{}^7F_0$ -перехода (рис. 4, а, б). По характеру расщепления полос переходов спектры люминесценции синтезированных аддуктов отличаются от спектра дигидрата трис-гексафторацетилацетоната европия (рис. 4). Химический и спектроскопический анализ показывает, что соединения не содержат координированных молекул воды (поглощение $\nu(OH)$ в области 3400–3000 cm^{-1} отсутствует). Изменение характера спектров люминесценции изучаемых соединений по сравнению со спектром дигидрата гексафторацетилацетоната европия указывает на изменение ближнего окружения иона Eu^{3+} , связанное с заменой молекул воды на молекулы аминокислоты. Можно предположить, что аминокислота в исследуемых соединениях выступает в качестве нейтрального лиганда, замещая две молекулы воды в координационной сфере иона Eu^{3+} . Наличие в спектрах люминесценции рассматриваемых аддуктов европия одиночной линии в области ${}^5D_0-{}^7F_0$ -перехода (17 226–17 242 cm^{-1}) наряду с данными рентгенографического исследования указывает на однородность состава полученных соединений. Интенсивность линии ${}^5D_0-{}^7F_0$ -перехода в спектрах люминесценции исследуемых аддуктов европия больше интенсивности линии

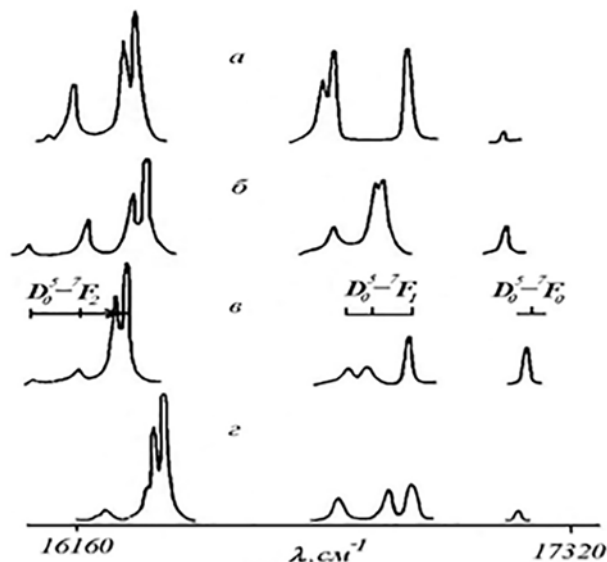


Рис. 4. Спектры люминесценции $Eu(ГФАА)_3 \cdot 2Про$ (а); $Eu(ГФАА)_3 \cdot 2Вал$ (б); $Eu(ГФАА)_3 \cdot 2(\beta-Ала)$ (в); $Eu(ГФАА)_3 \cdot 2H_2O$ (г) при 77 К (интенсивность полос ${}^5D_0-{}^7F_0,1$ -перехода по отношению к $I({}^5D_0-{}^7F_2)$ увеличена в 5 раз)

этого же перехода в спектрах $\text{Eu}(\text{ГФАА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это связано, по-видимому, с понижением симметрии ближайшего окружения иона Eu^{3+} при вхождении молекул аминокислоты в состав комплекса.

Лиганды, в составе молекул которых имеется несколько пар донорных групп, например 1, 2, 4, 5-бензолтетракарбоновая кислота или пиромеллитовая кислота, при взаимодействии с солью металла могут выполнять роль мостиковых, что приводит к образованию полиядерных соединений [17]. При изменении соотношения реагентов и температуры из реакционной смеси при $\text{pH} = 6$ выделены трис-хелаты европия с пиромеллитовой кислотой следующего состава: $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_{16}$; $\text{Eu}_2(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_6$; $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{L})_m$, где L – нейтральный лиганд – ФЕН, ТФФО, ТИБФ, ТБФ; ДМФА; $m = 1; 2; 3$ для ФЕН; $m = 1$ для ТФФО и ДМФА; $m = 3$ для ТИБФ и ТБФ. Молекулярные массы полученных полиядерных соединений, рассчитанные по содержанию концевых групп, имеют значения $(8\text{--}20) \cdot 10^3$. Полихелаты европия с пиромеллитовой кислотой наибольшей молекулярной массы получаются при эквимольном соотношении реагентов.

В структуре дигидрата пиромеллитовой кислоты [17] наблюдается различие между четырьмя карбоксильными группами: среднее отклонение длин связей С–О составляет 0,091 Å (расстояния равны 1,213; 1,294; 1,209; 1,310 Å, карбоксильные группы повернуты относительно бензольного кольца соответственно на 17,9 и 74,4°). Повороты карбоксильных групп обусловлены отталкиванием кислорода соседних COOH -групп, а также образованием трехмерной сетки из водородных связей [17]. Неэквивалентность карбоксильных групп приводит к появлению в ИК-спектре дигидрата пиромеллитовой кислоты сразу нескольких характеристических частот протонированных COOH -групп в области 1615–1720 cm^{-1} . В ИК-спектрах изучаемых полихелатов европия отсутствуют полосы поглощения протонированных карбоксильных групп при 1620–1720 cm^{-1} . Кислотный лиганд в комплексе $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ для координационного взаимодействия использует все четыре карбоксильные группы. Сложная структура полос поглощения в области валентных асимметричных $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ (1500–1590 cm^{-1}) и симметричных $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ (1360–1420 cm^{-1}) колебаний связей координированных карбоксильных групп указывает на неэквивалентность последних в изучаемых соединениях.

При облучении ультрафиолетовым светом разнолигандные полиядерные комплексы с пиромеллитовой кислотой дают интенсивную люминесценцию. Наличие в спектрах люминесценции рассматриваемых полихелатов одиночной линии в области ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_3$ -перехода (17 230–17 280 cm^{-1}) наряду с данными рентгенографического исследования указывает на однородность состава координационных центров полученных соединений, т.е. на идентичность окружения ионов Eu^{3+} в полихелатах. Наибольшим квантовым выходом обладает разнолигандный комплекс с 1,10-фенантролином.

Изучено комплексообразование европия и тербия с β -дикетонами в присутствии полифункциональных органических соединений. Установлено увеличение коэффициентов распределения РЗЭ при экстракции бензолом или хелатообразующими экстрагентами при введении в водную фазу трис-(гидрокси-метил)-аминометана, участвующего в образовании экстрагирующихся комплексов РЗЭ и одновременно поддерживающего эффективное значение pH водной фазы. Выявлены экстракционные системы, характеризующиеся синергическим эффектом, установлены составы экстрагирующихся соединений. Показано, что рост коэффициентов распределения в исследованных системах обусловлен образованием хорошо экстрагирующихся разнолигандных комплексов. Исследованы составы образующихся в органической фазе комплексных соединений, из насыщенных экстрактов выделены разнолигандные комплексы.

Методами квантово-химического моделирования, ИК и люминесцентной спектроскопии определены способы координации β -дикетона и аминокислоты в разнолигандном комплексе. Установлено, что молекулы аминокислот координируют ион Eu^{3+} атомом кислорода карбоксильной группы с сохранением бетаиновой структуры, при этом NH^{3+} -группа аминокислоты посредством водородной связи взаимодействует с одним из кислородов β -дикетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностранная литература, 1963. 444 с.
2. Борисова Н.Е., Сафиулина А.М., Книжников В.А., Решетова М.Д., Лизунов А.В. Комплексообразование урана (VI) и европия (III) с новыми полидентатными пинцетными лигандами в водных системах // ЖНХ. 2017. Т. 62, № 2. С. 254–259.
3. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М., 1980. 350 с.
4. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. Комплексообразование европия (III) с фотодитазинном по данным люминесцентной и ИК-спектроскопии // ЖНХ. 2020. Т. 65, № 3. С. 327–333.
5. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Соппа И.В. Экстракция европия из нитратных растворов в присутствии трис-(гидроксиметил)-аминометана и исследование продуктов пиролиза экстрактов // ЖНХ. 2008. Т. 53, № 4. С. 701–704.
6. Alexander O.T., Kroon R.E., Brink A., Visser H.G. Symmetry correlations between crystallographic and photoluminescence study of ternary beta-diketonate europium(III) based complexes using 1,10-phenanthroline as the ancillary ligand // Dalton Trans. 2019. Vol. 48, N 42. P. 16074–16082.
7. Andraud C., Maury O. Lanthanide complexes for nonlinear optics: from fundamental aspects to applications // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. N 29–30. P. 4357–4371.
8. Bünzli J.C.G. Lanthanide light for biology and medical diagnosis // J. Lumin. 2016. Vol. 170, pt 3. P. 866–878.
9. Divya V., Reddy M.L.P. Visible-light excited red emitting luminescent nanocomposites derived from Eu³⁺-phenanthrene-based fluorinated β-diketonate complexes and multi-walled carbon nanotubes // J. Mater. Chem. C. 2013. N 1. P. 160–170.
10. Francis B., Nolasco M.M., Brandao P., Ferreira R.A.S., Carvalho R.S., Cremona M., Carlos L.D. Efficient Visible-Light-Excitable Eu³⁺ Complexes for Red Organic Light-Emitting Diodes // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. Iss. 14. P. 1260–1270.
11. Kisel K.S., Linti G., Starova G.L., Sizov V.V., Melnikov A.S., Pushkarev A.P., Bochkarev M.N., Grachova E.V., Tunik S.P. Syntheses, structures, and photophysical properties of eu and lu diketonates with a neutral polydentate imidazolymethanamine ligand // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. N 10. P. 1734–1743.
12. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Romanova K.A., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Y.G. Influence of lewis bases on the mesogenic and luminescent properties of homogeneous films of europium (III) tris(β-diketonate) adducts // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. N 3. P. 639–645.
13. Kovacs T.A., Felinto M.C.F.C., Paolini T.B., Ali B., Nakamura L.K.O., Teotonio E.E.S., Brito H.F., Malta O.L. Synthesis and photoluminescence properties of [Eu(dbm)₃ · PX] and [Eu(acac)₃ · PX] complexes // J. Lumin. 2018. Vol. 19, N 3. P. 98–105.
14. Lima G.B.V., Bueno J.C., da Silva A.F., Neto A.N.C., Moura R.T., Teotonio E.E.S., Malta O.L., Faustino W.M. Novel trivalent europium beta-diketonate complexes with N-(pyridine-2-yl)amides and N-(pyrimidine-2-yl)amides as ancillary ligands: photophysical properties and theoretical structural modeling // J. Lumin. 2020. Vol. 219, paper № 116884.
15. Neto A.N.C., Teotonio E.E.S., Sá G.F., Brito H.F., Legendziewicz J., Carlos L.D., Felinto M.C.F.C., Gawryszewska P., Moura R.T.Jr., Longo R.L., Faustino W.M., Malta O.L. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances // Handb. Phys. Chem. Rare Earths. 2019. Vol. 56. P. 55–162.
16. Panyushkin V.T., Nikolaev A.A., Skachkov A.F., Sklyarov D.S., Sokolov M.E. Light conversion properties of thin films based on Terbium (III) 2-Phenoxylbenzoate // J. Appl. Spectrosc. 2019. Vol. 86, N 5. P. 908–911.
17. Santos L.H.R., Krawczuk A., Franco C.H.J., Diniz R. Crystal structure, vibrational frequencies and polarizability distribution in hydrogen-bonded salts of pyromellitic acid // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 2020. Vol. 76. P. 144–156.
18. Santos E.R., Freire R.O., Costa N.V.Jr., Paz F.A.A., Simone C.A., Júnior C.A., Araújo A.A.S., Nunes L.A.O., Mesquita M.E., Rodriguez M.O. Theoretical and experimental spectroscopic approach of fluorinated Ln³⁺-β-Diketonate complexes // J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 114, N 30. P. 7928–7936.
19. Sessler J.L., Miller R.A. Texaphyrins: New drugs with diverse clinical applications in radiation and photodynamic therapy // Biochem. Pharmacol. 2000. Vol. 59, N 7. P. 733–739.
20. Wangc X.H., Chang H.J., Xie J., Zhao B.Z., Liu B.T., Xu S.L., Pei W.B., Ren N., Huang L., Huang W. Recent developments in lanthanide-based luminescent probes // Coord. Chem. Rev. 2014. Vol. 273–274. P. 201–212.
21. Xu H., Sun Q., An Z., Wei Y., Liu X. Electroluminescence from europium (III) complexes // Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 293–294. P. 228–249.
22. Zhang P., Kimura T. Complexation of Eu (III) with dibutyl phosphate and tributyl phosphate // Solvent Extr. Ion Exch. 2006. Vol. 24, N 2. P. 149–163.
23. Zhang X., Xie A.D., Wu Y.W., Gao Z.H., Xie H.D. Synthesis and luminescent properties of novel red-emitting Eu (III) complexes based on alanine aliphatic derivatives with different optical rotation // Mater. Res. Exp. 2020. Vol. 7, N 2, paper № 025102.
24. Zhang L., Wang X., Zhao X.-Y. The reversible mechanofluorochromic property of an asymmetric diketonate boron complex at room temperature // J. Lumin. 2018. Vol. 202. P. 420–426.