

Литература

- [1] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. ЖЭТФ, Письма в Редакцию, 3, 494, 1966.
 [2] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. Сб. «Нелинейная оптика». Изд. «Наука», Новосибирск, 1968, стр. 293.
 [3] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. Ж. прикл. спектр., 7, 498, 1967; P. P. Feofilov, V. V. Ovsyankin. Appl. Opt., 6, 1828, 1967.

Поступило в Редакцию 7 июля 1969 г.

УДК 535.34+535.37

ПОЛОСЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КОМПЛЕКСАХ ИОНОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ С АРОМАТИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

В. Л. Ермолаев, Н. А. Казанская, А. А. Петров и Ю. И. Херузе

В данной работе были исследованы электронные спектры поглощения и люминесценция растворов комплексов редкоземельных ионов с ароматическими кислотами: бензойной, *o*-оксибензойной (салициловой), 2,4-диоксибензойной (β -резорциловой), *o*-метоксибензойной, фталевой, антралиловой, диметилантралиловой и другими кислотами в метаноле при 293° К. В спектрах поглощения комплексов европия с салициловой, β -резорциловой, антралиловой и самария с β -резорциловой кислотой были обнаружены дополнительные длинноволновые полосы, которые отсутствовали в тех же комплексах тербия. Мы предположили, что новые полосы поглощения являются полосами переноса электрона от лигандов к редкоземельному иону.

Полосы переноса заряда в комплексах лантаноидов в отличие от металлов переходной группы встречаются редко [1]. Отличительными признаками полос переноса заряда являются [1, 2]: 1) уменьшение частоты полос в ряду $\text{Eu} < \text{Yb} < \text{Sm} < \text{Tm}$ в соответствии с изменением потенциала восстановления $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ ($\text{Eu} - 0.43$; $\text{Yb} - 1.15$; $\text{Sm} - 1.55$) [3, 2]; 2) сравнительно большая полуширина — около $2.4 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ в отличие от переходов $4f-5d$ ($1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$); 3) большее, чем в случае переходов, $f-f$ и $4f-5d$ смещение полос при замене лигандов.

На рисунке приведены спектры поглощения комплексов Eu , Yb , Sm , Tb с β -резорциловой (а); с салициловой (б); с антралиловой (в) кислотами в растворе метанола. Приготовление комплексов описано в работе [4], кроме того, салицилаты и бензоаты получались по методике, предложенной Ермоленко для салицилатов редких земель [5]. В подписи к рисунку в каждом случае указаны отношения: металл : лиганд : метилат натрия в растворе. Для сравнения на рисунке приведены спектры поглощения кислот и натриевых солей. Как видно из рисунка, при комплексообразовании происходит небольшое смещение, расширение полос поглощения лигандов и возникновение новых полос: коротковолновой более интенсивной (не интерпретирована) и длинноволновой (по нашему предположению полоса переноса заряда), за исключением антралиловой кислоты, где заметна только одна полоса переноса заряда. Полосы первого типа (коротковолновые) были обнаружены нами ранее [4] в комплексах тербия почти со всеми кислотами — бензойной, *o*-метоксибензойной, *n*-оксибензойной и др. Эти полосы зависят от замещающих групп в молекуле лиганда и не зависят от природы редкоземельного иона. Их появление, по-видимому, обусловлено существенным изменением π -электронной системы лигандов при комплексообразовании. Таким возмущающим фактором может быть возникновение ковалентной связи в комплексе с участием π -электронов [6]. Наиболее интересными являются длинноволновые полосы, полуширина их превышает 4000 см^{-1} , интенсивность $\epsilon_{\text{мол. децил.}} = 10 \div 70$. Эти полосы обнаружены только в комплексах с лигандами, содержащими сильную электронодонорную группу, способную к координации в орто-положении к карбоксильной группе. Полосы отсутствуют в комплексах с мета- и пара-изомерами окси- и аминокислот, а также в комплексах с *o*-метоксибензойной и фталевой кислотами. Очевидно, появление полос связано с образованием в комплексе хелатного кольца.

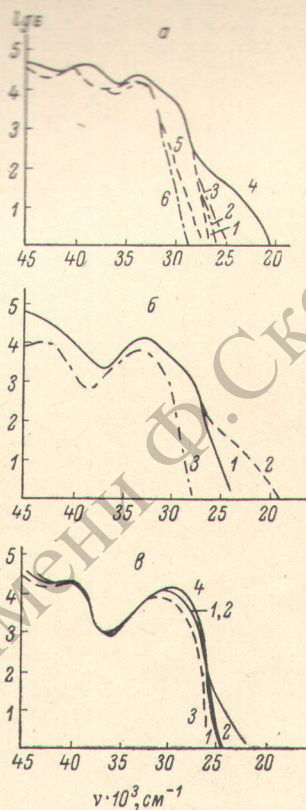
Длинноволновые полосы не могут быть обусловлены эффектом растворения, так как заметная желтая окраска наблюдается, например, в твердом салицилате европия и отсутствует в салицилате тербия. На примере спектров поглощения комплексов с β -резорциловой кислотой можно проследить коротковолновое смещение полос в ряду Eu , Yb , Sm . Поскольку полуширина полосы переноса заряда практически не зависит

от редкоземельного иона, положение их можно приближенно оценить по длинноволновому краю полос поглощения [2]. На рисунках, а отчетливо видны полосы для Eu и Yb. Для комплексов тербия эта полоса сливается с более коротковолновыми и более интенсивными полосами. Расстояние между полосами переноса заряда европия и иттербия по литературным данным [7] обычно составляет 4000 см^{-1} , с чем хорошо согласуются наши результаты. Что касается полосы поглощения в комплексе самария, то она, очевидно, уже сильно искажена наличием коротковолновой полосы и точность определения здесь значительно ниже; однако если считать, что частота полосы переноса заряда в ряду редких земель линейно растет с ростом потенциала восстановления [2], то у самария с β -резорциловой кислотой она должна была полностью закрываться поглощением лигандов. Значительное отклонение от линейной зависимости между частотой полосы и потенциалом восстановления наблюдалось ранее для циклопентадиена иттербия и объясняется увеличением ковалентности связи в комплексе [7].

Для комплексов самария, европия, тербия и диспрозия с ароматическими кислотами при возбуждении в полосах поглощения лигандов мы наблюдали, как правило, интенсивную люминесценцию трехзарядных ионов, которая обусловлена внутримолекулярным переносом энергии от триплетного уровня комплекса к резонансному уровню иона. Однако для комплексов Eu, Sm, у которых имеется длинноволновая полоса переноса заряда, люминесценция полностью отсутствует, например, β -резорцилат европия, β -резорцилат самария, комплекс Eu с антралиловой кислотой. По расположению нижних возбужденных уровней лигандов, оцениваемых по спектрам поглощения и фосфоресценции комплексов Gd и высоте резонансных уровней редких земель, эти соединения должны были бы люминесцировать [8]. Появление с длинноволновой стороны спектра поглощения полос переноса заряда в комплексах во всех случаях сопровождалось полным исчезновением люминесценции трехзарядных ионов при возбуждении не только в полосе переноса заряда, а и в полосах поглощения лигандов. Очевидно, что перенос электрона от органической части комплекса к металлу с восстановлением последнего до двухвалентного состояния происходит при возбуждении в любой полосе поглощения комплекса, в том числе и в полосах, соответствующих возбуждению, локализованному первоначально в органической части.

Таким образом, зависимость положения обнаруженных нами длинноволновых полос поглощения комплексов ароматических кислот от потенциалов восстановления трехзарядных ионов редкоземельных элементов, их частота и интенсивность однозначно показывают, что эти полосы являются ответственными электронами переноса с переносом заряда от органических лигандов к ионам редких земель. Появление полос переноса заряда сопровождается исчезновением люминесценции комплексов.

В заключение мы благодарим А. В. Мининскую за предоставление азотнокислых солей и солицилатов редких земель.



Спектры поглощения комплексов в метаноле при 293° K .

а — комплексы с β -резорциловой кислотой (1 : 3 : 4): 1 — Tb^{3+} , 2 — Sm^{2+} , 3 — Yb^{3+} , 4 — Eu^{3+} , 5 — Na^{+} , 6 — кислота; б — комплексы с салициловой кислотой (1 : 3 : 3): 1 — Tb^{3+} , Sm^{2+} , 2 — Eu^{3+} , 3 — кислота; в — комплексы с антралиловой кислотой (1 : 3 : 3): 1 — Tb^{3+} , Sm^{2+} , Yb^{3+} , 2 — Eu^{3+} , 3 — Na^{+} , 4 — кислота. Концентрация комплексов $5 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ М.

Литература

- [1] С. К. Jørgensen, *Nord. Fys. J. III*, 1962; С. К. Jørgensen, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, London, 1962.
- [2] I. C. Barnes, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1964; I. C. Barnes, P. Day, *J. Chem. Soc.*, 3886, 1962.
- [3] В. А. Архангельская, Н. Н. Феофилов, *Proc. Intern. Confer. Lumin.*, 1966, *Vladivost. J.*, 1967, 1968.
- [4] Н. П. Богородицкий, Е. А. Казанская, Ю. И. Херузе, Д. Б. Чеснокова, *Ж. физ. спектр.*, 6, 66, 1967.

- [5] В. Е. Ермоленко. Химия растворов редкоземельных элементов. Изд. АН УССР, 148, 1962.
- [6] D. D. Perrin. Organic Complexing Reagents: Structure, Behavior and Application to Inorganic Analysis, Intersci. publ. New York. 1964.
- [7] R. Pappalardo, C. K. Jørgensen. J. Chem. Phys., 46, 632, 1967.
- [8] G. A. Grosby. Molec. Cryst., 1, 37, 1966.

Поступило в Редакцию 10 июля 1969 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины