

УДК 535.373+541.49+546.65

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Б. МЕШКОВА, Л. И. КОНОНЕНКО, А. А. КУЧЕР,
академик АН УССР Н. С. ПОЛУЭКТОВ

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ С β -ДИКЕТОНАМИ

Как известно, β -дикетонаты элементов III группы — алюминия, скандия и других — проявляют способность к фосфоресценции при низких температурах ⁽¹⁾. Предложено определять гадолиний по фосфоресценции его комплекса с дибензоилметаном при охлаждении жидким азотом ($t = -77^\circ \text{K}$) ⁽²⁾.

В последнее время показано, что многие органические соединения, фосфоресцирующие в растворе при 77°K , способны к фосфоресценции также и при комнатной температуре в виде адсорбатов на фильтровальной бумаге ^(3, 4). Это явление предложено использовать для целей анализа.

Представляло интерес выяснить, способны ли в этих условиях к фосфоресценции β -дикетонаты ряда трехвалентных металлов.

Результаты и их обсуждение. Регистрацию спектров люминесценции производили при возбуждении ультрафиолетовым светом лампы СВД-120А. Применялся однодисковый фосфороскоп со скоростью вращения диска 3000 об/мин. Момент освещения образца был синхронизирован со вспышкой ртутной лампы. Фосфоресценция наблюдалась каждые 2,5 мсек. после освещения образца. Регистрация спектров фосфоресценции, а также общего свечения (фосфоресцентного и флуоресцентного) осуществлялась с помощью спектрографа ИСП-51 и фотоэлектрической приставки ФЭП-1.

Определение среднего времени жизни (τ) триплетного состояния производилось с помощью установки, включавшей ксеноновую лампу-вспышку, светофильтры для выделения возбуждающего излучения (УФС-2) и фосфоресцентного (ЖС-3 и интерференционный светофильтр с максимумом пропускания при максимуме фосфоресценции). Приемником света служил фотоумножитель ФЭУ-19А, сигнал с которого подавался на вход запоминающего осциллографа С8-9А, и из хода получаемой на экране осциллографа кривой вычисляли значение τ — времени, за которое интенсивность свечения уменьшается до $1/e$ своего первоначального значения.

Растворы хлоридов редкоземельных элементов (р.з.э.) готовили путем обработки соответствующих окислов р.з.э. соляной кислотой с последующим удалением избытка ее выпариванием. Растворы β -дикетонов (0,1 М) готовили путем растворения веществ в этаноле или ацетоне.

Каплю раствора хлорида р.з.э. наносили на хроматографическую бумагу или фильтр с синей лентой, давали подсохнуть, а затем наносили каплю раствора β -дикетона. В случае ацетилацетона (АА) и дибензоилметана (ДБМ) влажное еще пятно обрабатывали парами аммиака. После нанесения всех реактивов бумагу высушивали сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу при температуре не выше 100° в течение 30 мин. и охлаждали в эксикаторе над серной кислотой.

При облучении ультрафиолетовым светом полученных на бумаге адсорбатов наиболее яркое свечение наблюдается в случае комплекса гадолиния с теноилтрифторацетоном (ТТА) — зеленого цвета — и иттрия с ТТА — желто-оранжевого цвета, во всех остальных случаях свечение значительно слабее и имеет различные оттенки от оранжевого до желто-зеленого. Свечение исчезает при нахождении во влажной атмосфере в течение 20–30 мин. и восстанавливается после повторного высушивания.

На рис. 1 приведены спектры люминесценции и фосфоресценции комплексов Gd и Y с АА и ТТА. Максимальная интенсивность свечения принята за 100%.

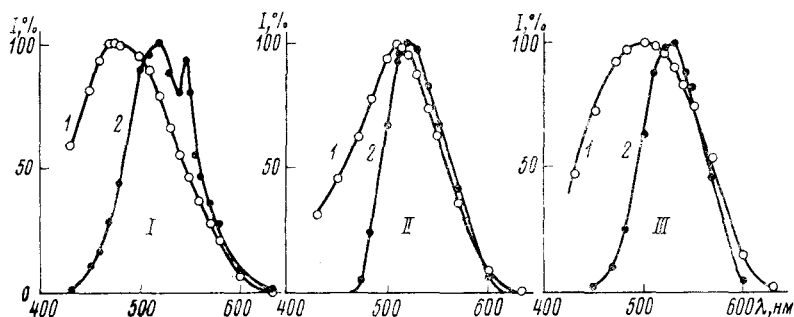


Рис. 1. Спектры люминесценции (1) и фосфоресценции (2) комплексов Gd (I, II) и Y (III) с АА (I) и ТТА (II, III)

В соответствии с литературными данными, наблюдается сдвиг в длинноволновую область спектров фосфоресценции относительно спектров люминесценции от 15 до 70 нм.

В табл. 1 приведены спектроскопические характеристики некоторых исследованных β-дикетонатов р.з.э. и Sc. Установлено, что затухание носит экспоненциальный характер.

Таблица 1

Спектроскопическая характеристика адсорбатов комплексов р.з.э. с β-дикетонами

Адсорбат	Спектры люминесценции		Спектры фосфоресценции		$\Delta\nu$, см ⁻¹	τ , мсек.
	$\lambda_{\max}$, нм	$\nu_{\max}$, см ⁻¹	$\lambda_{\max}$, нм	$\nu_{\max}$, см ⁻¹		
Gd-АА	475	21020	520	19250	1770	0,19
Gd-ДБМ	490	20400	545	18350	2670	0,20
Gd-ТТА	510	19600	510	19600	800	1,90
La-ТТА	510	20000	520	19250	350	0,18
Y-ТТА	500	20000	530	18870	1130	0,11
Sc-ТТА	500	20000	525	19050	950	0,22

В работах (⁵, ⁶) полученные значения τ фосфоресценции комплексов р.з.э. с ДБМ находятся в пределах от 2 мсек. для Gd до 300 мсек. для Sc (данные относятся к стеклообразным растворам при 77° K). Как видно из данных табл. 1, полученные нами значения τ фосфоресценции β-дикетонатов р.з.э. и Sc, адсорбированных на бумаге, значительно ниже первых и лишь в случае комплекса гадолиния с ТТА значение τ адсорбата при комнатной температуре близко к τ комплекса Gd с ДБМ, полученному при 77° K.

Нами была сделана попытка определить чувствительность реакции при капельном выполнении ее на бумаге. Растворы р.з.э. брались в убывающей концентрации, выполнялась реакция и наблюдалось свечение без фосфороскопа. При этом было установлено, что визуально можно наблюдать свечение Gd при содержании его 0,1 мкг в 0,02 мл, La, Lu, Y 2 мкг в 0,02 мл и Sc 20 мкг в 0,02 мл.

Лаборатории
Института общей и неорганической химии
Академии наук УССР
Одесса

Поступило
24 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита, Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, М., 1972, стр. 295. ² Е. А. Божевольнов, Е. А. Соловьев, В сб.: Современные методы анализа, М., 1965, стр. 75. ³ S. L. Wellons, R. A. Paynter, J. D. Winefordner, Spectrochim. acta, v. 30A, 2133 (1974). ⁴ R. A. Paynter, S. L. Wellons, J. D. Winefordner, Anal. Chem., v. 46, 736 (1974). ⁵ P. Yuster, S. J. Weissman, J. Chem. Phys., v. 17, 1182 (1949). ⁶ S. J. Weissman, J. Chem. Phys., v. 18, 1258 (1950).