

СУНЦ МГУ школа им. Колмогорова

Курсовая работа по химии

Тема: «Нанесение пленок нафтилдикарбоксилата европия методом
разнолигандного комплексообразования и разложения»

Подготовили: Мухалева Е. В.

Ушаков С. А.

Научный руководитель: Гудилин Е.А.

Уточникова В.В.

Москва 2011

Введение

Актуальность проблемы. В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ) находят широкое применение в различных областях науки, техники и производства. Наличие люминесценции в комплексных соединениях лантаноидов позволяет использовать их в прозрачных полимерных материалах (концентраторы солнечной энергии, светотрансформирующие материалы, устройства отображения информации). Направленный синтез соединений РЗЭ, способных к люминесценции, требует выявления взаимосвязи между составом координационной сферы, природой химической связи металл-лиганд, электронным строением комплексов, люминесцентными и фотохимическими свойствами. Анализ литературы свидетельствует об актуальности фундаментальных и практико - ориентированных исследований о взаимосвязи люминесцентных параметров Ln^{3+} с характеристиками электронного строения.

Цель работы состоит в синтезе, выделении и исследовании люминесцентных комплексов РЗЭ с рядом органических лигандов. Для достижения этой цели нужно выполнить такие *задачи*:

- проведение литературного анализа по соответствующей теме;
- оптимизация метода синтеза выбранного комплекса РЗЭ;
- изучение состава и свойств полученного комплекса.

Литературный обзор

1. Химия РЗЭ

1.1. Электронная конфигурация РЗЭ

Редкоземельные элементы - семейство из 17 химических элементов III группы периодической системы. Электронная конфигурация РЗЭ дана в табл. 1, у ионов M^{3+} ($M = Sc, Y, La$) устойчивая конфигурация инертных газов. У Sc, Y и La в образовании химической связи участвуют d- и s-электроны, у других РЗЭ могут участвовать также f-электроны, однако близкие химические свойства РЗЭ определяются главным образом внешними d-и s-электронами. Поэтому эти элементы объединены в одну группу.

Табл. 1-ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ, АТОМНЫЕ И ИОННЫЕ РАДИУСЫ РЗЭ

Ат. н.	Металл	Конфигурация внеш. электронных оболочек M^0 в газовом состоянии	Число электронов на 4f-орбитали		Атомный и ионный* радиусы, нм		
			M^0	M^{3+}	M^0	M^{3+}	
21	Sc	$3d^1$	$4s^2$		0	0,164	0,089
39	Y	$4d^1$	$5s^2$		0	0,181	0,104
57	La	$5d^1$	$6s^2$	0	0	0,187	0,117
58	Ce	$4f^1$	$6s^2$	1	1	0,183	0,115
59	Pr	$4f^3$	$6s^2$	2	2	0,182	0,113
60	Nd	$4f^4$	$6s^2$	3	3	0,182	0,111
61	Pm	$4f^5$	$6s^2$	4	4	-	0,111
62	Sm	$4f^6$	$6s^2$	5	5	0,181	0,110
63	Eu	$4f^7$	$6s^2$	7	6	0,202	0,109
64	Gd	$4f^7$	$5d^1$	7	7	0,179	0,115
65	Tb	$4f^9$	$6s^2$	8	8	0,177	0,106
66	Dy	$4f^{10}$	$6s^2$	9	9	0,177	0,105
67	Ho	$4f^{11}$	$6s^2$	10	10	0,176	0,104
68	Er	$4f^{12}$	$6s^2$	11	11	0,175	0,103
69	Tm	$4f^{13}$	$6s^2$	12	12	0,174	0,102
70	Yb	$4f^{14}$	$6s^2$	14	13	0,193	0,101
71	Lu	$4f^{14}$	$5d^1$	14	14	0,174	0,100

* Ионные радиусы даны по Шеннону и Пруитту при координац. числе 6.

В состоянии M^{3+} РЗЭ имеют оболочку с $4f^n$ -электронами (кроме Sc), в газовом состоянии $4f^{n+1} 6s^2$ (кроме La, Ce, Gd и Lu, имеющих оболочку $4f^n$), в металлическом M^0 - $4f^n$ (для Eu и Yb- $4f^{n+1}$). Предполагается, что вакантная, заполненная наполовину и заполненная полностью f-оболочки обладают повышенной устойчивостью. Поэтому Sc, Y, La, Gd и Lu образуют только ионы M^{3+} , для Ce и Tb устойчиво также состояние M^{4+} , а для Eu и Yb-также M^{2+} . Помимо электронной структуры на устойчивость валентных состояний

РЗЭ влияют и другие факторы; например, ионы Sm^+ , Tm^+ (конфигурации f^7 и f^{14}), Pr^{5+} (f^0), Dy^{5+} (f^7) крайне неустойчивы.

2. Применение РЗЭ

$2/3$ общего количества производимых РЗЭ и их соединений используют в виде смесей с природным соотношением элементов или смесей, из которых удалены 1-2 элемента. Их применяют для получения катализаторов крекинга, в производстве легирующих добавок (мишметалл и силициды РЗЭ) к чугунам, сталям и цветным металлам, полирующих композиций, например для стекол. Смесью фторидов РЗЭ-добавки в угольные электроды. Значит, количество РЗЭ используют в виде концентратов. Так, добавки концентратов с CeO_2 вводят в шихту для обесцвечивания оптич. стекол, концентраты La, Pr и Nd используют для получения бссцириевого мишметалла (для легирования цветных металлов), как добавку к BaTiO_3 .

Также РЗЭ используется в светоизлучающих диодах, лазерах, ВТСП, постоянных магнитах и люминесцентных устройствах.

3. Строение комплексов

3.1. Координационные и комплексные соединения

Координационными называются соединения, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе. Особенностью их является наличие центрального атома (акцептора электронов), окруженного лигандами (донорами электронов). Строго говоря, понятие “комплексные соединения” шире, чем понятие “координационные соединения”. Оно включает в себя также молекулярные комплексы, в которых невозможно указать центр координации, а также соединения включения. Тем не менее, координационные соединения очень часто называют просто комплексами, поэтому впоследствии встретится именно это определение.

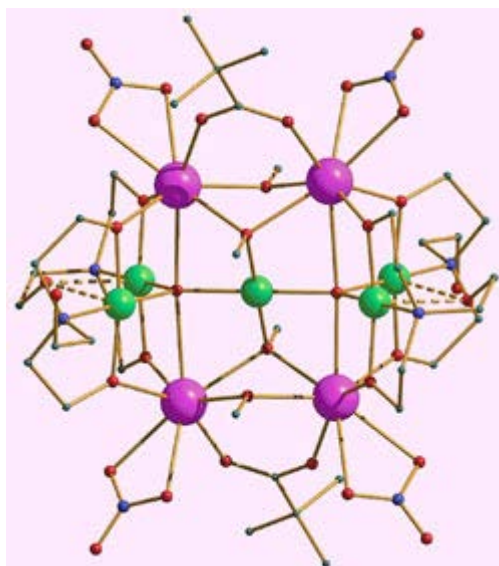


Рис. 1. Пример координационного соединения - гадолиний-медное координационное соединение

4. Люминесценция

Люминесценция — нетепловое свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения. Впервые люминесценция была описана в XVIII веке.

Люминесцентное свечение тел принято делить на следующие виды:

- Фотолюминесценция — свечение под действием света (видимого и УФ-диапазона).
- Хемилюминесценция — свечение, использующее энергию химических реакций;
- Катодолюминесценция — вызвана облучением быстрыми электронами (катодными лучами);
- Сонолюминесценция — люминесценция, вызванная звуком высокой частоты;
- Рентгенолюминесценция — свечение под действием рентгеновских лучей.
- Радиолюминесценция — при возбуждении вещества γ -излучением;
- Триболлюминесценция — люминесценция, возникающая при растирании, раздавливании или раскалывании люминофоров. Триболлюминесценция вызывается электрическими разрядами, происходящими между образовавшимися наэлектризованными

частями — свет разряда вызывает фотолюминесценцию люминофора.

- Электролюминесценция - возникает при пропускании электрического тока через определенные типы люминофоров.
- Кандолюминесценция — калильное свечение.

В настоящее время наиболее изучена фотолюминесценция, которая делится на фосфоресценцию и флуоресценцию. Чтобы вещество было способно люминесцировать, его спектры должны иметь дискретный характер, то есть его энергетические уровни должны быть разделены зонами запрещенных энергий. Поэтому металлы в твёрдом и жидком состоянии, обладающие непрерывным энергетическим спектром, не дают люминесценции. Энергия возбуждения в металлах непрерывным образом переходит в тепло. И лишь в коротковолновом диапазоне металлы могут испытывать рентгеновскую флуоресценцию, то есть испускать вторичное рентгеновское излучение.

Спектром люминесценции называют зависимость интенсивности люминесцентного излучения от длины волны испускаемого света. Наиболее простые — атомные спектры, в которых указанная выше зависимость определяется только электронным строением атома. Спектры молекул гораздо более сложные вследствие того, что в молекуле реализуются различные деформационные и валентные колебания.

Квантовый выход — одна из важнейших характеристик люминесценции. Выделяют квантовый выход и энергетический выход. Под квантовым выходом понимают величину, показывающую отношение среднего числа излучённых квантов на один поглощённый:

$$\varphi = N_i / N_p,$$

где:

- N_i — число излучённых квантов,
- N_p — число поглощённых квантов.

С. И. Вавиловым было показано, что квантовый выход в растворах не зависит от длины волны возбуждающего света. Это связано с огромной скоростью колебательной релаксации, в ходе которой возбуждённая молекула передаёт избыток энергии молекулам растворителя.

$$B_{en} = N_i E_i / N_p E_p = \varphi \cdot \nu_i / \nu_p,$$

где ν — частота излучения. Энергетический выход с ростом длины волны возбуждающего света сначала растёт пропорционально длине волны возбуждающего её света, затем остается постоянным и после некоторой граничной длины волны резко падает вниз (закон Вавилова).

Ионы трехзаряжных лантанидов с частично заполненной 4f-оболочкой способны к люминесценции в растворах солей, комплексных соединений с органическими лигандами и при включении их в кристаллическую решетку неорганических соединений (в кристаллофосфорах). Они имеют характерные дискретные спектры, которые обусловлены 4f-4f переходами между термами внутри оболочки.

Эти переходы обусловлены следующими правилами: правилами Хунда и принципом Паули.

Правила Хунда:

1. Из состояний атома с заданной электронной конфигурацией ниже по энергии те, которые отвечают большим значениям S .
2. Из состояния атома с заданной конфигурацией и заданным спином S ниже по энергии те, которые отвечают большему значению L .

Принцип Паули:

Принцип Паули (принцип запрета) ограничивает число электронов, которые могут находиться на одной орбитали. Согласно этому принципу, на любой орбитали может находиться не более двух электронов и то лишь в том случае, если они имеют противоположные спины. Поэтому в атоме не должно быть двух электронов с одинаковыми четырьмя квантовыми числами (n, l, m_l, m_s).

Терм атома, молекулы или иона — состояние электронной подсистемы, определяющая энергетический уровень. Иногда под словом терм понимают собственно энергию данного уровня. Переходы между термами определяют спектры испускания и поглощения электромагнитного излучения.

В соответствии со схемой Рассела – Саундерса терм описывает многоэлектронную конфигурацию, а не единичный электрон. Это нужно для учета спин – орбитальных взаимодействий, существующих именно в многоэлектронных системах.

Термы атома принято обозначать заглавными буквами S, P, D, F и т. д., соответствующими значению квантового числа орбитального углового момента $L=0, 1, 2, 3$ и т. д. Квантовое число полного углового момента J дается индексом справа внизу. Малой цифрой вверху слева обозначается кратность (мультиплетность) терма. Например, ${}^2P_{3/2}$ — дублет P.

Мультиплетность — величина, характеризующая спин атома или молекулы.

Мультиплетность рассчитывается по формуле:

$$M = 2 \sum_{n=1}^N s + 1$$

где N — число электронов в молекуле или атоме, s — спиновое квантовое число каждого электрона.

Так как большинство электронов в молекулах спарено, то для большинства веществ в основном состоянии характерен нулевой суммарный спин, то есть синглетное ($M = 1$) состояние (исключением является, например, кислород, у которого основное состояние триплетное ($M = 3$)).

При возбуждении молекулы один из электронов переходит в возбужденное состояние, иными словами на более высокий энергетический уровень. При этом мультиплетность может либо не меняться, если не меняется взаимная ориентация спинов, либо меняется, когда взаимная ориентация спинов изменяется. Скажем, из основного синглетного состояния молекула может перейти в возбужденное синглетное или триплетное состояние.

В нашей работе мы будем рассматривать координационные соединения, полоса излучения в спектрах люминесценции которых обусловлена переходом молекулы из возбужденного (S_1) в основное состояние (S_0), этот процесс называется – флуоресценция. В таких комплексах электроны металла-комплексобразователя не принимают участия в формировании спектров люминесценции, поглощение энергии и ее излучение происходит только за счет переходов между уровнями органического лиганда, то есть между высшей занятой (НОМО) и низшей свободной (LUMO) молекулярными орбиталями. Так, для большинства комплексов, содержащих сопряженные фрагменты, НОМО – это в большей степени π -

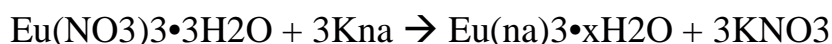
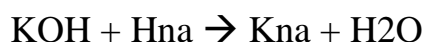
связывающие, а LUMO – π^* -разрыхляющие орбитали, поэтому тип излучения относят к $\pi^* \rightarrow \pi$ переходу. Роль металла в данном случае сводится к: 1) увеличению “жесткости” структуры лиганда, а, следовательно, молекулы комплекса в целом; 2) изменению энергетической структуры молекулярных орбиталей лиганда при комплексообразовании и, как следствие, изменению фотофизических характеристик комплекса по сравнению с исходным органическим лигандом.

5. Экспериментальная часть.

1) Синтез комплекса европия с нафтолинкарбоновой кислотой

Для проведения реакции получения комплекса Eu с органическим лигандом нам потребовались гидроксид калия, нафтолинкарбоновая кислота и нитрат европия.

Для получения данного комплекса необходимо провести следующие реакции:



План работы:

1. Рассчитать молярные массы KOH, Hna и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$$M(\text{KOH}) = 56 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Hna}) = 172 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 392 \text{ г/моль}$$

2. Рассчитать необходимые массы веществ при условии, что каждого вещества нужно брать по 1 мМоль

$$m(\text{KOH}) = 0,056 \text{ г}$$

$$m(\text{Hna}) = 0,172 \text{ г}$$

$$m(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 0,392 \text{ г}$$

Для удобства расчетов увеличиваем массы в 4 раза. Получается:

$$m(\text{KOH}) = 0,224 \text{ г}$$

$$m(\text{Hna}) = 0,688 \text{ г}$$

$$m(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \text{ г}$$

3. Взвесить вещества

4. Растворить КОН в воде, добавить нафталинкарбоновую кислоту. Перемешивать на магнитной мешалке до полного растворения.

5. Растворить нитрат европия в воде при помощи магнитной мешалки.

6. Отфильтровать раствор нитрата европия в раствор Кна

7. В процессе реакции образовался белый осадок - $\text{Eu}(\text{na})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

8. Отфильтровать осадок на вакуумном насосе. Оставить сушиться.

Предполагаемый качественный состав вещества – $\text{Eu}(\text{na})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Элементный анализ подтвердил предположение. Полученное вещество - $\text{Eu}(\text{na})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

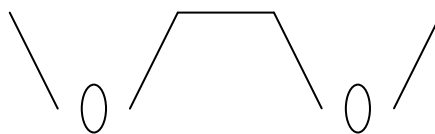
Элементный анализ

Элемент	Вычислено, %	Найдено, %
С	56,49	54,00
		54,26
Н	3,57	3,11
		3,22

2) Синтез комплекса европия с моноглимом.

1. Растворили готовый комплекс европия с Нна в моноглиме (MG) с добавлением спиртбензола, используя обратный холодильник.

Моноглим



2. Выпарили растворитель, нагревая раствор под струёй воздуха. Результатом оказалось прозрачное твердое вещество.

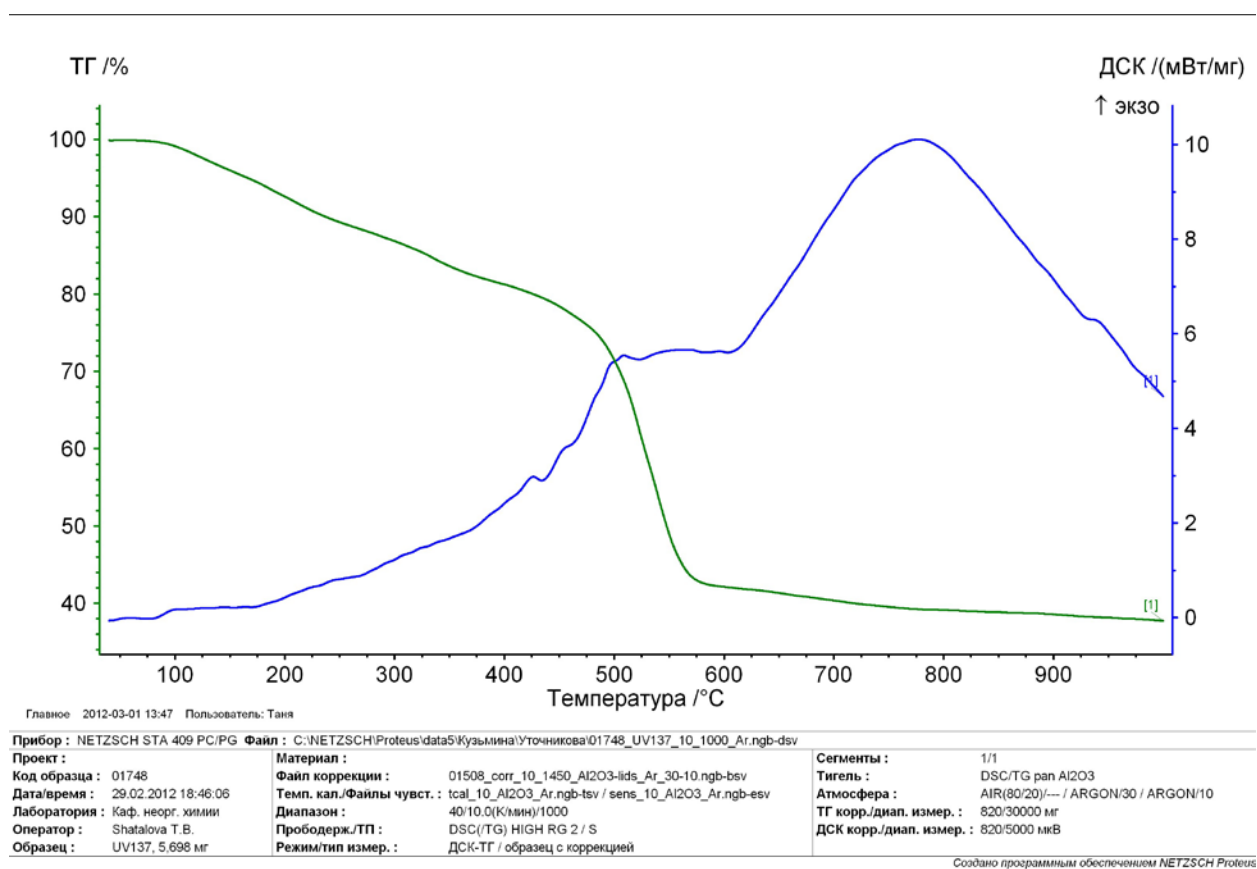
Предполагаемый качественный состав вещества – $\text{Eu}(\text{na})_3(\text{MG})\text{m}$.

Элементный анализ подтвердил предположение. Полученное вещество - $\text{Eu}(\text{na})_3\text{MG}$.

Элементный анализ

Элемент	Вычислено, %	Найдено, %
С	58,80	58,63
		58,42
Н	4,10	4,09
		3,96

Термический анализ



3) Люминесценция

Наиболее интенсивным люминесцентным излучением данный комплекс Eu обладает при длине волны 612 нм.

Заключение

Изучение разнолигандных комплексов РЗЭ – сложная и интересная тема. Проведя данный литературный обзор, мы выполнили первую задачу – провели сбор необходимой информации о редкоземельных элементах и их применении, разделении, свойствах. Следующим этапом в нашей работе будет определение метода синтеза необходимых нам координационных соединений и выбор метода их исследования с целью охарактеризовать полученные нами комплексы.

Список литературы

1. D. Zhao, W. Li, Z. Hong, X. Liu, C. Liang, D. Zhao. White light emitting organic electroluminescent devices using lanthanide dinuclear complexes. // J. Lumines., -1999, -Y.82, -N.2, P.105-109.
2. И.К.Верещагин, Б.А.Ковалев, Л.А.Косяченко, С.М.Кокин. Электролюминесцентные источники света. -М., Энергоатомиздат, 1990. 168 с.
3. А.В.Ванников, А.Д.Гришина, С.В.Новиков. Электронный транспорт и электролюминесценция в полимерных слоях. // Усп. химии, -1994, -Т. 63, -N.2, P.107-129.

Ссылки

1. www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3854.html
2. www.xumuk.ru/encyklopedia/2123.html
3. www.nanometer.ru/2009/10/27/12565959107489/PROP_FILE_files_5/lumin5.pdf
4. www.uspkhim.ru/php/getFT.phtml?jrnid=rc&paperid=1125&year_id=1991

Приложение

Основные квантовые числа

n	Главное квантовое число: $n = 1, 2, \dots, \infty$.
j	Квантовое число полного углового момента. j никогда не бывает отрицательным и может быть целым (включая ноль) или полуцелым в зависимости от свойств рассматриваемой системы. Величина полного углового момента J связана с j соотношением $J^2 = \hbar^2 j(j+1)$. $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, где \vec{L} и \vec{S} векторы орбитального и спинового угловых моментов.
l	Квантовое число орбитального углового момента l может принимать только целые значения: $l = 0, 1, 2, \dots, \infty$. Величина орбитального углового L момента связана с l соотношением $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$.
m	Магнитное квантовое число. Проекция полного, орбитального или спинового углового момента на выделенную ось (обычно ось z) равна $m\hbar$. Для полного момента $m_j = j, j-1, j-2, \dots, -(j-1), -j$. Для орбитального момента $m_l = l, l-1, l-2, \dots, -(l-1), -l$. Для спинового момента электрона, протона, нейтрона, кварка $m_s = \pm 1/2$
s	Квантовое число спинового углового момента s может быть либо целым, либо полуцелым. s - неизменная характеристика частицы, определяемая ее свойствами. Величина спинового момента S связана с s соотношением $S^2 = \hbar^2 s(s+1)$.