

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Чорноморця Богдана Олеговича

**Полімерні комплекси рідкоземельних елементів  
на основі  $\beta$ -дикетонів**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:  
д.х.н., професор Савченко І. О.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Савченко І. О.

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 р.

**Київ-2021**

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ.....	3
ВСТУП .....	4
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	5
Загальна характеристика рідкоземельних елементів .....	5
Координаційні числа в сполуках рідкоземельних елементів .....	7
Низькомолекулярні комплекси рідкоземельних елементів з $\beta$ - дикетонами.....	9
Кето-енольна таутомерія $\beta$ -дикетонів.....	10
Полімерні комплекси рідкоземельних елементів з $\beta$ -дикетонами.....	12
Люмінесценція полімерних комплексів РЗЕ.....	18
ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ .....	25
ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	46
ВИСНОВКИ.....	48
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	50

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

dicet / dik	Дикетонат
NTA	Нітрилотриацетат
НEDTA	Гідроксиетилетилендіамінтриацетат
EDTA	Етилендіамінтетраацетат
Gl	Гліцин
Dipic	Дипіколінат
GH <sub>4</sub>	Глюконат
OLED	органічні світловипромінюючі діоди
LED	Light Emitting Diode, електролюмінесцентні світловипромінюючі діоди
к.ч.	координаційне число
PЗЕ	рідкоземельні елементи
MO	молекулярні орбіта лі
Phen	Фенатролін
Acac	Ацетил ацетон
eb-PMP	трис-(1-феніл-3-метил-4-(2-етілбутіріл)-5-піразолон)
AIBN	азобісізобутиронітрил (ДИНІЗ)

## ВСТУП

Наукові дослідження, що пов'язані з розробкою нових функціональних матеріалів, які здатні проявляти унікальні властивості (магнітні, люмінесцентні, нелінійно-оптичні і т.д.) на сьогоднішній день зазнали суттєвого підйому. Велика зацікавленість до таких матеріалів пов'язана в першу чергу із можливістю створення на їх основі практично корисних приладів, таких як квантові комп'ютери [1], магнітні напівпровідники, спінові нанотранзистори [2], спін-електронні сенсори позиціонування і руху, високошвидкісні перимикачі магнітного стану, хімічні сенсори, дисплеї на органічних світлодіодах (OLED) [3].

Необхідно відмітити, що значна кількість сполук, які володіють магнітними і люмінесцентними властивостями, це комплекси перехідних і рідкоземельних металів. Не дивлячись на те, що в цих сполуках функціональним центром є в основному йони металів, важливу роль в формуванні комплексів відіграють саме ліганди, які зв'язують ці металоцентри, оскільки вони обумовлюють архітектуру комплексів і координаційних полімерів, беруть участь в реалізації обмінних процесів між атомами металів, а також посилюють чи гасять люмінісценцію. На даний момент для конструювання комплексів, які володіють магнітними і люмінесцентними властивостями, широке розповсюдження отримали оксигено-, нітрогено- і сірковмісні ліганди [4,5]. Саме до таких лігандів і належать досліджувані похідні  $\beta$ -дикетону, які за своєю природою є бідентатними полімерними лігандами.

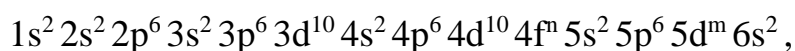
Поєднуючи основні властивості рідкоземельних металів (великий радіус, утворення комплексів із к.ч.=6-15) та особливі фізико-хімічні властивості високомолекулярних сполук для отримання оптичних матеріалів, постає завдання у створенні умов для збільшення виходу інтенсивності люмінесценції та підвищення фотофізичної та фотохімічної стійкості досліджуваних сполук (матеріалів).

## ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### Загальна характеристика рідкоземельних елементів

Останнім часом координаційні сполуки рідкоземельних елементів з органічними лігандами все активніше вивчаються як компоненти (емітери, трансмітери) органічних світлодіодів (OLED), оптичних посилювачів, в якості нерадіоактивних міток (маркерів) в біологічних дослідженнях. Інтенсивно досліджуються органо-неорганічні гібридні сполуки, які складаються із органічних напівпровідників (спряжених) полімерів і комплексів лантаноїдів. Композити на їх основі є перспективними матеріалами для виготовлення різного роду приладів оптоелектроніки [6].

Інтерес до йонів рідкоземельних металів обумовлено специфікою електронної будови, яка визначає унікальність люмінесцентних і магнітних властивостей координаційних сполук, які отримуються на їх основі. Електронні конфігурації атомів лантаноїдів можуть бути представлені такою формулою:



де  $n$  змінюється від 0 до 14, а  $m$  приймає тільки два значення - 0 і 1.

У іонізованих атомів проявляються тенденції до зміцнення зв'язку  $f$ -електронів з ядром в порівнянні із  $5d$ -елекtrонами, тому тричі іонізовані атоми РЗМ мають завжди тільки  $4f$ -електрони, в той час як  $5d$  і  $6s$ -електрони, як менш міцно зв'язані, віддаляються, при тому в першу чергу  $5d$ , а потім  $6s$ .

Електронні конфігурації трьохзарядних йонів лантаноїдів можуть бути представлені наступною загальною формулою:



Зовнішня оболонка  $5s^2 5p^6$  екранує  $4f$ -електрони від впливу зовнішніх полей, які створюються лігандами в комплексі і аніонами в кристалічній ґратці. Тому поведінка йонів лантаноїдів в багатьох відношеннях нагадує поведінку інших іонів благородно-газової зовнішньої оболонки (лантана, ітрію і навіть

скандію). Електрони  $4f$ -підгрупи обумовлюють магнітні і спектроскопічні властивості лантаноїдів у всіх їх багаточисельних сполуках. [7]

Поглинута органічним лігандом енергія переноситься на іон лантаноїду, який далі випромінює її у вигляді кванту світла з більшою довжиною хвилі. Тому на відміну від органічних матеріалів і напівпровідників, в спектрах люмінесценції сполук лантаноїдів положення піків визначаються центральним атомом металу і практично не залежить від його координаційного оточення. Особливістю сполук рідкоземельних металів є недосяжні для інших люмінофорів вузькі лінії випромінювання (до 10 нм), які обумовлені  $f-f$ -переходами в  $4f$ -шарі іонів рідкоземельних металів, який екранований від впливу зовнішніх полів замкнутими електронами  $5s$ - і  $5d$ -оболонки. Лігандне оточення іона РЗЕ забезпечує внутрішньомолекулярне перенесення енергії («ефект антени») і суттєво впливає на інтенсивність люмінесценції. Магнітні властивості також залежать від іона лантаноїду, тоді як положення лігандного оточення відносно атома металу може впливати на знак анізотропії магнітного сприйняття. Введення в структуру молекули рідкого кристалу іона лантаноїду дозволяє використовувати орієнтаційну поведінку лантановмісних мезофаз із високою анізотропією магнітного сприйняття для керування їх люмінесцентними властивостями і підійти до створення мультифункціональних середовищ із незвичними магнітними і оптичними характеристиками. Такі матеріали є перспективними для використання в оптоелектроніці, приладах зберігання і відображення інформації, керованих лазерах, лінійно поляризованих джерелах випромінювання і органічних світлодіодах [8].

Металомезогени, комплекси металів із органічними лігандами, проявляють рідкокристалічні (мезоморфні) властивості, поєднують різновид координаційної хімії металів, неорганічної і органічної хімії, хімії ВМС із незвичайними фізичними властивостями, які проявляють рідкі кристали. На даний момент були отримані термотропні металомезогени на основі багатьох металів, в тому числі і на основі рідкоземельних металів. Відомі як

стержнеподібні (каламитні), так і дископодібні (дискотичні) термотропні металомезогени, а також приклади всіх основних типів мезофаз. Використовується велика кількість різноманітних лігандів: монодентатні (4-заміщені піридини), бідентатні ( $\beta$ -дикетони, дітіолени, карбоксилати, циклометалізовані ароматичні аміни) або полідентатні (фталоціаніни, порфірини). Важливу роль у визначенні характеру мезофази, яка проявляється, грає молекулярна форма комплексу і міжмолекулярні сили. Головною вимогою для металомезогену є жорстка серцевина, зазвичай ненасичена і яка має форму стержня чи диску, яка має декілька довгих спейсерів карбону. Атом металу знаходиться зазвичай в центрі тяжіння молекули або поблизу неї. [8]

### **Координаційні числа в сполуках рідкоземельних елементів**

Координаційні числа в сполуках РЗЕ характеризуються великим різноманіттям. Раніше думали, що для РЗЕ в розчинах найбільш характерне координаційне число 6. Але останнім часом довели, що координаційні числа можуть бути і більше 6. Так акваіони деяких РЗЕ мають 8 і 9 молекул води. Координаційне число 8 передбачують в комплексних іонах  $\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{5-}$ ,  $\text{Ln}(\text{dicet})_4^{--}$ ,  $\text{Ln}(\text{NTA})_2^{3-}$ ,  $\text{Ln}(\text{HEDTA})_2^{3-}$ . Координаційне число більше 6 можна передбачити в комплексах  $\text{Ln}(\text{EDTA})_2^{5-}$ ,  $\text{Ln}(\text{HEDTA})(\text{Gl})^{--}$ ,  $\text{Ln}(\text{Dipic})_3^{3-}$ ,  $\text{Ln}(\text{GH}_4)_6^{3-}$ . Для кристалічних сполук РЗЕ найбільш характерне число 9. Таке координаційне число спостерігається в дев'ятиводних бромідах, сульфатах, етилсульфатах і безводних галогенідах.

В кристалічних сполуках РЗЕ виявлено також координаційне число 7 (в дикетонатах типу  $\text{Ln}(\text{dicet})_3\text{H}_2\text{O}$ ), 8 (в дикетонатах типу  $\text{MLn}(\text{dicet})_4$  і в гексагідраті хлориду гадалінія). Спостерігаються також координаційні числа 10 (для  $\text{HLaEDTA}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) і 12 (в кристалах  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). При одному ж координаційному числу може бути різна геометрія і симетрія комплексних сполук.

Типи симетрії характерні для різних координаційних чисел наведені в табл.2.

Типи симетрії для сполук РЗЕ із різним числом лігандів

Тип координації	Геометрична структура	Симетрія
LnA <sub>6</sub>	Октаєдр	O <sub>h</sub>
	Тетрагональна біпіраміда	D <sub>4h</sub>
LnA <sub>7</sub>	Гексагональна біпіраміда	C <sub>6v</sub>
LnA <sub>8</sub>	Куб	O <sub>h</sub>
	Гексагональна біпіраміда	D <sub>6h</sub>
	Квадратна антипризма	C <sub>4v</sub>
LnA <sub>9</sub>	Дві тригональних антипризми	D <sub>3h</sub>
LnA <sub>10</sub>	Неправильна п'ятигранна призма	C <sub>2v</sub>
LnA <sub>12</sub>	Дві взаємнопроникаючі антипризми	C <sub>4v</sub>
	Правильний ікосаєдр	O <sub>h</sub>

Для пояснення різних властивостей координаційних сполук РЗЕ необхідно розглянути як змінюються *f*-орбіталі під впливом навколишніх лігандів.

На даний момент існує дві теорії, які розглядають це питання: електростатична теорія кристалічного поля і теорія поля лігандів (метод молекулярних орбіталей в застосуванні до сполук перехідних металів).

Теорія поля лігандів (метод МО) і теорія кристалічного поля передбачує приблизно однаковий хід зміни енергетичних характеристик комплексних сполук із зміною порядкового номеру, хоча пояснення і фізичні велечини, які використовуються для оцінок енергетичних характеристик, в обох методах суттєво відрізняються.

Збільшення стабільності комплексних сполук для елементів, які містять 1-6 і 8-13 *f*-електронів в порівнянні із залежністю La-Gd-Lu (E=0), теорія кристалічного поля пояснює наявністю енергії екстрабілізації в полі лігандів.

Теорія поля лігандів пояснює додаткове збільшення стійкості комплексних сполук при переході від лантану до церію, празеодиму, неодиму і прометію збільшенням «ефекту зв'язування», який визначається можливим збільшенням інтегралів перекривання (зменшення відстані M-A) і збільшенням потенціалів іонізації α<sub>M</sub>. При переході від прометію до самарію, європію і

гадолінію ріст стабільності сповільнюється (або навіть зупиняється) у зв'язку з появою антив'язуючих електронів на  $t_{1u}^*$ -орбіталях. Після гадолінія повторюється той самий хід зміни стабільності комплексів.

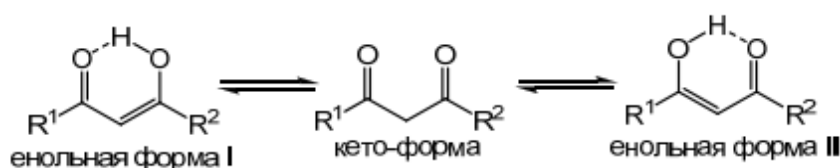
До цих пір мова йшла про зміну стабільності газоподібних комплексних частинок (йонів і молекул) по відношенню до розпаду на газоподібний центральний йон і газоподібні ліганди. У водному й інших розчинах мова йде про різницю в стабільності відповідного комплексу і сольвіона (наприклад, аквайону), і тому хід зміни стійкості комплексів стає складнішим. [9]

### Низькомолекулярні комплекси рідкоземельних елементів з $\beta$ -дикетонами

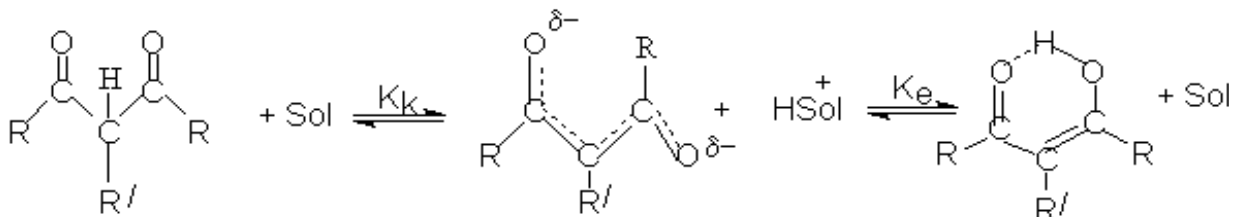
Для трьохвалентних іонів рідкоземельних елементів характерно утворення зв'язків із киснем, і комплексні сполуки з органічними лігандами, які координують через кисень, досить розповсюджені. До таких сполук відносять комплекси рідкоземельних елементів з  $\beta$ -дикетонами.

$\beta$ -дикетони або 1,3-дикетони – кетони з двома карбонільними групами CO в складі молекули, яка має загальну формулу  $R_1-CO-CH_2-CO-R_2$ , где  $R_1, R_2$  – радикали різної природи.[10]

Першим представником цього гомологічного ряду є 2,4 – пентандіон (тривіальна назва – ацетилацетон). Є легкозаймистими та легколетючими рідинами, малорозчинні у воді. Є слабкими кислотами ( $pK_a = 9 - 12$  [11]).  $\beta$ -дикетони проявляють кислотні властивості, причому за кислотність відповідають дві форми – кето- і енольна:



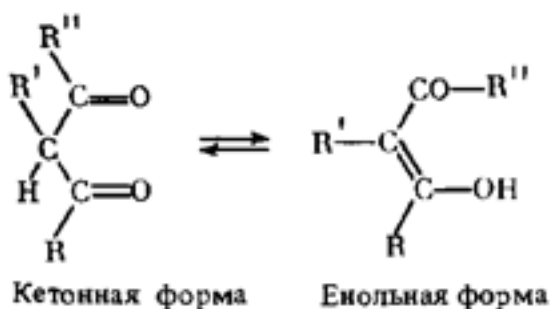
Рівновага між цими таутомерними формами встановлюється через проміжне утворення енолят-аніона:



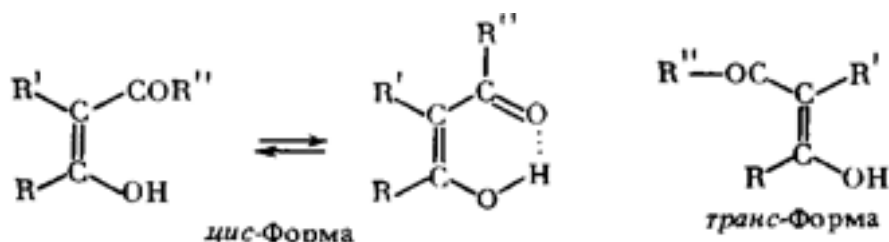
Основною особливістю 1,3-дикарбонільних сполук є наявність в структурі їх молекули високорухомого атома гідрогену при центральному атому карбону [10].

### Кето-енольна таутомерія $\beta$ -дикетонів

Кето-енольна таутомерія і, як наслідок, подвійна реакційна здатність (реакція по атомам O або C) обумовлює широкі синтетичні можливості  $\beta$ -дикетонів. Вирізняючою особливістю для  $\beta$ -дикетонів є рухливість водневих зв'язків при другому атомі карбону, що обумовлює високий ступінь енолізації  $\beta$ -дикетонів:

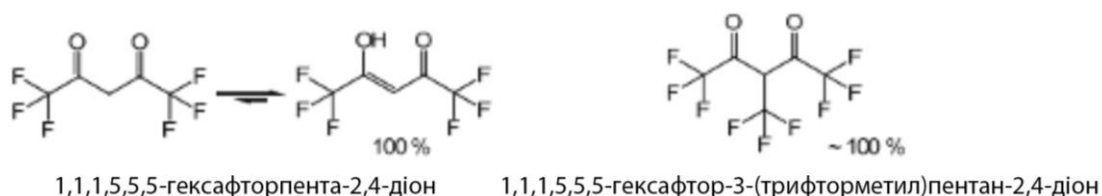


Еноли  $\beta$ -дикетонів можуть існувати в *цис*- і *транс*-формах:



Для просто  $\beta$ -дикетона, наприклад, 2,4-пентадіона (ацетилацетон), частка енольної форми в рідкому дикетоні складає 80%. Такий сильний ступінь

енолізації обумовлений утворенням міцних внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, які стабілізують молекулу. При цьому також відбувається пониження кислотності енольної форми в порівнянні з кетонною, а з цього слідує зростання її термодинамічної стабільності. На відміну від циклічної *цис*-форми, можливе також існування *транс*-форми, в якій стабілізація



Вплив замісників на ступінь енолізації 1,3-дикетонів

завдяки утворенню хелатного циклу неможлива. *Транс*-форма таким чином є менш стабільною, ніж *цис*-форма.[12]

Положення рівноваги в розчинах сильно залежить від полярності розчинника. Полярні протонні розчинники здатні до утворення міжмолекулярних водневих зв'язків, що тягне за собою дестабілізацію циклічної хелатної структури енола, і навпаки стабілізують більш полярну відкриту кето-форму. Неполярні розчинники діють протилежним чином, в результаті чого ступінь енолізації зростає. Так, для розчину ацетилацетону у воді частка енолу складає 23%, а в гексановому розчині – приблизно 90%. На положення рівноваги впливають й інші фактори – перш за все електронні та стеричні. Електронно-акцепторні замісники загалом підвищують ступінь енолізації 1,3-дикарбонільних сполук.[13]

Так, фторовані β-дикетони, які мають більше 4 атомів фтору, наприклад, 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-діон, зазвичай існують виключно у вигляді енольної форми (100%). Але є і винятки – стерично більш навантажений 1,1,1,5,5,5-гексафтор-3-(трифторметил)пентан-2,4-діон не енолізується і існує виключно у вигляді кето-форми [14]:

## Полімерні комплекси рідкоземельних елементів з $\beta$ -дикетонами

Полімери є досить перспективними матрицями для координаційних сполук лантаноїдів, включаючи  $\beta$ -дикетонатні комплекси. Вводячи їх в полімери чи кополімери, можна отримувати різні оптичні матеріали, надавши їм бажаної форми (скла, плівки, комірки, волокна, бруска і т.д.) і розміру. Вироби з прозорих полімерів мають декілька переваг над неорганічним склом: менша питома вага, гнучкість, ударостійкість. Таким чином вдається комбінувати характерні властивості рідкоземельних елементів та унікальні фізико-хімічні властивості полімерів при виготовленні лазерних матеріалів, посилювачів, люмінесцентних сонячних концентраторів.

$\beta$ -дикетонати є широко відомими хелатуючими лігандами. Координаційні сполуки металів, отриманих на їх основі, характеризуються такими корисними якостями як стійкість на повітрі, розчинність в органічних розчинниках, леткість. Особливе місце займають похідні рідкоземельних елементів. Вони володіють більш інтенсивною катіонною люмінесценцією в порівнянні із неорганічними похідними лантаноїдів. Емісія неорганічних люмінофорів досягається прямим збудженням лантаноїду і реалізується як «швидка» флуоресценція, в той час як аналогічний процес для координаційних сполук реалізується через збудження ліганду з подальшою передачею енергії на атом металу в хелатному комплексі по механізму внутрішньої конверсії. Пряме збудження є малоефективним через низькі коефіцієнти екстинції (КЕ) 8 катіонів рідкоземельних елементів ( $1-10 \text{ л/моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). В протиріччя цьому значення КЕ для органічних лігандів можуть складати  $10^3-10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}^{-1}$ . Поглинута лігандом енергія передається на орбіталь катіона металу, який потім віддає її у вигляді кванта світла з більшою довжиною хвилі. Сенсibilізація люмінесценції катіонів РЗЕ досягається варіюванням лігандів, а також модифікацією матриць, які містять інкорпоровані комплекси.[15]

Тривалентні іони лантаноїдів здатні утворювати три різних типи комплексів із 1,3-дикетонатами ( $\beta$ -дикетонати):

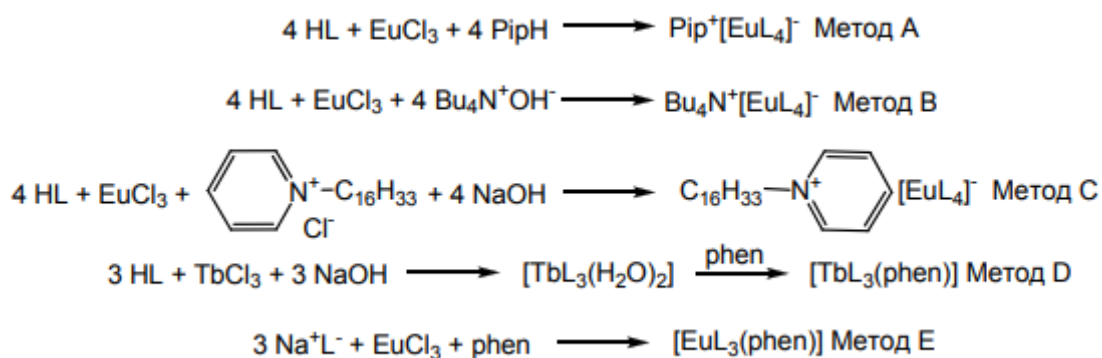
- 1) Комплекси трис( $\beta$ -дикетонатів) у співвідношенні метал-ліганд 1:3;
- 2) Аддукти трис( $\beta$ -дикетонатів) лантаноїдів із основами Льюїса;
- 3) Комплекси тетракис( $\beta$ -дикетонатів) у співвідношенні метал-ліганд 1:4.[16]

Індивідуальні мономерні комплекси трис( $\beta$ -дикетонатів) доволі складно отримати, оскільки координаційне число іона лантаноїду в сполуках даного типу складає лише шість, що порівняно мало для насичення першої координаційної сфери тривалентного іона металу (за виключенням дуже об'ємних  $\beta$ -дикетонів). Тому більшість трис( $\beta$ -дикетонатів) утворюють або димерні (або олігомерні, або навіть полімерні) комплекси, або утворюють гідрати. Молекули води в даних комплексах діють як основи Льюїса, і при додаванні двох молекул води в трис( $\beta$ -дикетонати) його координаційне число може бути збільшене до 8, а координаційна сфера буде насичена. Трис( $\beta$ -дикетонати) можуть також утворювати аддукти із іншими основами Льюїса, які мають атоми кисню чи нітрогену із неподільною парою електронів, наприклад, 2,2\*-біпіридин; 1,10-фенантролін; три-*n*-октилфосфін оксид. В комплексах тетракис( $\beta$ -дикетонатів) чотири 1,3-дикетона, координуючи іон лантаноїду, утворюють сполуки із координаційними числами металу, які рівні восьми, і з протикатіоном для урівноваження негативного заряду комплексу.[8]

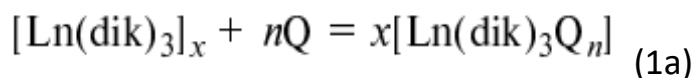
$\beta$ -дикетонати – ліганди середньої дентантності [17], тому при взаємодії іонів РЗЕ із цими лігандами утворення координаційно насичених сполук можливо за рахунок прояву  $\beta$ -дикетонатними лігандами місткових функцій і утворення олігомерних сполук, або ж за рахунок включення в координаційну сферу РЗЕ додаткових донорних молекул (в тому числі і воду), які присутні в реакційному середовищі. Моноядерні несольватовані трис( $\beta$ -дикетонати)

РЗЕ,  $\text{Ln}(\text{dik})_3$ , вдається отримати тільки у випадку лігандів із розгалуженими радикалами, які достатньо повністю екранують центральний іон РЗЕ і перешкоджають утворенню місткових міжмолекулярних зв'язків.[18] Наявність  $\beta$ -дикетонатів РЗЕ впливають негативно процеси гідролізу і олігомерна будова безводних комплексів – фактори, які перешкоджають переходу  $\beta$ -дикетонатів РЗЕ в парову фазу. Усунути небажаний гідроліз і олігомеризацію комплексів можна шляхом різнолігандного комплексоутворення. Для координаційно-ненасичених трис( $\beta$ -дикетонатів) лантаноїдів характерне приєднання нейтральних донорних лігандів Q, що призводить до утворення різнолігандних комплексів складу  $[\text{Ln}(\text{dik})_3\text{Q}_n](n=1,2)$ .[19]

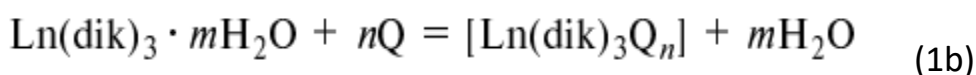
Полімерні комплекси рідкоземельних елементів з  $\beta$ -дикетонами можна отримати за наступними загальними схемами: [12]



Різнолігандні моноядерні комплекси можна отримати при взаємодії несольватованих олігомерних  $\beta$ -дикетонатів РЗЕ із лігандом Q:

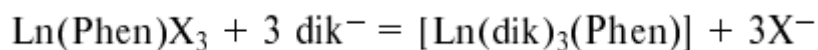


Або по реакції заміщення – при взаємодії Q із гідратованими  $\beta$ -дикетонатами металів (в тому випадку, коли донорна можливість ліганду більша ніж у води): [19]



На прикладі комплексу  $[\text{Ln}(\text{dik})_3\text{Phen}]$  розглянемо як різнолігандне комплексоутворення впливає на будову  $\beta$ -дикетонатів РЗЕ. Вибір 1,10-фенантроліну серед інших різних нейтральних лігандів обумовлений тим, що при координації йоном РЗЕ молекули бідентатного Phen відбувається утворення хелатного циклу.[20] Крім того, Phen сублімується практично в тому ж температурному інтервалі, що і більшість  $\beta$ -дикетонатів РЗЕ (100-200°C, 0,01 мм. рт.ст.) [19]

Комплекси складу  $[\text{Ln}(\text{dik})_3\text{Phen}]$  отримані для більшості відомих  $\beta$ -дикетонатів і практично всіх РЗЕ. [18,20,21] Фенантролін є сильним донором [22], тому для отримання різнолігандних комплексів із  $\beta$ -дикетонатів РЗЕ можна використовувати будь-який із відомих способів синтезу: не тільки традиційні реакції (1a) і (1b), але і метод, який заключається в обмінній взаємодії різнолігандних комплексів  $[\text{Ln}(\text{dik})_3\text{X}_3]$ , де  $\text{X}^-$  - неорганічні аніони (галогеніди, нітрати і т.д.) з аніонами  $\beta$ -дикетонів:



Можливість отримати  $[\text{Ln}(\text{dik})_3\text{Phen}]$  різними методами можна розглядати як опосередкований доказ достатньо високої термодинамічної стійкості цих комплексів.[19]

Згідно даним рентгеноструктурного аналізу всі комплекси  $[\text{Ln}(\text{dik})_3\text{Phen}]$  побудовані аналогічно.[21, 23-26]. В їх кристалічній структурі центральний йон РЗЕ координує 6 атомів кисню трьох хелатних  $\beta$ -дикетонатних лігандів і два атома нітрогену фенантролінового ліганду, координаційний поліедр – спотворена квадратна антипризма:

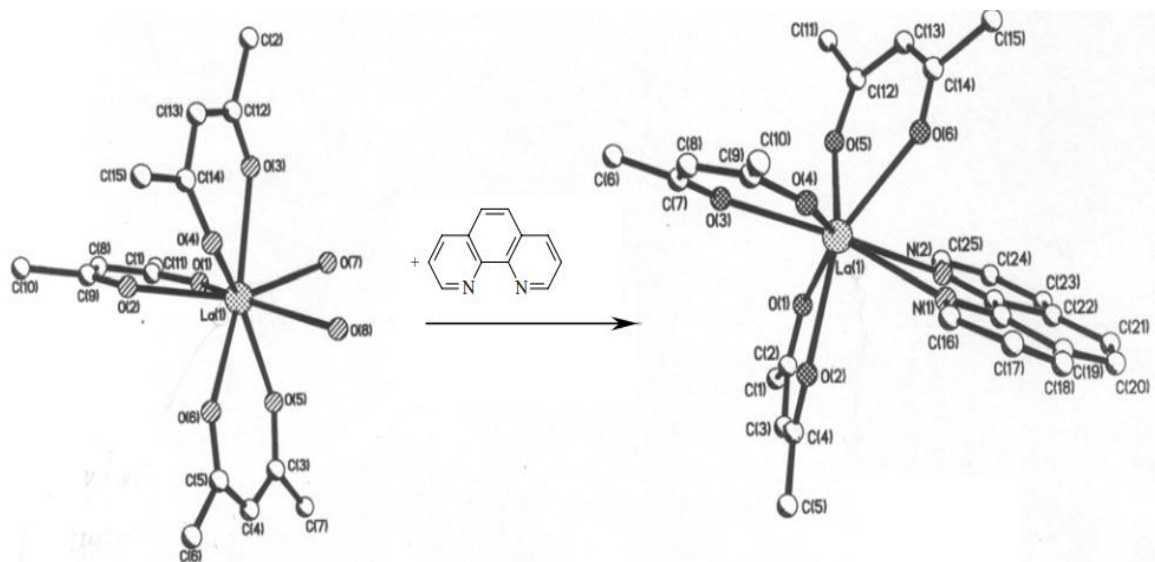


Рис. 1. Молекулярна структура  $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [22] и  $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$  [18]

Як видно на малюнку в молекулі дигідрату координаційне число  $\text{La}^{3+}$  дорівнює 8, координаційний поліедр – спотворена квадратна антипризма. Заміна двох молекул води на хелатний фенантроліновий ліганд практично не впливає на загальну геометрію молекули, на величини довжин і кутів зв’язків в ацетилацетонатних хелатних циклах. Так, середні значення довжин зв’язків  $\text{La}-\text{O}$  і кутів зв’язків  $\text{O}-\text{Ln}-\text{O}$  в обох молекулах дуже близькі:

Середні значення деяких довжин зв’язків і валентних кутів у молекулах  $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Ln}(\text{dik})_3(\text{Phen})]$

Сполуки	$\text{Ln}-\text{O}$ , Å	$\text{Ln}-\text{N}$ , Å	$\text{O}-\text{Ln}-\text{O}$ , град	$\text{N}-\text{Ln}-\text{N}$ , град
$\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,472	—	68,5	—
$[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$	2,463	2,740	69,4	59,1
$[\text{Ce}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$	2,437	2,702	70,1	61,5
$[\text{Pr}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$	2,410	2,678	70,6	61,2
$[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$	2,378	2,643	72,7	62,4
$[\text{Lu}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$	2,275	2,515	74,8	65,4
$[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$	2,440	2,743	68,8	59,1

Таке співпадіння можна вважати проявом переважно іонного типу зв’язку в ацетилацетонатах РЗЕ, який найбільш характерний для сполук лантану – найслабшого комплексоутворювача в ряду РЗЕ.

Згідно даним рентгенофазного аналізу, комплекси  $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$  із РЗЕ від Nd до Lu ізоморфні. Сполуки легких РЗЕ ( $\text{Ln}=\text{La}$ , Pr, Nd) неізоморфні один одному і комплексам  $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}-\text{Lu}$ ). Середні довжини зв’язків

Ln-O і Ln-N в комплексах  $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$  (Ln=La, Eu, Lu) зменшуються з ростом атомного номера РЗЕ, що вказує на збільшення міцності зв'язку метал-ліганд. Валентні кути закономірно зростають із зменшенням радіуса іона РЗЕ.

Йонна природа зв'язку обумовлює рухливість лігандів в координаційній сфері РЗЕ, і геометрія молекул комплексів із об'ємними органічними лігандами визначається двома факторами – внутрішньомолекулярними і міжмолекулярними. В різнолігандних комплексах легких РЗЕ – лантану і празеодима – ліганди зв'язані з центральним іоном найменш міцно, і в не жорсткій координаційній сфері РЗЕ можливе утворення декількох геометричних типів молекул, які виникають під дією зовнішніх сил із щільнішою упаковкою. Так, в структурі  $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$  і  $[\text{Ce}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$  присутні два типи кристалографічних нееквівалентних молекул, але вже комплекс Pr(III) такого поліморфізму не проявляє. В зв'язку з цим, можна говорити про переважний вплив зовнішніх упаковочних факторів на геометричне спотворення молекул «слабких» комплексів La і Pr і внутрішньомолекулярних сил на спотворення молекул більш міцних комплексів Nd-Lu.

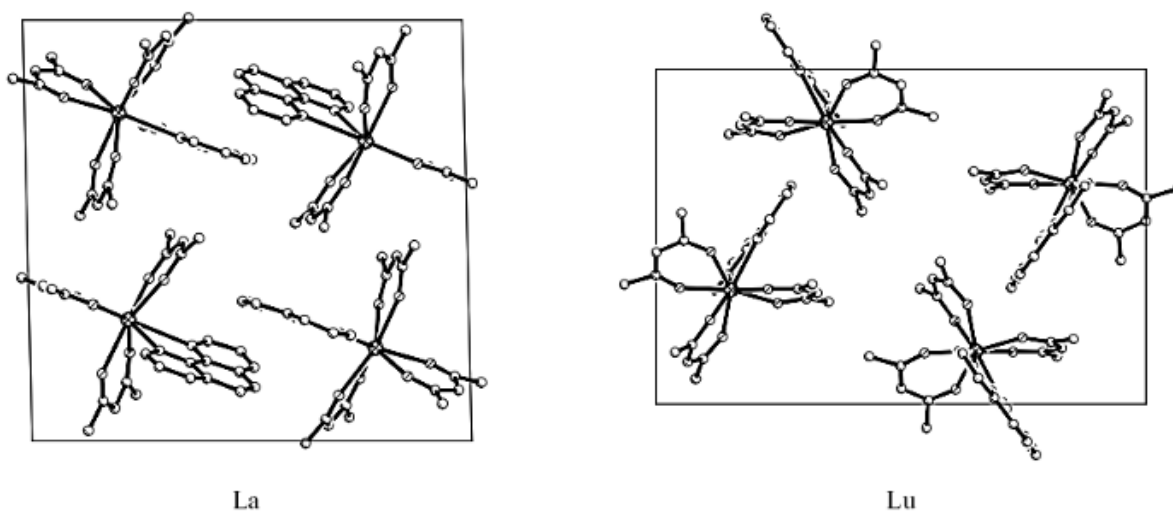


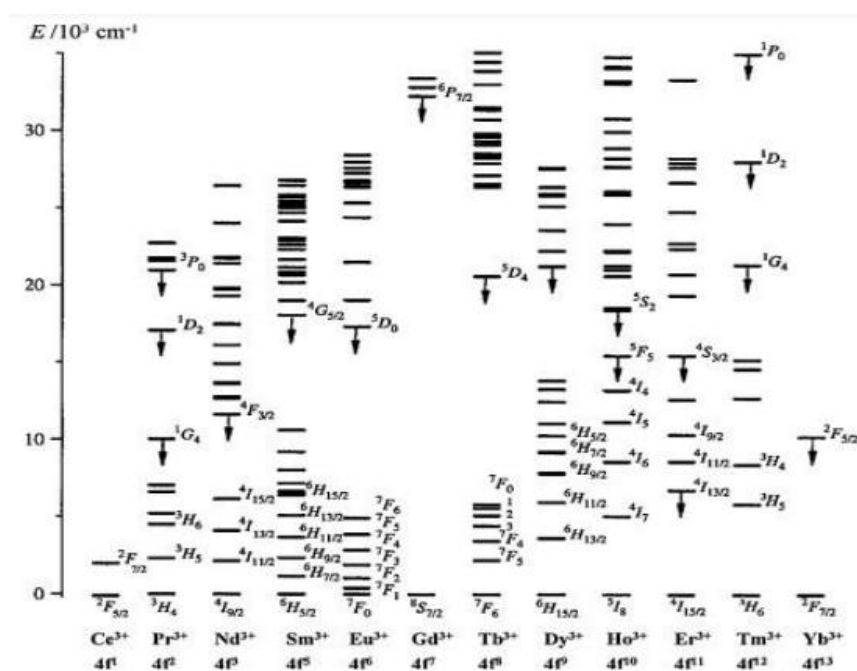
Рис. 2. Фрагменти упаковки молекули  $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$  в кристалічній структурі

Як було продемонстровано на багатьох прикладах, низькомолекулярні комплекси РЗЕ широко використовуються у виготовленні OLED. Однак такі комплекси часто не технологічні, так як при нанесенні плівок часто відбувається небажана кристалізація або агрегація речовини. Для вирішення цієї проблеми були зроблені спроби синтезу високомолекулярних комплексів РЗЕ. До такого класу сполук відноситься кополімер, який містить в бічному ланцюзі дикетонат європію [27]. Кополімеризація різнолігандних комплексних сполук [28-30,31] з ненасиченими карбоновими кислотами може призводити до утворення координаційно ненасичених комплексів [32] та іонних агрегатів, комплексних сполук з різним загальним зарядом внутрішньої координаційної сфери і різними координаційними числами іона лантаноїду [33,34]. Отже, в полімерному аддукті можна очікувати безліч нееквівалентних центрів люмінесценції [35,32]. Наявність в оточенні іона лантаноїду груп атомів, що мають коливальні рівні, близькі по енергії до електронного переходу іона лантаноїду, з одного боку призводить до гасіння люмінесценції [36,37], з іншого до взаємодій, що виявляються у збільшенні квантового виходу люмінесценції за рахунок випромінення органічної частини металокомплексу [38,39]. Тому найчастіше для збільшення квантового виходу до складу люмінесцуючої комплексної сполуки вводять ліганди з хромофорною групою з високим значенням коефіцієнта мольного гасіння. При цьому відбувається сенсibilізація люмінесценції за рахунок процесів перенесення енергії збудження з хромофорних груп на резонансні рівні іона лантаноїду [40,41,32].

### **Люмінесценція полімерних комплексів РЗЕ**

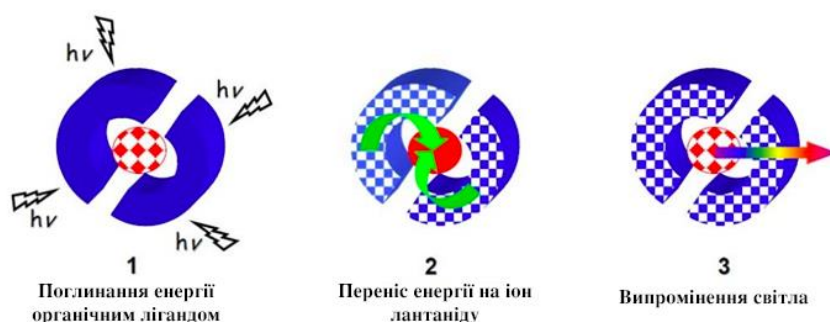
Іони лантаноїдів давно привертають велику увагу дослідників внаслідок специфіки їх електронної будови, завдяки чому в сполуках на їх основі здійснюється незвичайний механізм люмінесценції, що дозволяє забезпечити монохроматичне випромінювання. Специфіка полягає в тому, що більша

частина цих елементів (Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Але, Er, Tm, Yb) мають добудовуючу 4f-оболонку, завдяки чому вони мають унікальну властивість генерувати випромінювання в результаті *f-f*-переходів. Оскільки 4f-електрони лантаноїдів екрановані від зовнішнього впливу 5s<sup>2</sup>- і 5p<sup>6</sup>-електронів, вони мало схильні до впливу координаційного оточення. Наслідком цього є вузькі лінії емісії люмінофорів на основі лантаноїдів (ширина смуг на напіввисоті не перевищує 10 нм, тоді як у органічних і *d*-металоорганічних люмінофорів ширина смуг, як правило, більш 100 нм) і слабка чутливість спектра люмінесценції (який визначається природою металу) до лігандного оточення. Завдяки цим якостям при використанні органолантаноїдних емісійних матеріалів полегшується завдання формування заданого кольору світіння пристрої та підвищується точність передачі кольору. Однак, заборона по парності на переходи всередині однієї і тієї ж електронної конфігурації призводить до низької можливості поглинання *f*\* - *f* переходів ( $\epsilon \leq 10 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ ) і, як наслідок, до низької ефективності люмінесценції вільних іонів. Взаємодія 4f електронів з кристалічним полем лігандів призводить до зміни радіуса *f* оболонки і часткового або повного зняття виродження, що викликає розщеплення енергетичних рівнів:

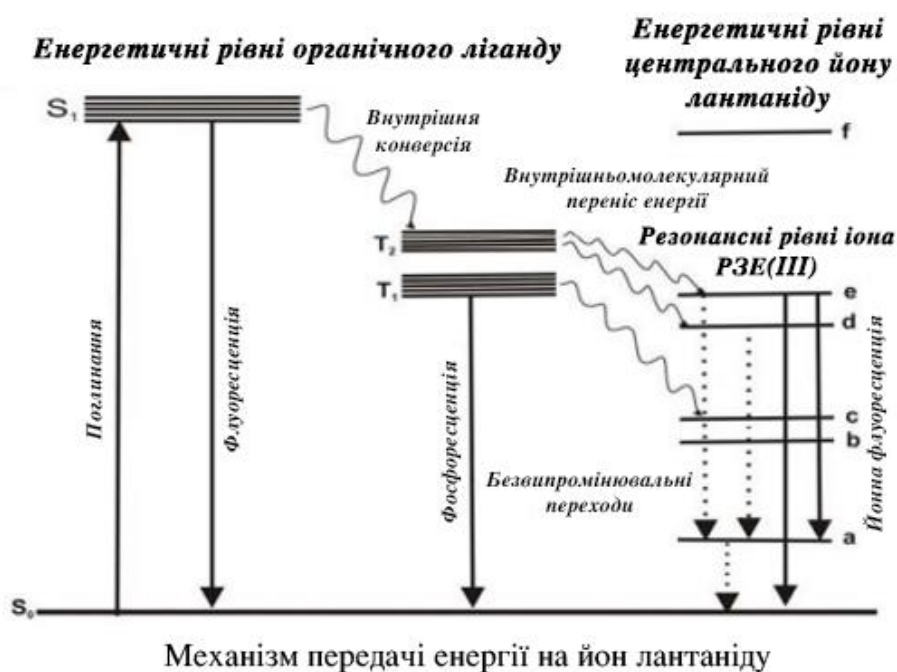


Часткове зняття заборони по парності може бути досягнуто в результаті «підмішування» до станів  $4f^n$ -електронної конфігурації станів збуджених електронних рівнів ліганду. Внаслідок цього інтенсивність люмінесценції іонів лантаноїдів різко збільшується при утворенні комплексів з органічними лігандами певного типу.[4]

У таких сполуках енергія збудження поглинається органічною частиною комплексу і далі вона передається на емісійний  $Ln^{3+}$  центр, тобто ліганд відіграє роль своєрідної антени [42]:



Механізм передачі енергії від лігандів до рідкоземельного йону в

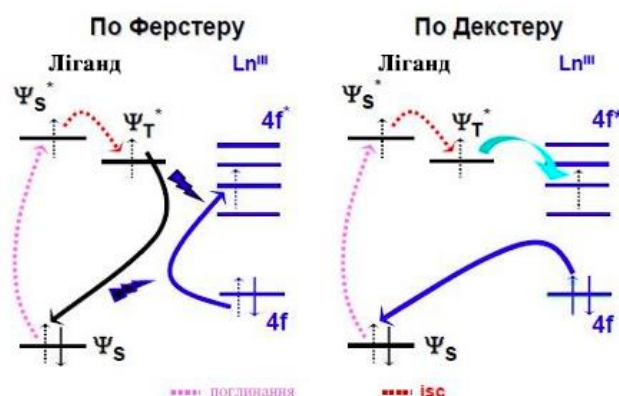


координаційних сполуках лантаноїдів представлений на рисунку:

Процес відбувається в три стадії:

- 1) світло поглинається найближчим оточенням іона;
- 2) енергія переноситься на іон Ln(III) через, головним чином, триплетний стан ліганда;
- 3) відбувається випускання характеристичного випромінювання іона. Можлива також сенсibiлізація люмінесценції іонів лантанідів через стан з переносом заряду (для Sm(III), Eu(III) і Yb(III)) і енергетичні рівні іонів перехідних d-елементів (для Nd(III), Yb(III)). Таким чином, люмінесценція іонів лантанідів в координаційних сполуках є складним процесом, що включає безліч різних стадій процесу перенесення енергії.

Теоретичні процеси перенесення енергії за участю триплетного рівня ліганду описуються в рамках теорії Джадда-Офелта і включають три основних механізми: диполь-мультипольного, диполь-дипольний (або Ферстера) і обмінний (або Декстера). Обмінний механізм включає подвійне перенесення електрона і, таким чином, передбачає добре перекривання між орбіталями металу і ліганду, в той час як в диполь-дипольному механізмі дипольний момент, пов'язаний з триплетним рівнем органічного ліганду перекривається з дипольним моментом 4f орбіталей. Через переважно іонний характер зв'язку та екранування 4f орбіталей, для іонів лантанідів перенесення енергії



Можливі механізми перенесення енергії з органічного ліганду на іон лантаноїду (III).

зазвичай описується механізмом Ферстера [43]:

Лантаноїди за своїми люмінесцентними властивостями можна поділити на 3 групи:

1) Іони, в яких відсутні електронні переходи у видимій і ближній ІЧ - областях спектра: до них відносяться іони  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ . У іона  $\text{La}^{3+}$  відсутні 4f-електрони, у  $\text{Lu}^{3+}$  повністю заповнена 4f -оболонка, у  $\text{Gd}^{3+}$  випромінюючий рівень розташований значно вище триплетних рівнів більшості органічних лігандів. У зв'язку з цим, комплексні сполуки даних лантаноїдів використовуються для визначення триплетного рівня ліганду за спектрами фосфоресценції відповідного комплексного з'єднання.

2) До другої групи відносять ті іони лантаноїдів, в яких отримана енергія практично повністю витрачається на безвипромінювальні переходи між близько розташованих один від одного випромінювальних рівнів ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  і  $\text{Yb}^{3+}$ ). При цьому крім люмінесценції іонів може спостерігатися також малоінтенсивна молекулярна флуоресценція і фосфоресценція.

3) Третя група включає іони лантаноїдів ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ), сполуки яких володіють високою іонною флуоресценцією, при цьому молекулярна флуоресценція і фосфоресценція виражені досить слабо. Характерні спектри люмінесценції, властиві даним іонам лантаноїдів. Як видно, у цих іонів присутня ефективна передача енергії збудження з триплетного рівня ліганду на випромінюючий рівень лантаноїду, при цьому безвипромінювальна дезактивація слабо виражена.[44]

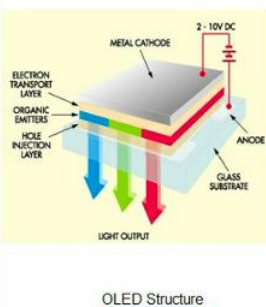
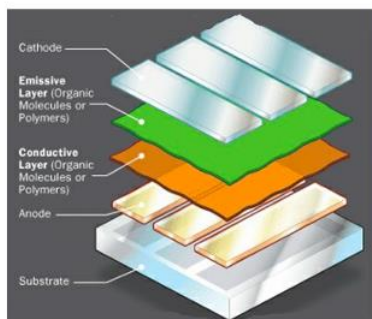
Інтенсивність люмінесценції іонів лантанідів в комплексних сполуках визначається процесами передачі енергії з триплетного стану ліганда на резонансний рівень іонів лантанідів, а також процесами безвипромінювальної дезактивації збуджених синглетних і триплетних рівнів ліганда і випромінювальних рівнів іона лантаніду, обумовлених природою ліганда, впливом розчинника і температури [45, 46]. Такий механізм

відкриває можливість направленої синтезу комплексів, що характеризуються високим виходом люмінесценції. У відповідній парі лантаніди - ліганд повинні виконуватися наступні умови:

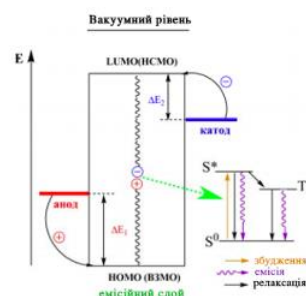
1. Енергія резонансного рівня лантаніду повинна бути нижче, ніж енергія триплетного рівня ліганду, щоб ймовірність переходу з триплетного рівня ліганду на резонансний рівень центрального атома була висока.
2. Імовірність безвипромінювальної дезактивації резонансного рівня лантаніду повинна бути мала в порівнянні з імовірністю випромінювального переходу [47].

Головною особливістю полімерних комплексів РЗЕ є їх здатність до електролюмінесценції, що є основою при виготовленні OLED-пристроїв.

Розглянемо найпростішу гіпотетичну електролюмінесцентну комірку, що складається з анода, катода і шару органічного емісійного матеріалу:



OLED Structure



Енергетична діаграма електролюмінесцентної комірки

При подачі напруги з катода починають емітуватися електрони, що надходять на нижню вільну молекулярну орбіталь (LUMO), в той час як електрони з емісійного матеріалу рухаються до анода, або, що те ж саме, позитивні заряди («дірки») рухаються в емісійному шарі і надходять на вищу зайняту молекулярну орбіталь (HOMO). Далі під дією поля вони мігрують в товщу матеріалу, де зустрічаються і рекомбінують з утворенням екситонів - збуджених пар електронів. Далі, як і в разі фотозбудження, можуть

відбуватися різні процеси переносу енергії та релаксації збудження, які супроводжуються або не супроводжуються випромінюванням.

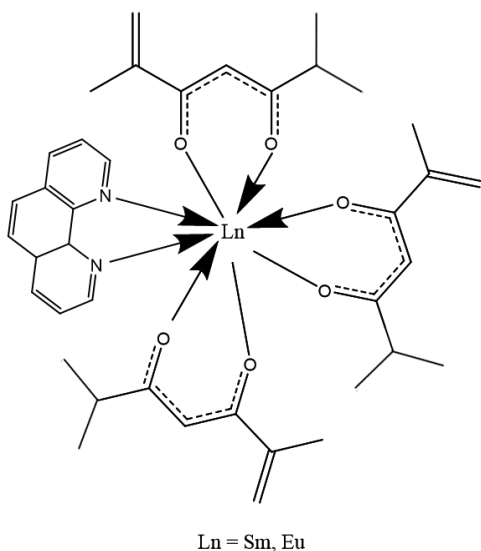
Такий рух можливий лише при певному включенні комірки (напруга на аноді позитивно щодо катода), при протилежному включенні заряди рухаються в бік відповідних електродів і рекомбінації не відбувається. Комірка при цьому не руйнується, але, як кажуть, «замикається». Тобто такий пристрій працює як діод. У разі емісійних шарів на основі комплексів РЗЕ можлива як металлцентрована, так і ліганд-центрована люмінесценція, при чому теоретично ефективність її може бути вище, ніж при фотозбудженні того ж комплексу. Зокрема, деякі похідні  $Sc^{3+}$  є дуже ефективними флуоресцентними емітерами [48] (емісія обумовлена  $\pi^* \rightarrow \pi$  переходами, локалізованими на ліганд), а фосфоресцентний комплекс [Tb (eb-PMР) 3 (TRPO)] [49] є, мабуть, рекордно яскравим з усіх протестованих комплексів лантаноїдів, що володіють метал-центрованою люмінесценцією. [12]

## ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

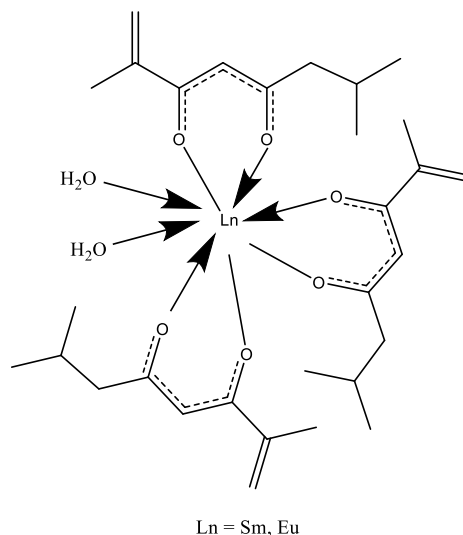
$\beta$ -дикетонати РЗЕ є одними із найперспективніших оксигеновмісних полімерних металокомплексів. Їх особливість полягає в тому, що вони утворюють термодинамічно стійкі координаційні полімерні комплекси з більшістю рідкоземельних елементів. Але при цьому, в залежності від природи йону металу і будови самого ліганду, фізичні і хімічні властивості утворюваних комплексів можуть значно відрізнятись. Використання таких комплексних кополімерних і полімерних сполук є перспективними як аналітичних реагентів, екстрагентів металів, прекурсорів OLED, в оптоелектроніці, пристроях зберігання інформації, як фото- і електролюмінісцентні матеріали та як онкомаркери в медицині.

Для високої ефективності використання даних матеріалів полімерні комплекси мають включати наступні фактори: люмінесценція іона лантаніду, висока анізотропія магнітної сприйнятливості в комплексі з рідкокристалічними властивостями, геометрія комплексної сполуки.

Для синтезу полімерних комплексів РЗЕ запропоновано досить багато методів. Вибір методу в значній мірі залежить від того, чи необхідно нам отримати сольватований чи несольватований комплекс, бо далеко не завжди розчинник, який включено в склад комплексу, може бути видалений без



**Формула 1**

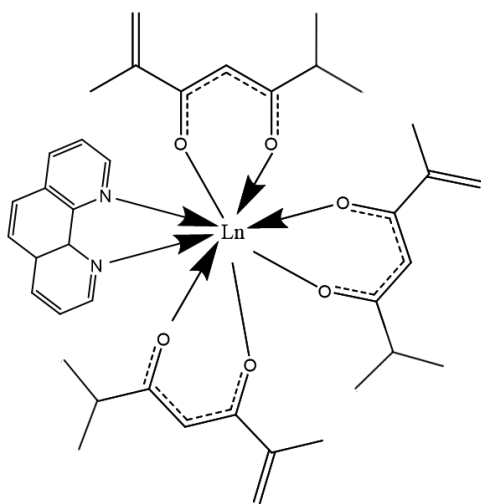


**Формула 2**

деструкції координаційної сполуки, що в подальшому суттєво вплине на властивості наших досліджуваних сполук. В даній роботі був обраний метод, в якому досягається більш рівномірний розподіл йонів РЗЕ в макромолекулі, а саме полімеризацію низькомолекулярних комплексів, що містять подвійні зв'язки. Нами було здійснено синтез кополімерних комплексів 2,6-диметил-гепт-1-ен-3,5-діону (формула 1) та 2,7-диметил-окт-1-ен-3,5-діону (формула 2) з наступними лантаноїдами: Ln = Sm, Eu кополімеризацією комплексів наступних складів: Ln(dmhpd)<sub>3</sub>Phen, Ln(dmokd)<sub>3</sub> з ММА та стиролом.

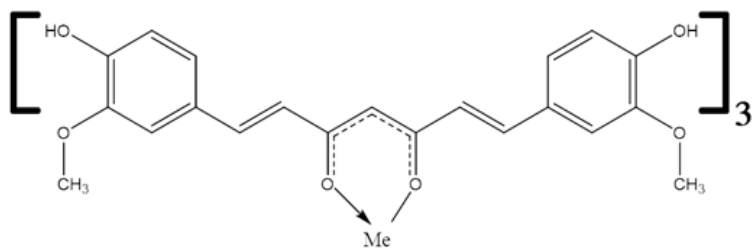
Здійснено синтез полімерних композитів на основі низькомолекулярних комплексів 1,7-біс-(4-гідрокси-3-метоксифеніл)-гепта-1,6-дієн-3,5-діону (формула 3) з перехідними металами: Me = Cu, Ni, Zn та лантаноїдом Ln = Eu, Dy полімеризацією стиролу та MMA із введенням комплексів складу: Ln(cur)<sub>2</sub>, Ln(cur)<sub>3</sub>Phen, Me(cur)<sub>2</sub> в полімерну матрицю.

В комплексах Ln(dmhpd)<sub>3</sub>Phen, Ln(dmokd)<sub>3</sub>, Ln(cur)<sub>3</sub>Phen йон лантаноїду оточений (координується) трьома відповідними органічними лігандами. Також в комплексах типу Ln(cur)<sub>3</sub>Phen і Ln(dmhpd)<sub>3</sub>Phen в координаційну сферу включена молекула фенантроліну. В координаційних сферах даних комплексів Ln(dmokd)<sub>3</sub> спостерігається наявність молекул води, які

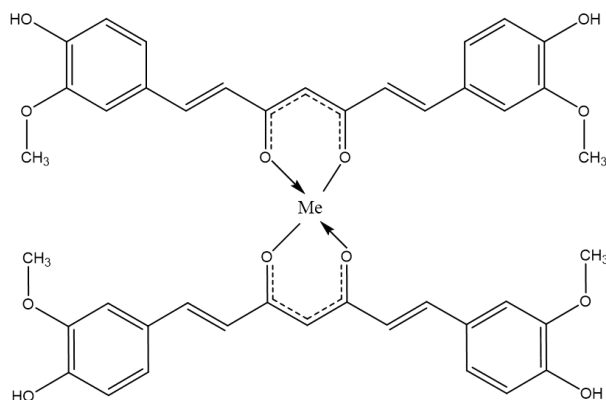


Ln = Sm, Eu

доповнюють комплекс для того, щоб центральним атомом було досягнуто притамане йому к.ч. = 8, 9. Для того, щоб витіснити воду із координаційної



Me = Eu, Dy

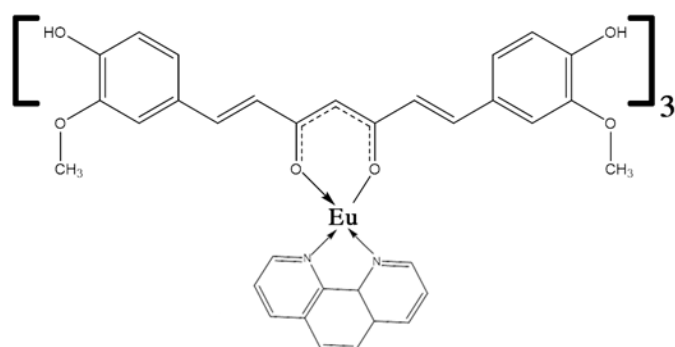


Me = Cu, Ni, Zn, Eu, Dy

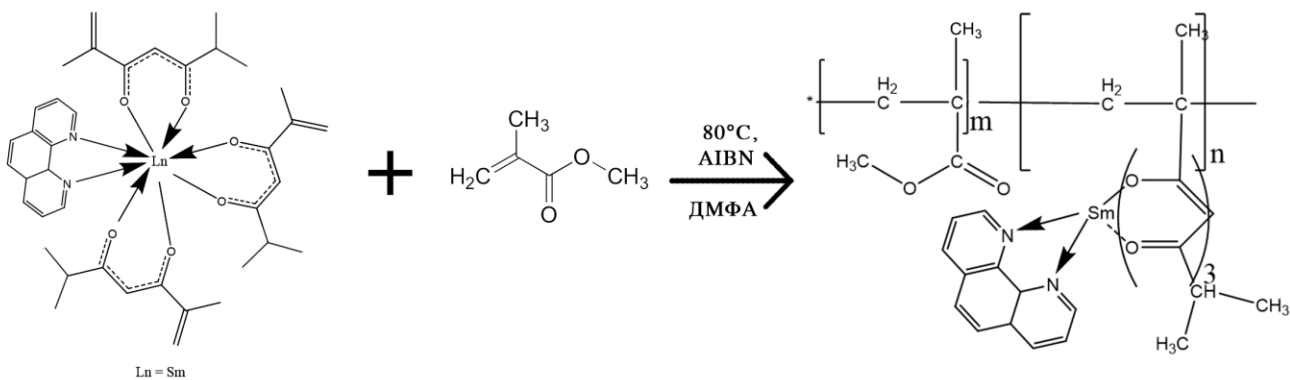
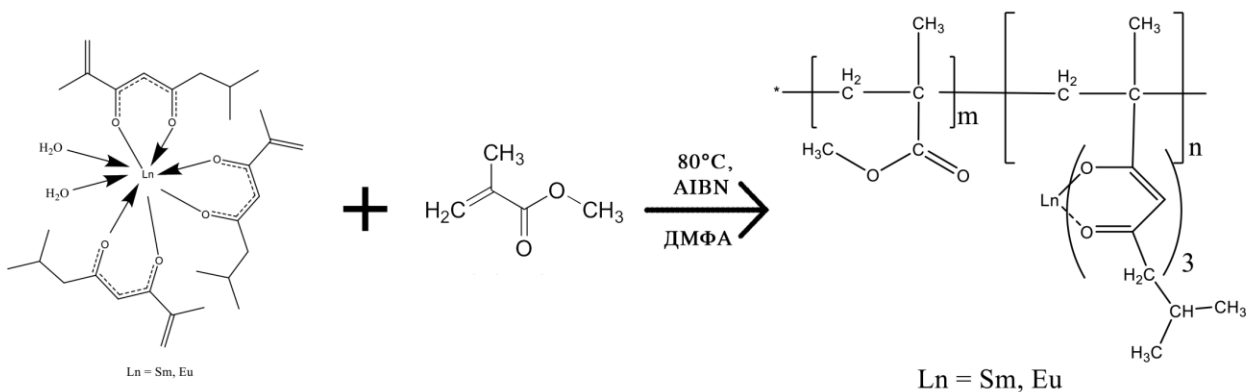
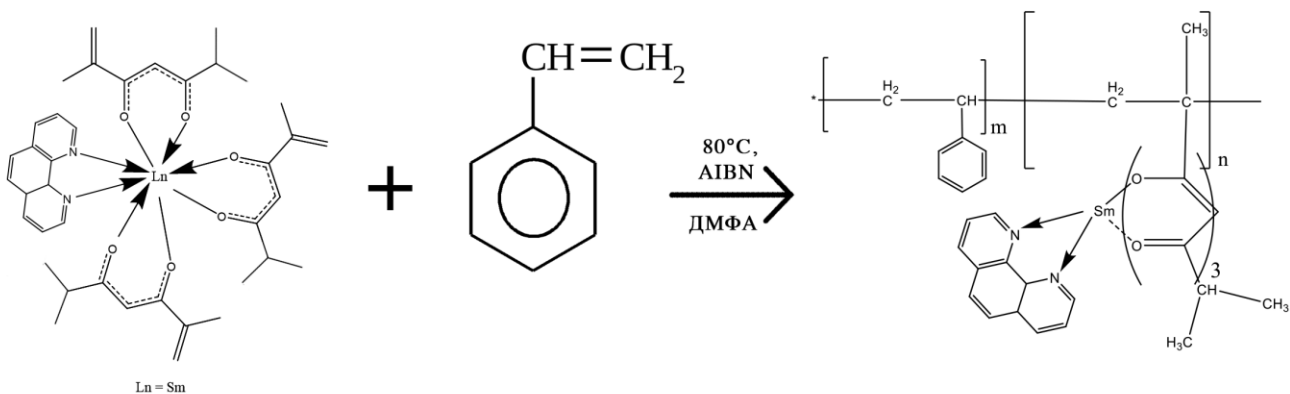
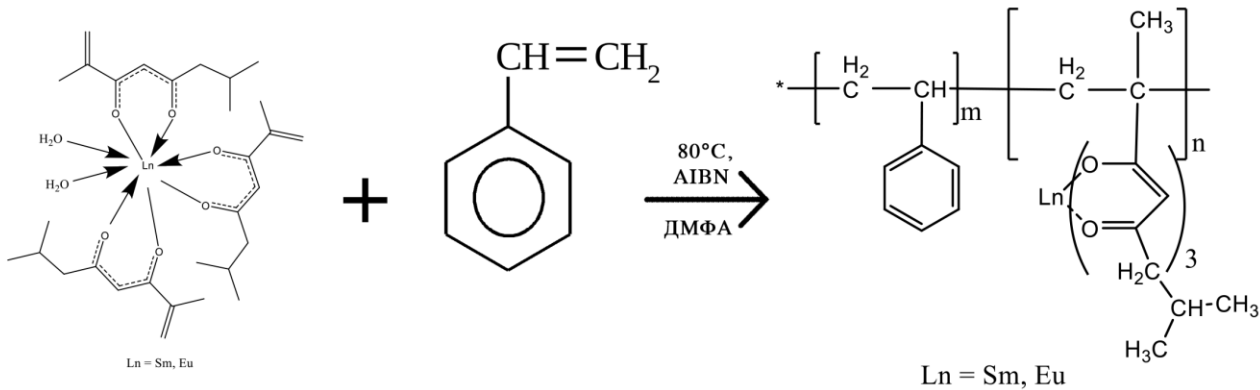
### Формула 3

сфери, яка в свою чергу є гасником люмінесценції, у відповідні комплекси вводять 1,10 – фенантролін.

Кополімерні металокомплекси на основі  $\beta$ -дикетонатів з ММА і стиролом та полімерні композити *d*-перехідних металів на основі куркуміну з ММА і стиролом одержані методом термоініційованої радикальної полімеризації. Полімеризація проходила при 80°C в термостаті, в ДМФА, ініціатором полімеризації є АІВН. Концентрація  $\beta$ -дикетонатних комплексів РЗЕ і



комплексів куркуміну перехідних *d*-металів складала 5% відповідно, а мономеру (ММА чи стирол) складала 95%, концентрація ініціатора 2% від маси [ $\beta$ -дикетонатного комплексу РЗЕ / комплексу куркуміну + мономеру].



Синтезовані кополімери РЗЕ та полімерні композити на основі куркумінів *d*-перехідних металів було досліджено за допомогою відповідних спектрів люмінесценції та встановлено будову за допомогою ІЧ-спектрів.

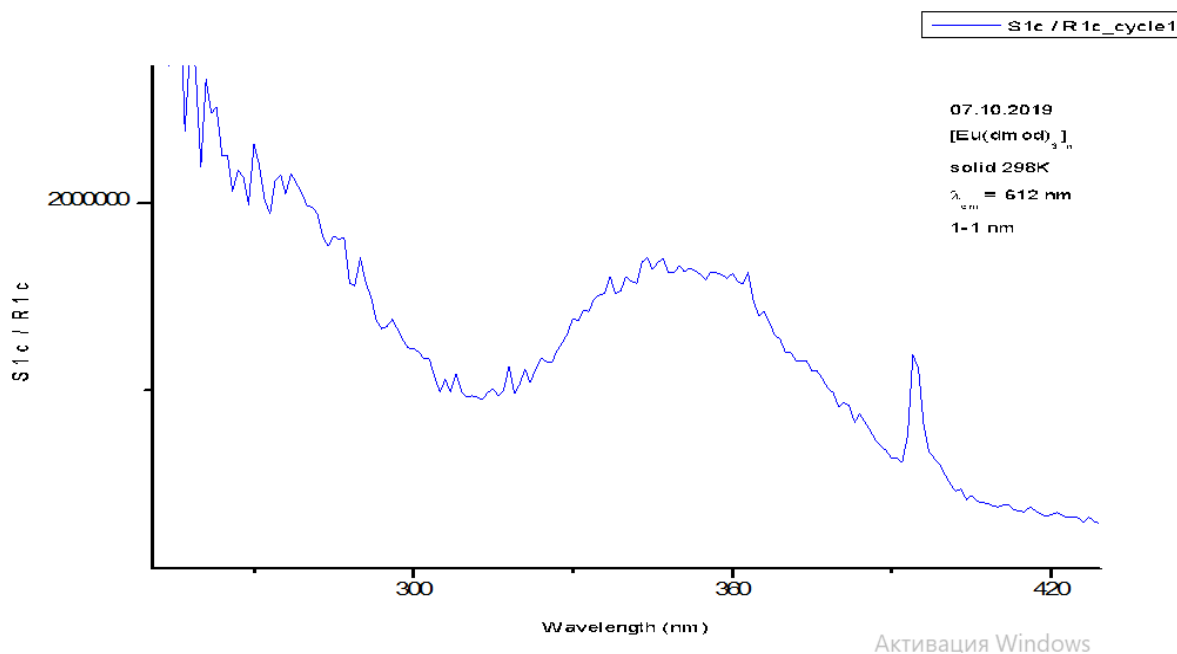


Рисунок 1 – Спектр збудження люмінесценції [Eu(dmod)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> при  $\lambda=612$  нм. за температури T=298K.

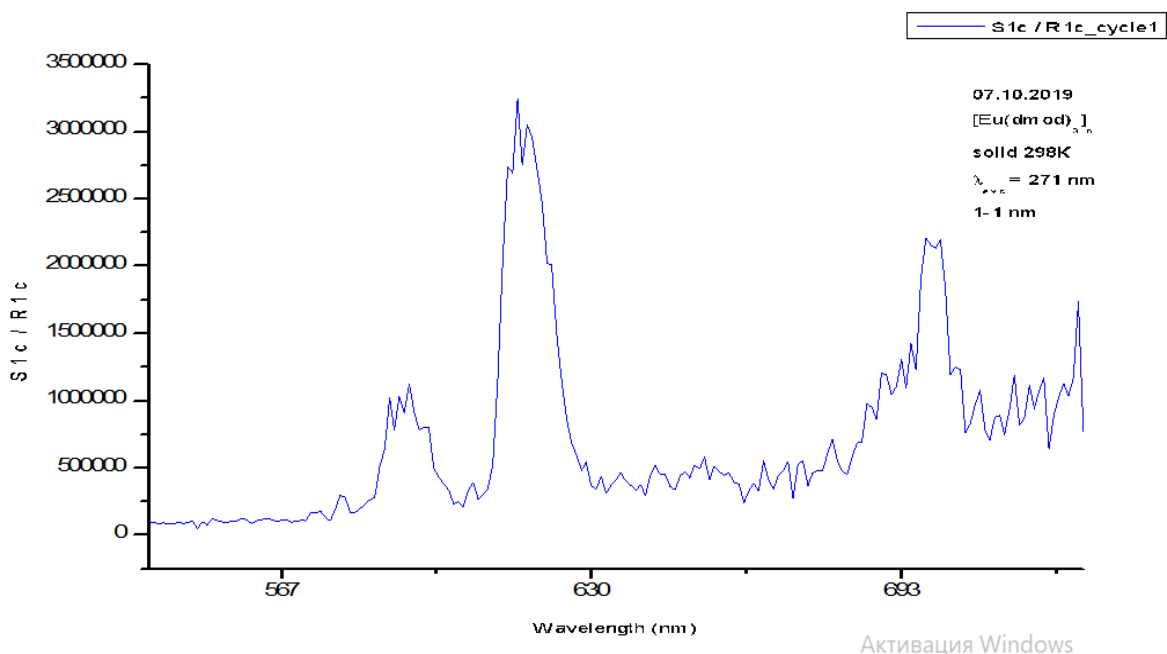


Рисунок 2 - Спектр збудження люмінесценції [Eu(dmod)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> при  $\lambda=271$  нм. за температури T=298K.

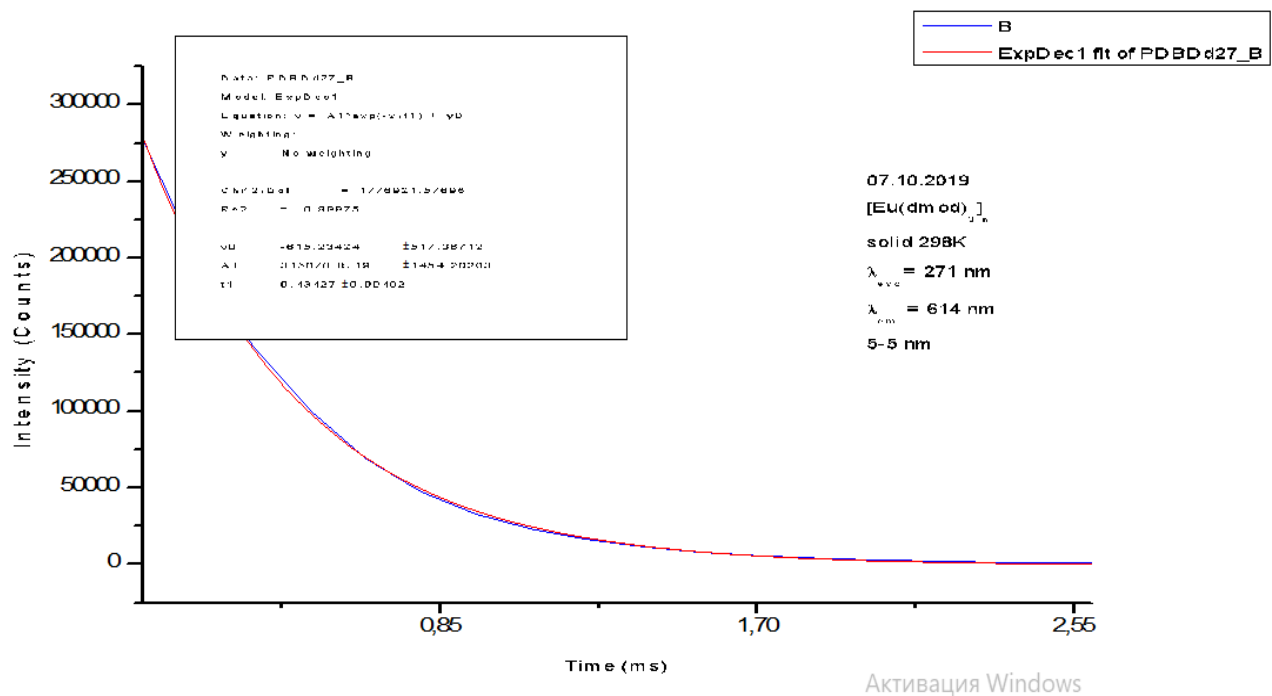


Рисунок 3 – Спектр залежності інтенсивності люмінесценції  $[Eu(dmod)_3]_n$  від часу при  $\lambda=271$  нм. і  $\lambda=614$  нм. за температури  $T=298K$ .(крива затухання люмінесценції)

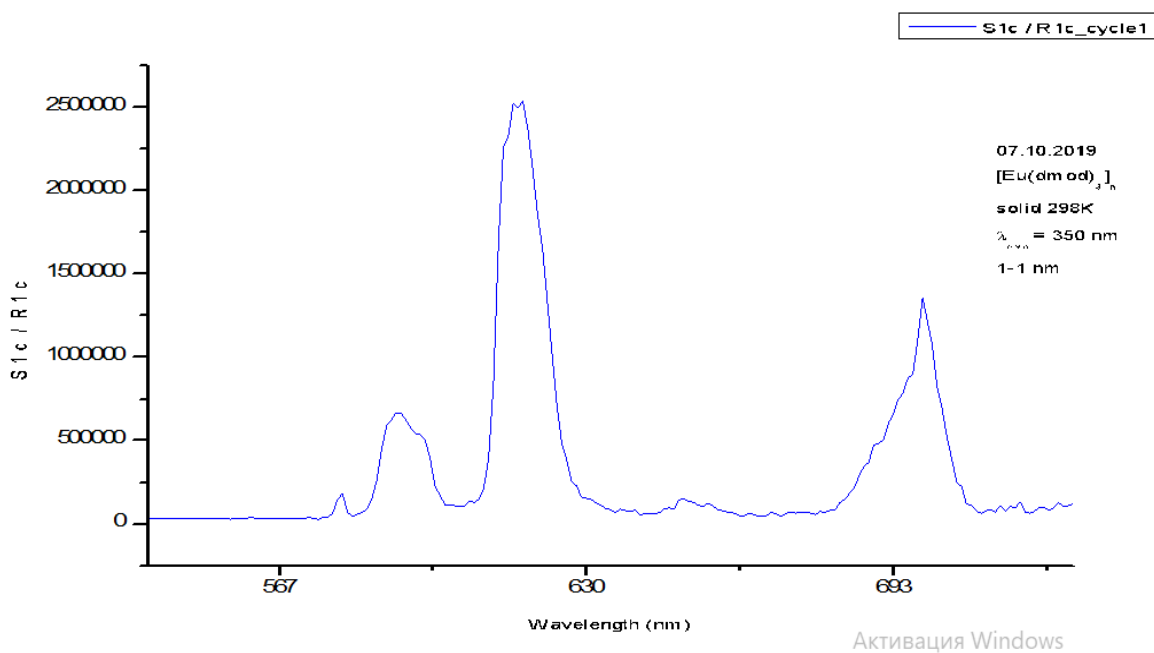


Рисунок 4 - Спектр збудження люмінесценції  $[Eu(dmod)_3]_n$  при  $\lambda=350$  нм. за температури  $T=298K$ .

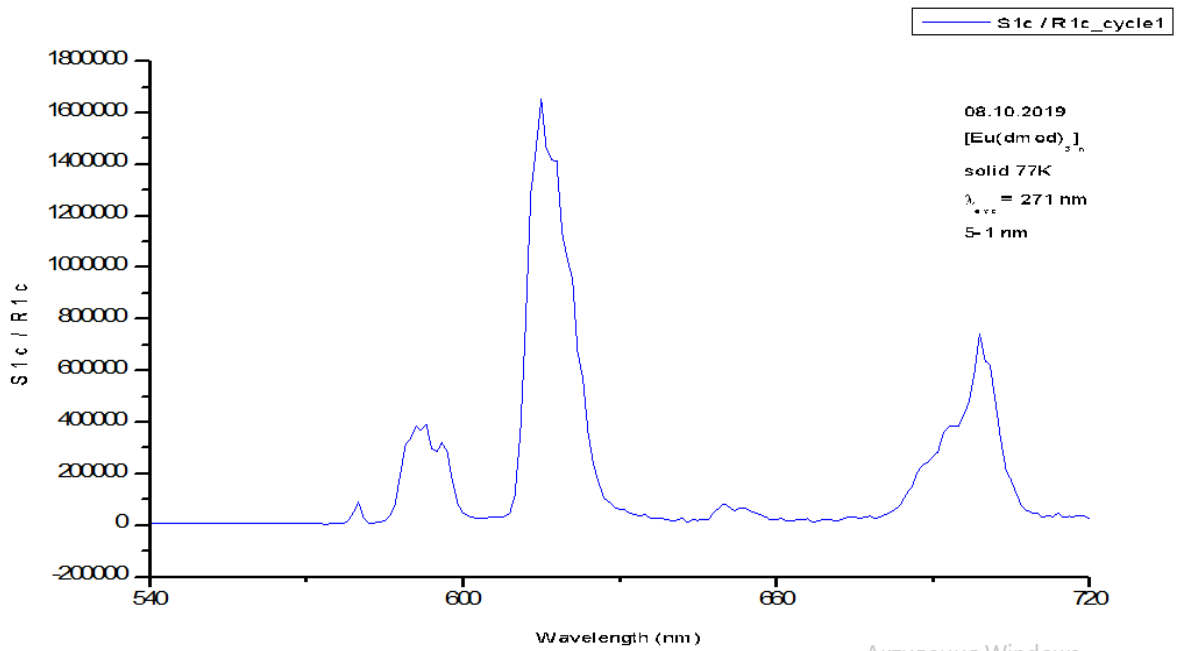


Рисунок 5 – Спектр збудження люмінесценції [Eu(dmod)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> при λ=271 нм. за температури T=77К.

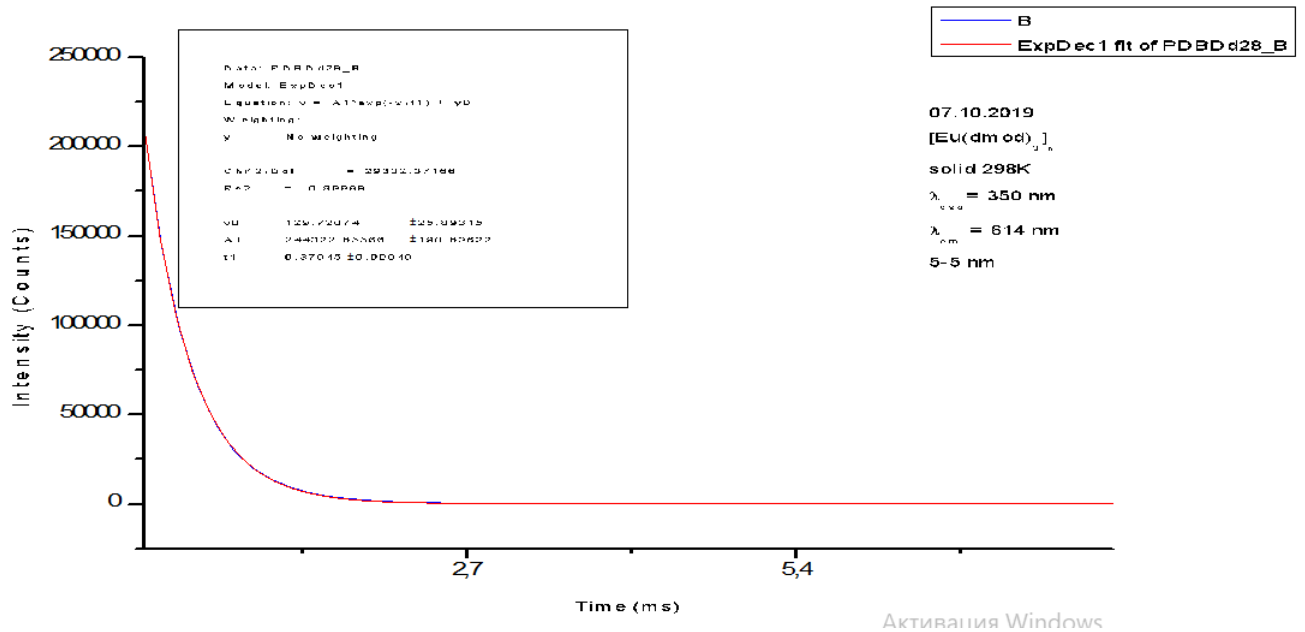


Рисунок 6– Спектр залежності інтенсивності люмінесценції [Eu(dmod)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> від часу при λ=350 нм. і λ=614 нм. за температури T=298К.

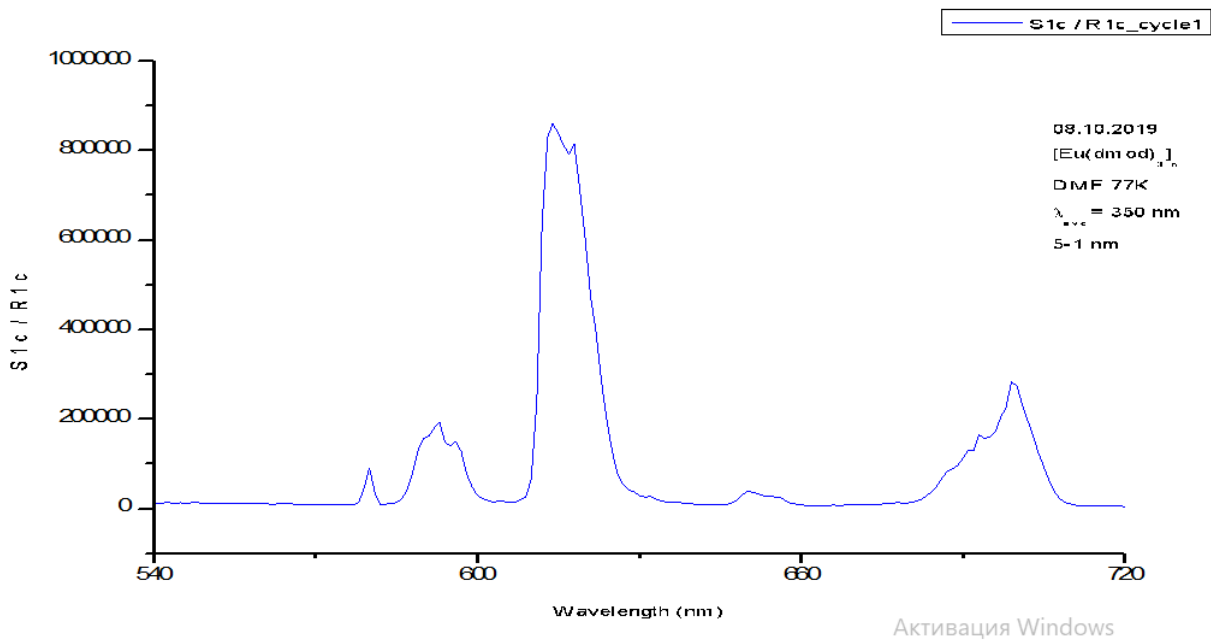


Рисунок 7 – Спектр збудження люмінесценції  $[Eu(dmod)_3]n$  при  $\lambda=350$  нм. за температури  $T=77K$  в ДМФА.

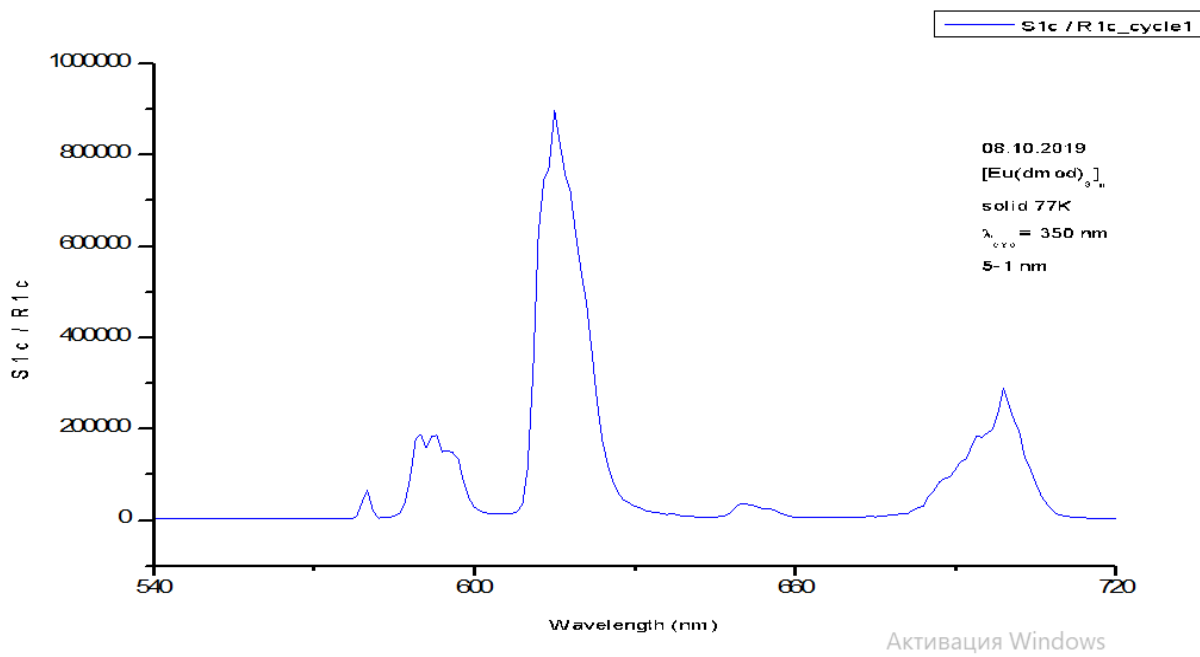


Рисунок 8 – Спектр збудження люмінесценції  $[Eu(dmod)_3]n$  при  $\lambda=350$  нм. за температури  $T=77K$ .

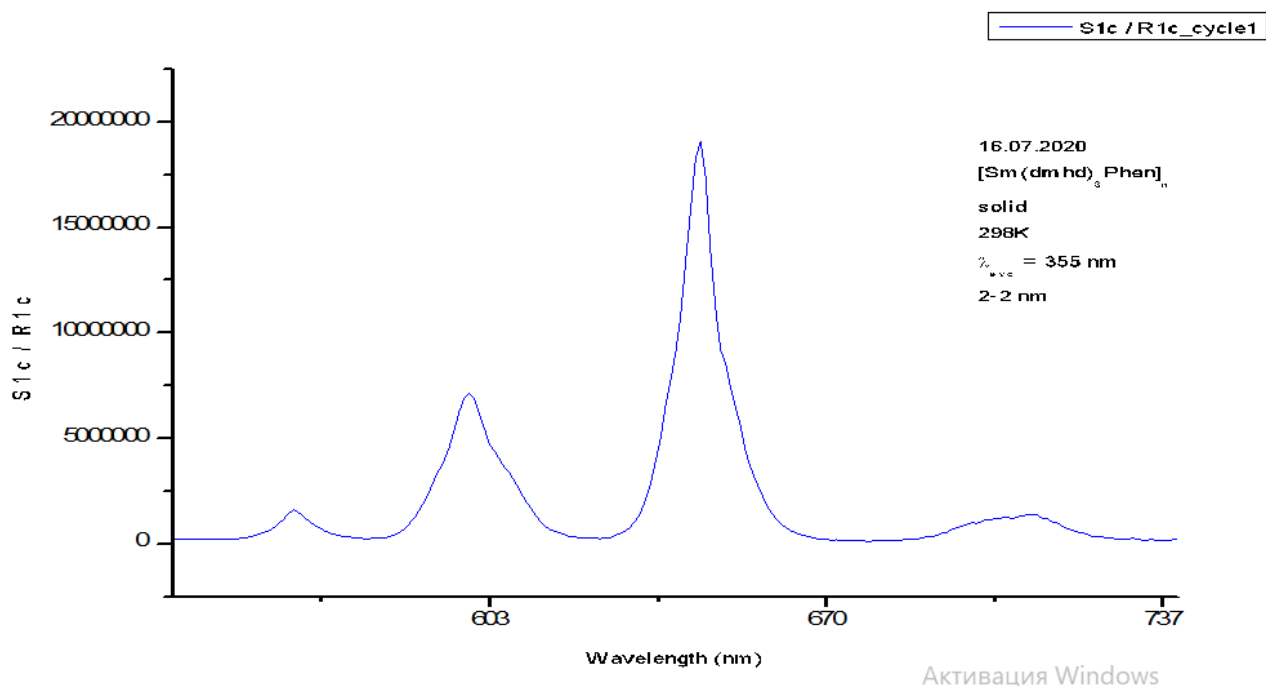


Рисунок 9 – Спектр збудження люмінесценції [Sm(dhpd)<sub>3</sub>Phen]<sub>n</sub> при λ=646 нм. за температури T=298K

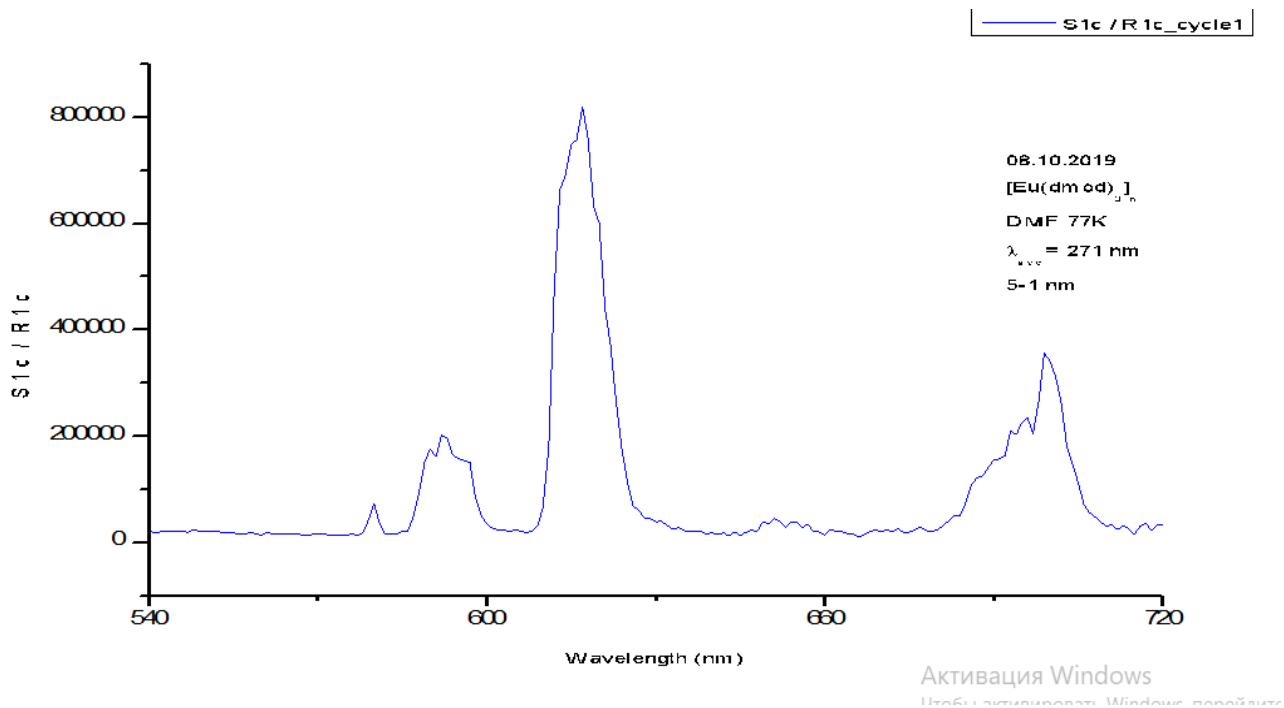


Рисунок 10 – Спектр збудження люмінесценції [Eu(dmod)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> при λ=271 нм. за температури T=77K в ДМФА.

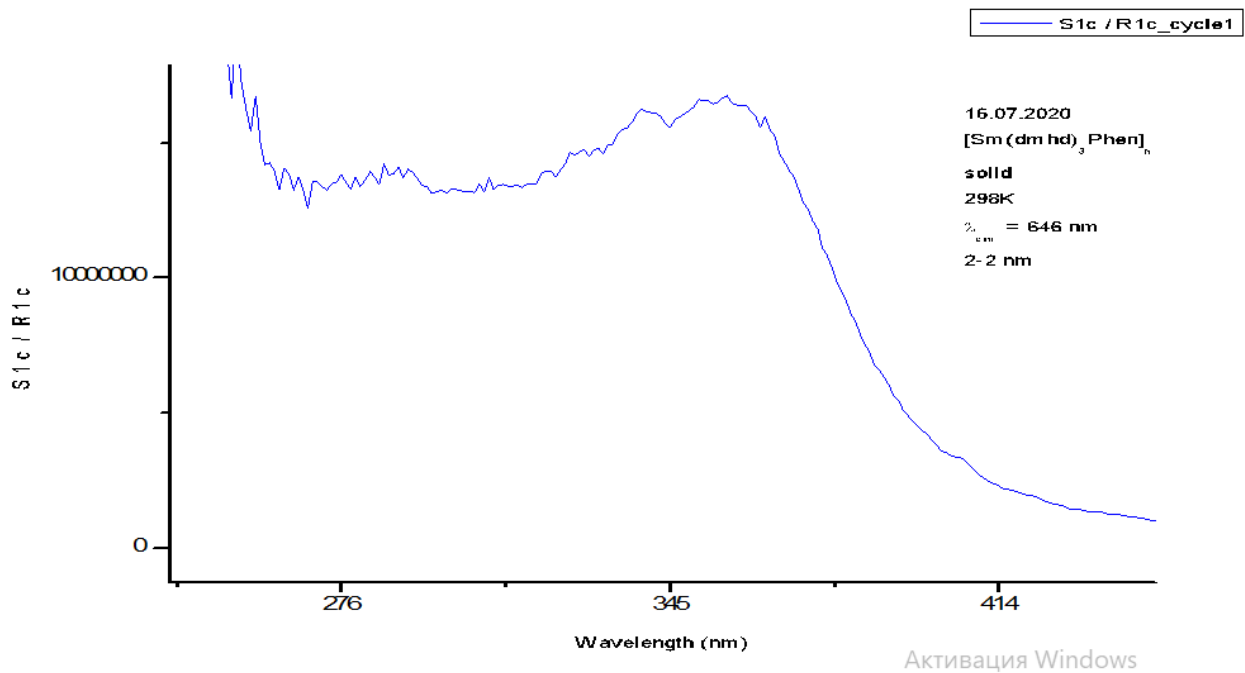


Рисунок 11 – Спектр збудження люмінесценції [Sm(dmhd)<sub>3</sub>Phen]<sub>n</sub> при  $\lambda=355 \text{ nm}$ . за температури T=298K

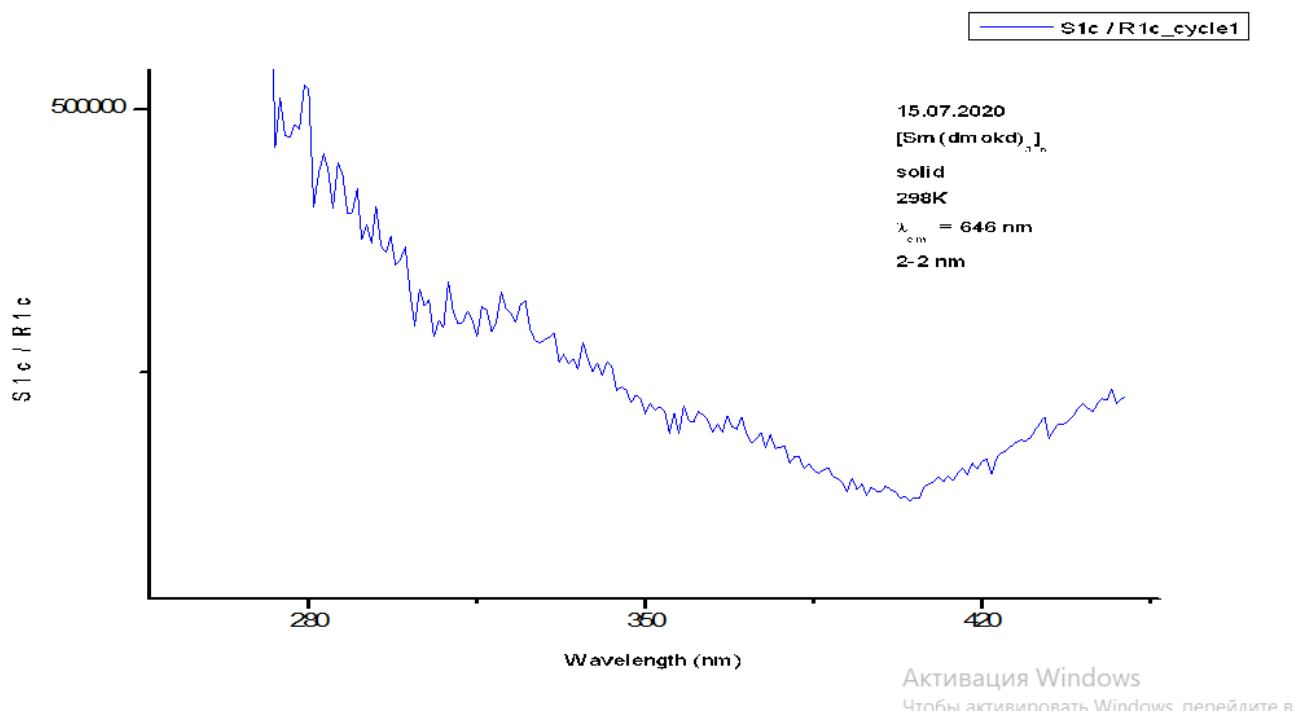


Рисунок 12 – Спектр збудження люмінесценції [Sm(dmokd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> при  $\lambda=646 \text{ nm}$ . за температури T=298K

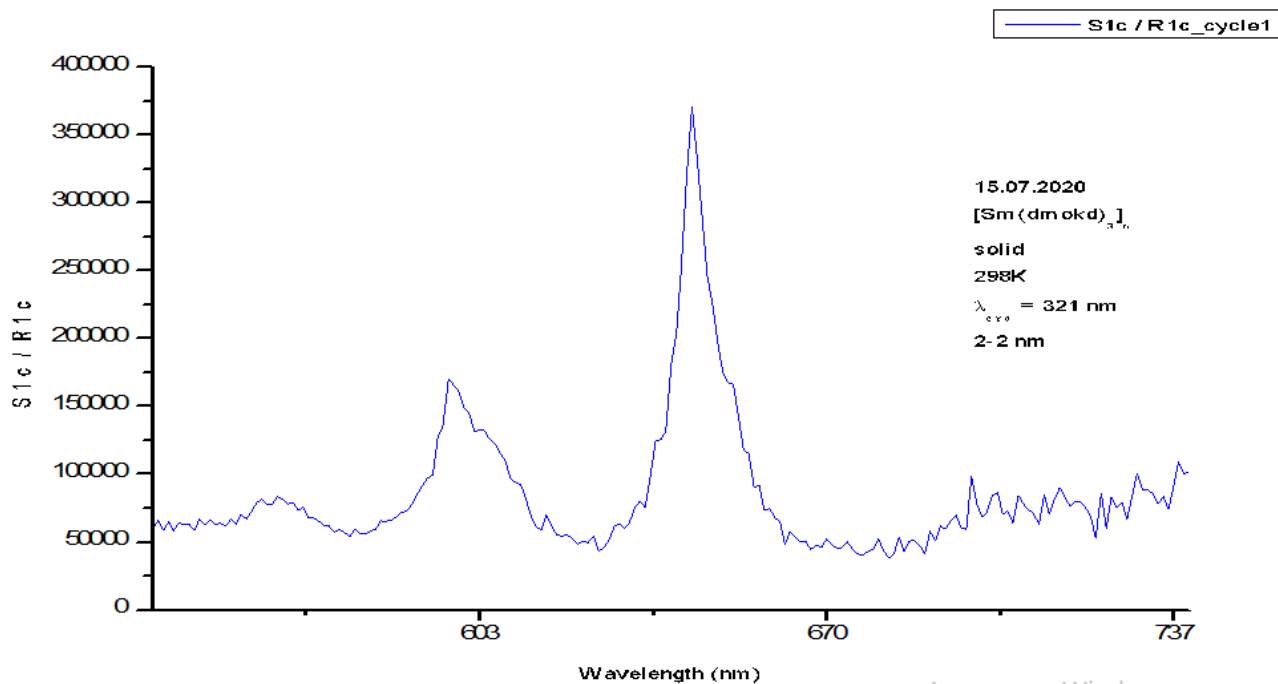
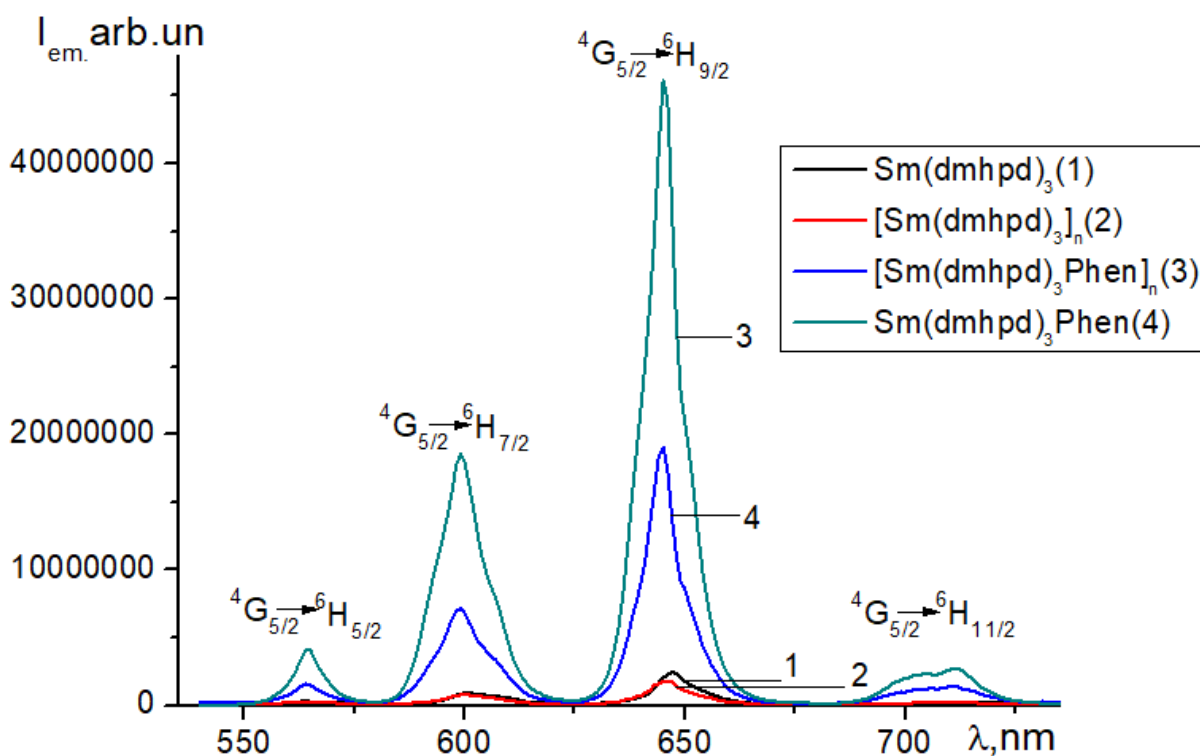


Рисунок 13 – Спектр збудження люмінесценції  $[Sm(dmokd)_3]_n$  при  $\lambda=321$  нм. за температури  $T=298K$



Ак

Рисунок 14 – Спектри емісії мономерних та полімерних комплексів  $[Sm(dmhpd)_3]$  і  $[Sm(dmhpd)_3Phen]$

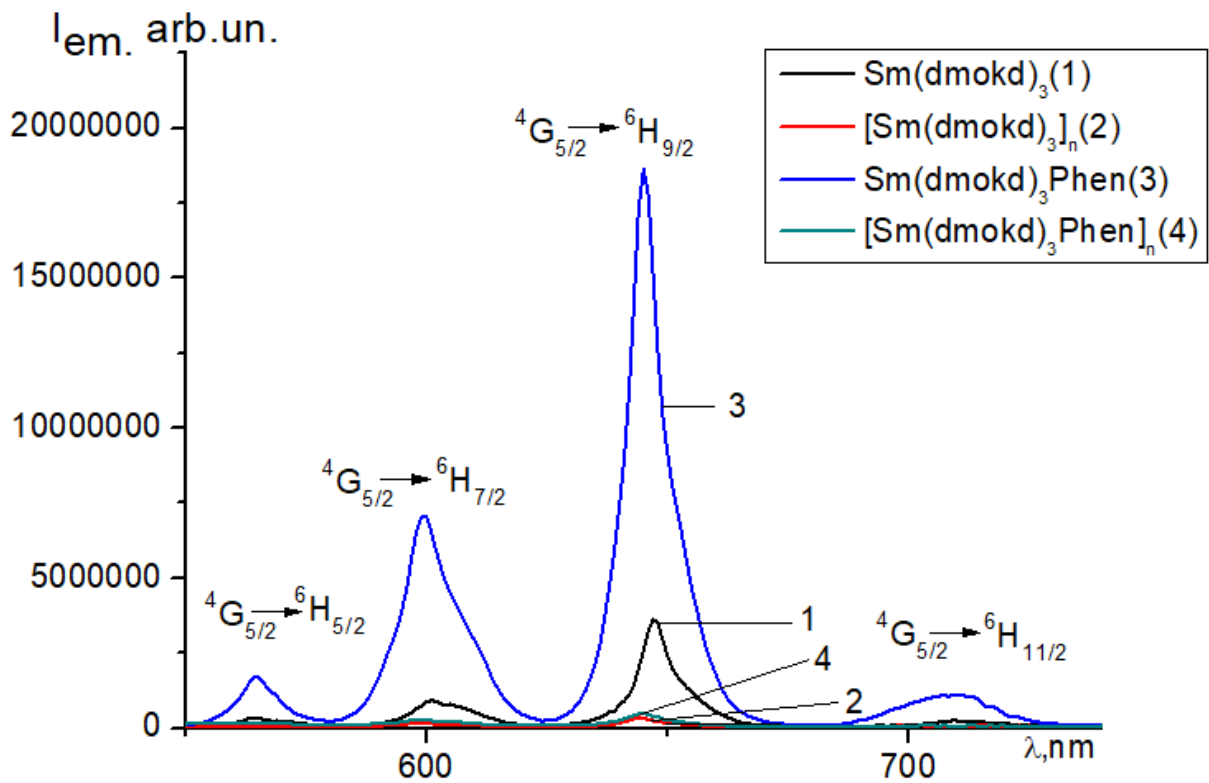


Рисунок 15 – Спектри емісії мономерних та полімерних комплексів  $[\text{Sm}(\text{dmokd})_3]$  і  $[\text{Sm}(\text{dmokd})_3\text{Phen}]$ .

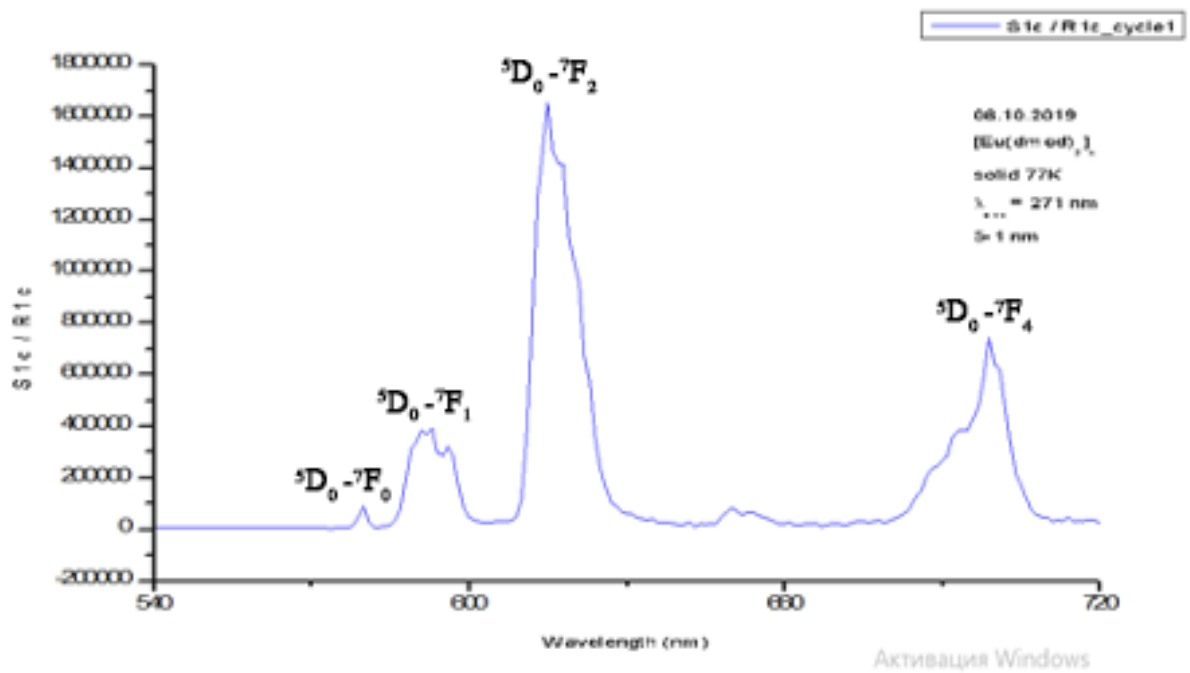


Рисунок 16 – Спектри емісії комплексу  $[\text{Eu}(\text{dmod})_3]_n$ .

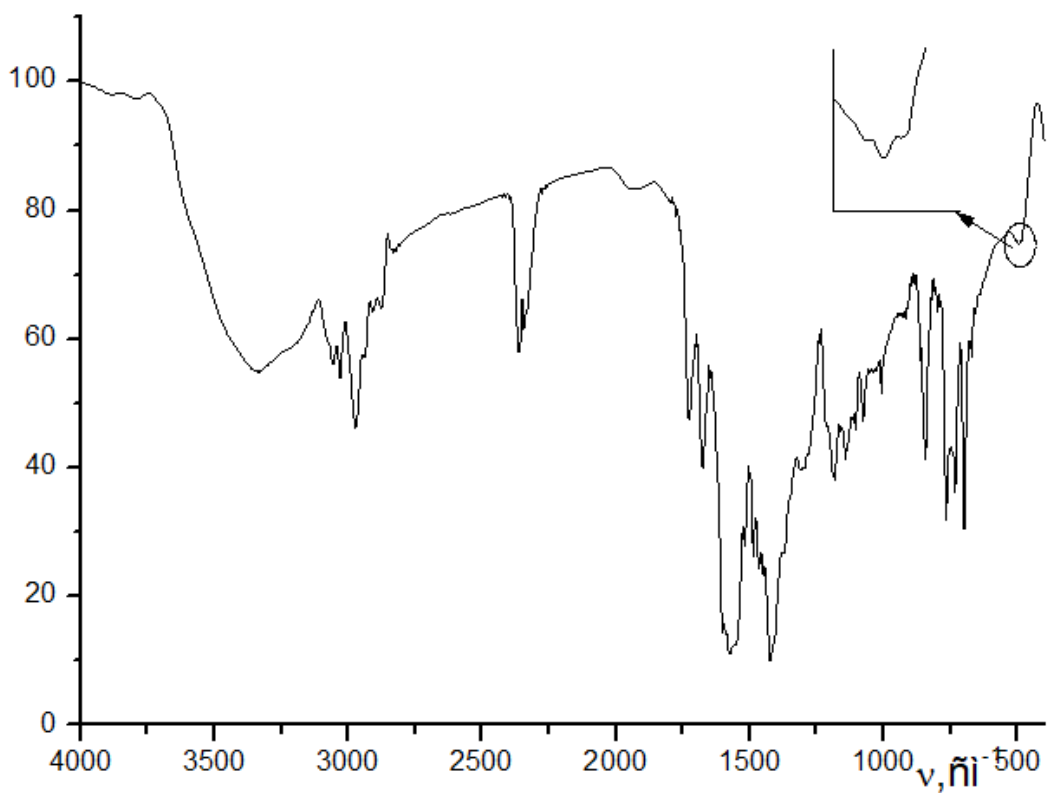


Рисунок 17 – ІЧ - спектр полімерного комплексу  $[Eu(dmod)_3]_n$ .

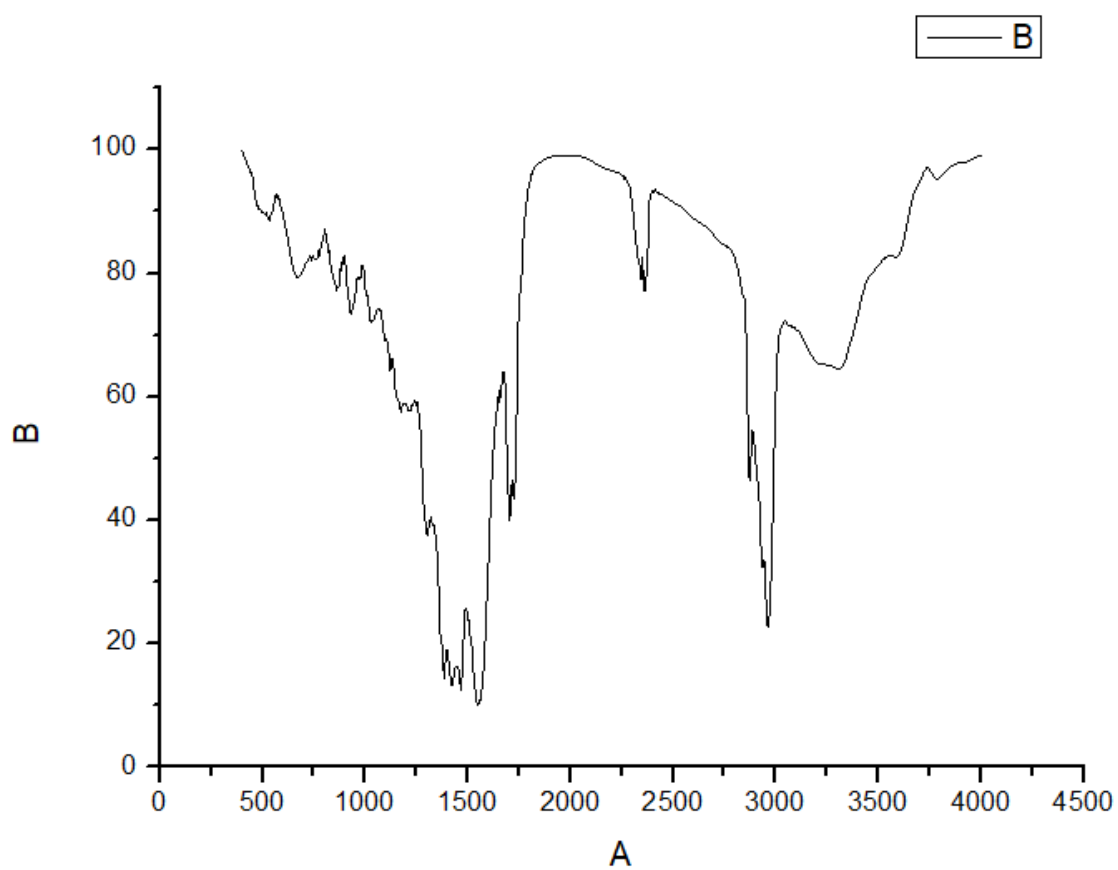


Рисунок 18 – ІЧ – спектр комплексу  $[Eu(dmod)_3]$ .

В ІЧ – спектрах на Рис.17 та Рис.18 спостерігається відсутність у  $\beta$ -дикетонатних комплексах інтенсивних смуг коливання, характерних для  $\nu$  ( $C=O$ ) вільного  $\beta$ -дикетона ( $1750-1650\text{ см}^{-1}$ ), та поява інтенсивних смуг в області більш низьких частот ( $1597-1541\text{ см}^{-1}$ ) вказує на бідентатну координацію ліганду атомами кисню карбонільних груп до центрального іона  $Eu^{3+}$ . Причому смуга з вищою частотою відповідає симетричному валентному коливанню зв'язку ( $C---O$ ), а з меншою — асиметричному валентному коливанню зв'язку ( $C---C$ ). Положення цих смуг у спектрах  $\beta$ -дикарбонільних комплексів свідчить про наявність спряження у  $\beta$ -дикетонатному кільці, внаслідок чого частоти смуг поглинання є проміжними між характеристичними частотами коливань подвійних та одинарних зв'язків  $CO$  та  $CC$ . Для  $\beta$ -дикетонатних координаційних сполук з ненасиченими замісниками характерна наявність смуги невисокої інтенсивності в області  $1670-1630\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає валентному коливанню подвійного зв'язку  $C=C$ . На рис.17 ця смуга спостерігається при  $1576\text{ см}^{-1}$ , а на рис.18 – при  $1570\text{ см}^{-1}$ , тому можна стверджувати, що синтезовані сполуки є ненасиченими. Смуги, яка спостерігаються в ІЧ-спектрі при  $494\text{ см}^{-1}$  та при  $510\text{ см}^{-1}$ , слід віднести до комбінації валентних коливань зв'язку метал-кисень з деформаційними коливаннями хелатного кільця, що є додатковим підтвердженням утворення комплексів. У високочастотній області спектру ( $3600-3200\text{ см}^{-1}$ ) спостерігається широка смуга при  $3336\text{ см}^{-1}$  та  $3445\text{ см}^{-1}$  відповідно, яка свідчить про наявність у складі комплексу молекул води.

Проаналізувавши спектр на Рис.14 та Рис.15, можна стверджувати, що комплекси самарію є реальними кандидатами для створення люмінофорів червоного кольору світіння. Випромінювання відбувається із одного резонансного рівня  ${}^4G_{5/2}$  на два можливих нижче розташованих підрівня –  ${}^6H_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2$  и  $11/2$ ) і  ${}^6F_J$  ( $J = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$  и  $9/2$ ) Перший набір ліній лежить у видимій області і є найбільш інтенсивним ( $566, 600, 648$  і  $700\text{ нм}$  відповідно). Всі досліджені комплекси САМАРІЮ демонструють помітну оранжево-червону люмінесценцію при опроміненні УФ-світлом. Вид спектрів

збудження на лінії 650 нм визначається в даному випадку природою лігандів. Максимум збудження припадає на спектральну область 350-390 нм. Спектри емісії типові для комплексів самарію (III) з органічними лігандами, і містять весь набір ліній, які визначаються переходами  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ . Лінія при 650 нм є найбільш інтенсивною і відповідає електрон-дипольному переходу  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ . Енергія  $^4G_{5/2}$  приблизно дорівнює  $17800 \text{ см}^{-1}$ , тому різниця з фенантроліном складає в середньому  $3800\text{-}3450 \text{ см}^{-1}$ , що сприяє передачі енергії. Крім того переходи  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$  є фосфоресцентними, що також підвищує вірогідність передачі. Гетеролігандні комплекси характеризуються вищою інтенсивністю за рахунок додаткового антенного ефекту, який виникає за рахунок донорних молекул фенантроліну.

Аналізуючи спектр на Рисунку 16, можна зробити висновок, що рівень  $^5D_0$  є резонансним, енергія якого складає приблизно  $17300 \text{ см}^{-1}$ . Перехід  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (при 590 нм) обумовлений тільки магнітно-дипольною взаємодією. Перехід  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  є гіперчутливим і є максимально інтенсивним (612 нм). Якісний аналіз мультиплетності переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (в області 580-600 нм) показує, що симетрія оточення центрального йона Eu(III) низька, кількість компонентів мультиплету дорівнює 3, що відповідає групі симетрії лігандного оточення  $D_2$ .

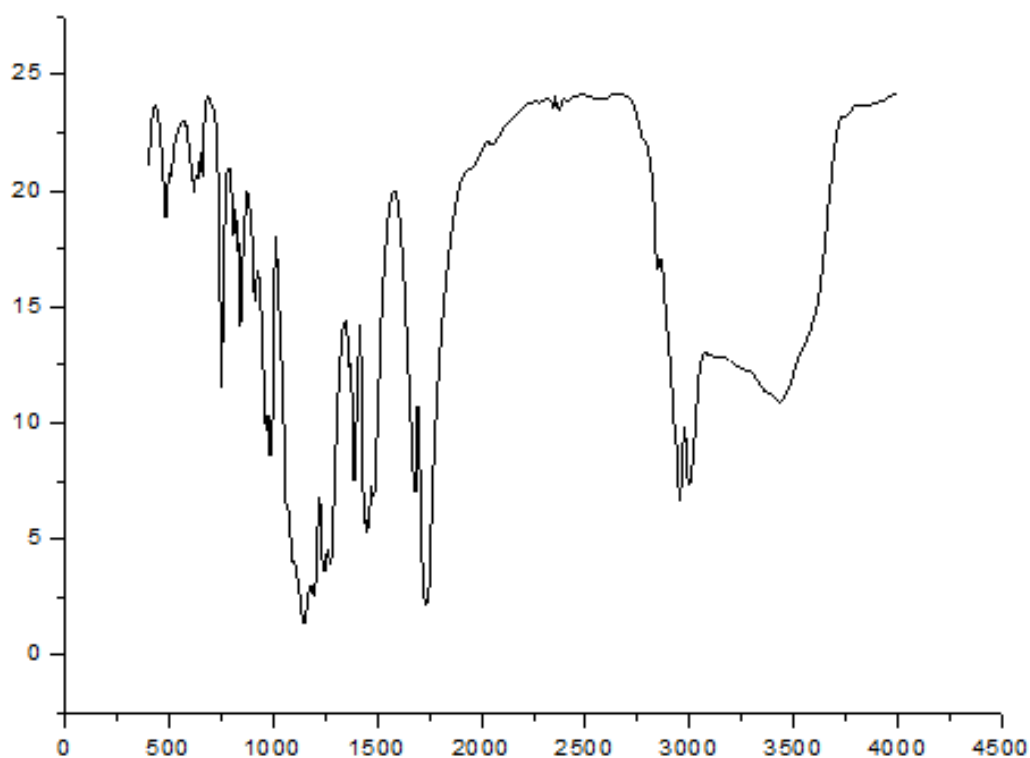


Рисунок 19 – ІЧ-спектр полімерного композиту  $\text{Cu}(\text{cur})_2+\text{ММА}$

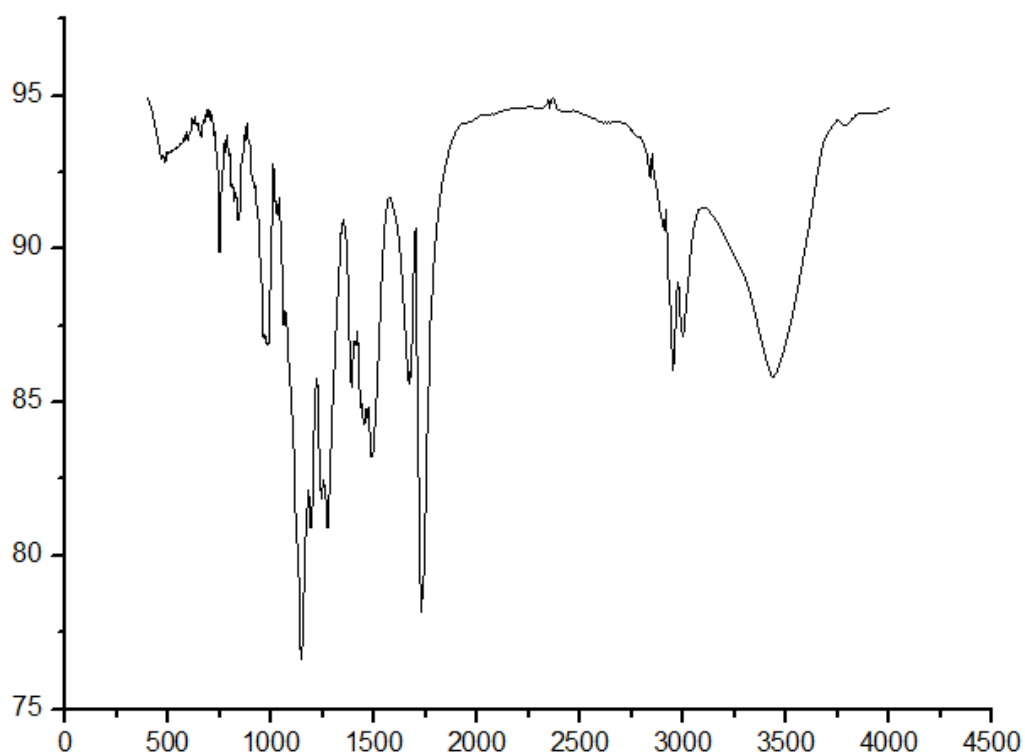


Рисунок 20 – ІЧ-спектр полімерного композиту  $\text{Zn}(\text{cur})_2+\text{ММА}$

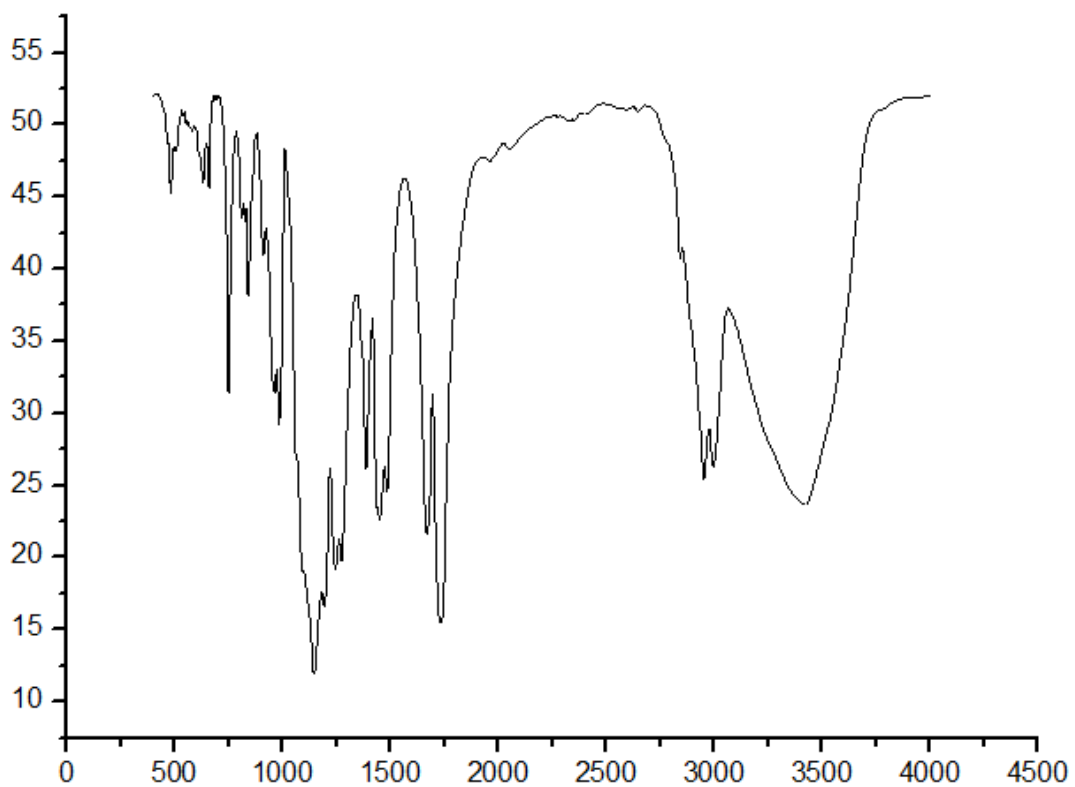


Рисунок 21 – ІЧ-спектр полімерного композиту  $\text{Ni}(\text{cur})_2 + \text{ММА}$

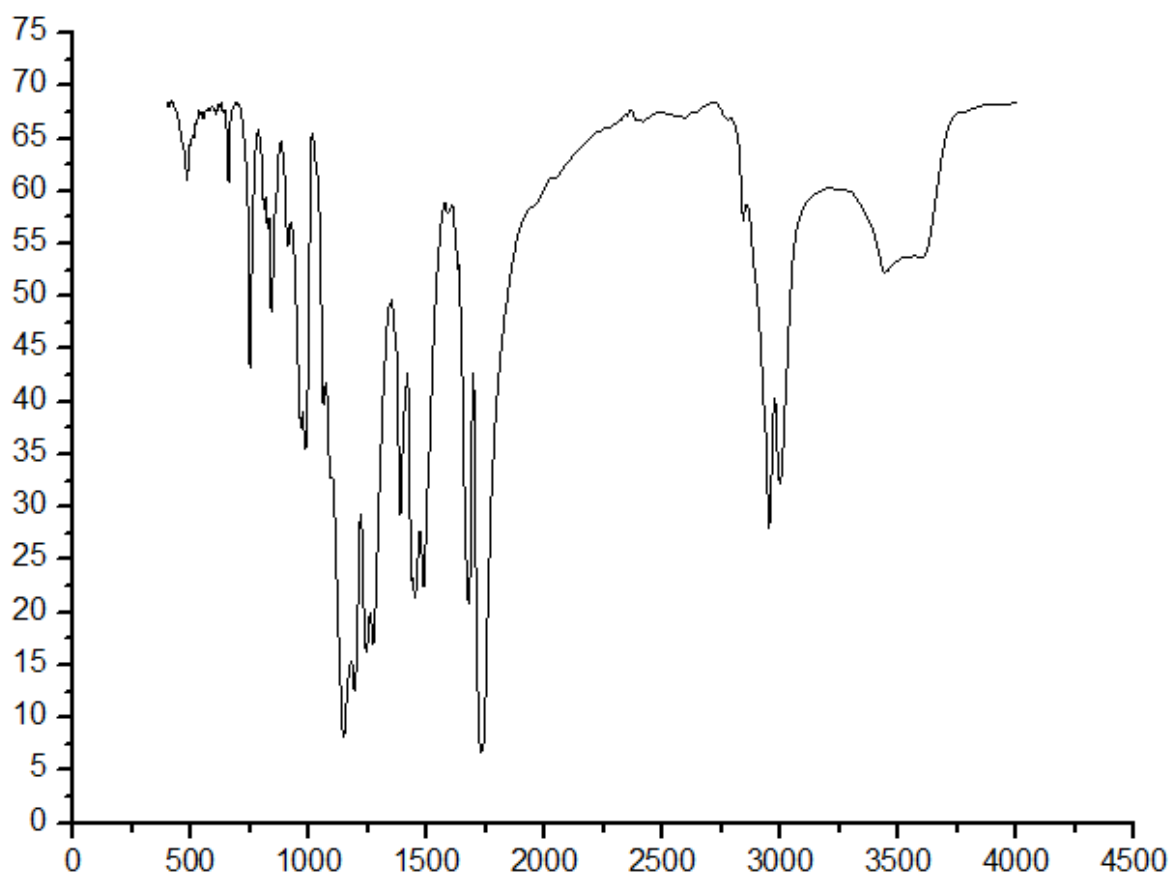


Рисунок 22 – ІЧ-спектр полімерного композиту  $\text{Eu}(\text{cur})_2 + \text{ММА}$

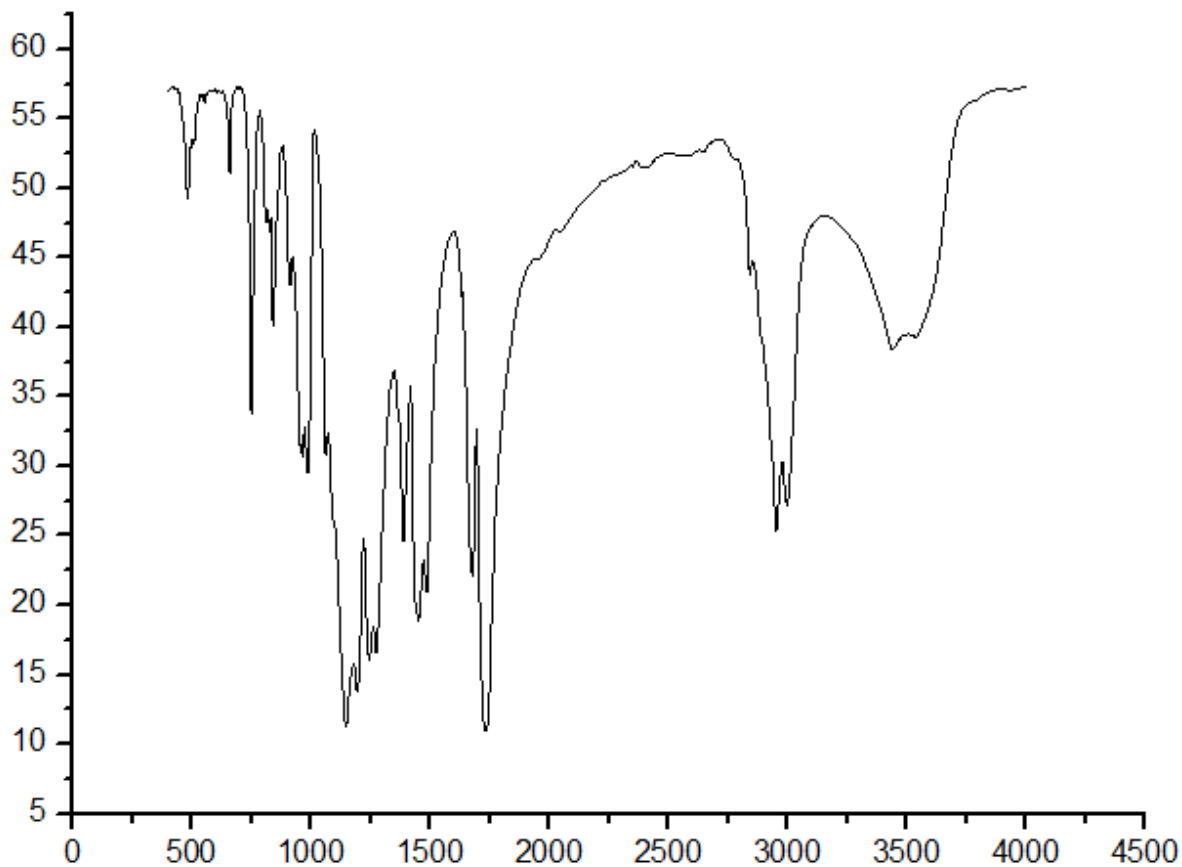


Рисунок 23 – ІЧ-спектр полімерного композиту  $Dy(cur)_2+MMA$

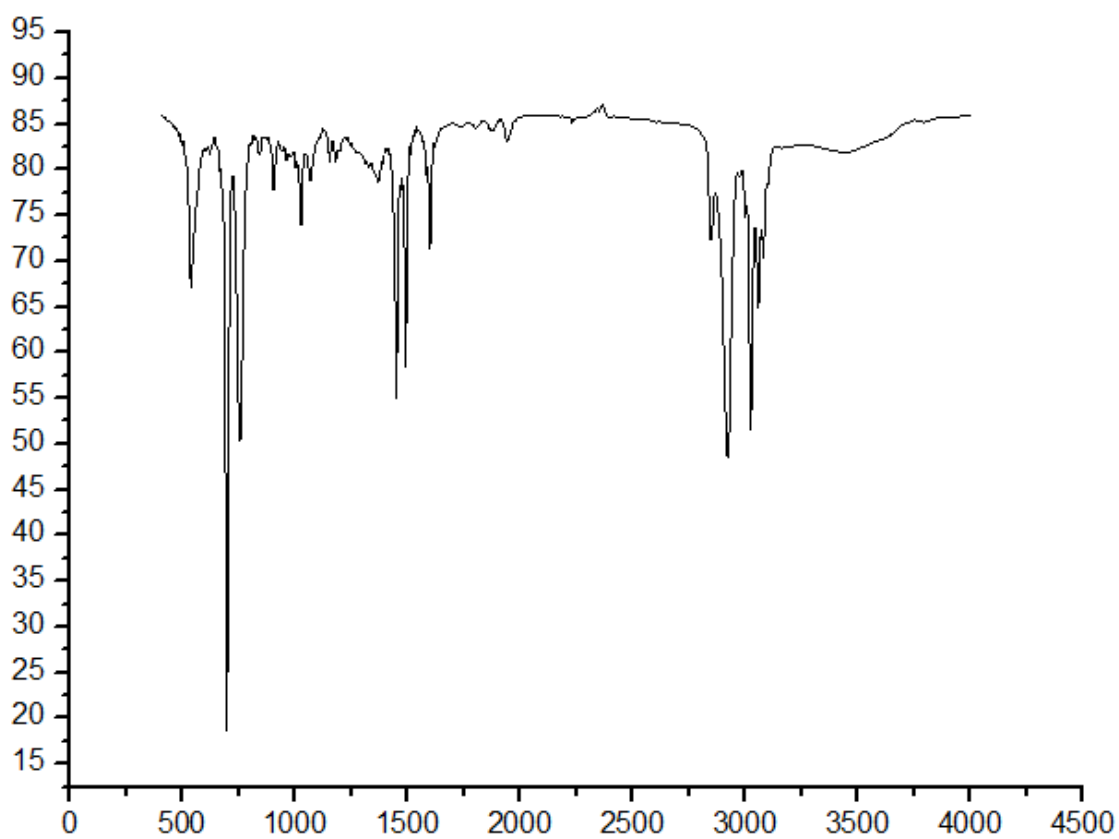


Рисунок 24 – ІЧ-спектр кополімерного комплексу  $Sm(dmhp)_3Phen+стирол$

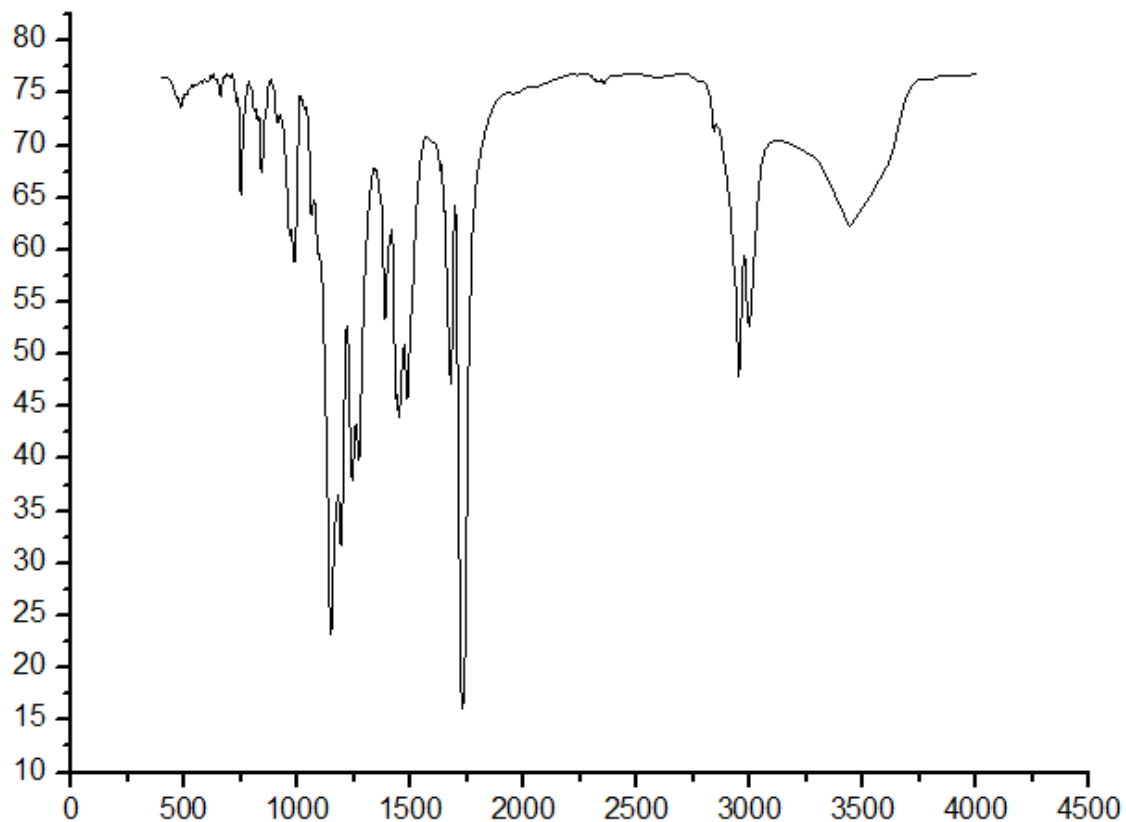


Рисунок 25 – ІЧ-спектр полімерного композиту  $\text{Eu}(\text{cur})_3\text{Phen}+\text{ММА}$

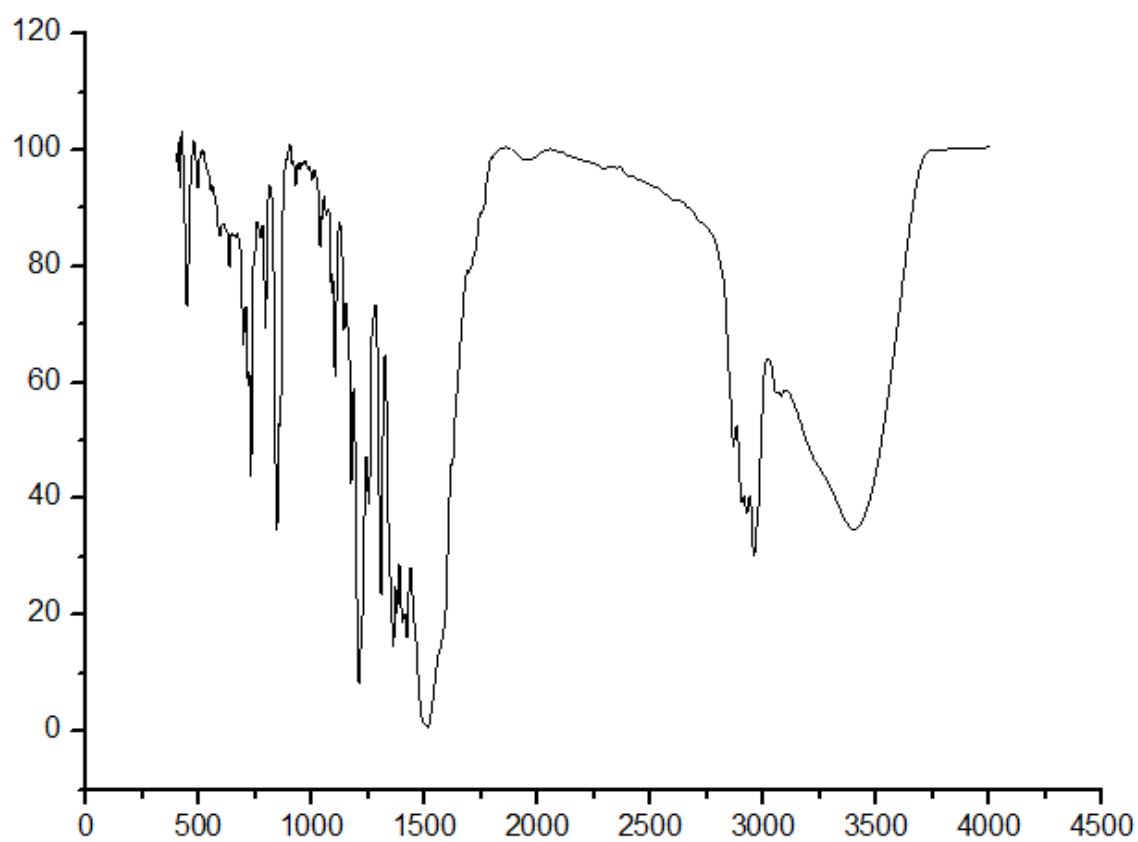


Рисунок 26 – ІЧ-спектр кополімерного комплексу  $\text{Sm}(\text{dmhp})_3\text{Phen}$

Таблиця 1 - Характеристичні смуги поглинання комплексів металів з **cur** і **dmhpd**:

КОМПЛЕКС	$\nu(\text{Me}-\text{O})$	$\nu_{as}(\text{C}-\text{C})$	$\nu_{as}(\text{C}-\text{O})$	$\nu_s(\text{C}-\text{O})$	$\nu_s(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$
<b>Ni(cur)<sub>2</sub>+MMA</b>	493	1455	1513	1715	1673	3467
<b>Cu(cur)<sub>2</sub>+MMA</b>	499	1461	1526	1695	1613	3413
<b>Dy(cur)<sub>3</sub>+MMA</b>	498	1467	1528	1718	1661	3485
<b>Zn(cur)<sub>2</sub>+MMA</b>	474	1433	1505	1686	1609	3464
<b>Eu(cur)<sub>3</sub>Phen+MMA</b>	486	1498	1517	1715	1678	3476
<b>Eu(cur)<sub>2</sub>+MMA</b>	496	1464	1522	1701	1685	3483
<b>Sm(dmhpd)<sub>3</sub>Phen+стирол</b>	506	1467	1532	1603	1595	-
<b>Sm(dmhpd)<sub>3</sub>Phen</b>	486	1458	1314	1515	1423	3455

## ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### Синтез полімерних комплексів рідкоземельних елементів на основі $\beta$ -дикетонатів

В пронумеровані сухі пробірки з притертими скляними пробками помістили зважені на аналітичних вагах ( $d = 0,0001\text{г}$ ) наважки комплексів РЗЕ на основі  $\beta$ -дикетонатів та комплекси перехідних  $d$ -металів на основі куркуміну ( $0,0334 - 0,231\text{ г}$ ) та ініціатора AIBN. Маса ініціатора складає 2% від маси [комплекс + мономер]. До сухого вмісту пробірок додали мономери – ММА та стирол – у відсотковому відношенні 5% / 95% (5% - маса наважки комплексу РЗЕ/комплексу куркуміну перехідних  $d$ -металів; 95% - маса ММА / стирол). Додали розчинник – ДМФА в кількості, необхідній для утворення 10%-го розчину [комплекс + мономер + AIBN]. Вміст пробірок перемішали, закоркували і на металічному штативі помістили в термостат, і лишили при температурі  $80^\circ\text{C}$  на 8 годин. Після полімеризації дістали наші пробірки з термостату, відкоркували і вміст наших пробірок висадили у п'ятикратний об'єм (від об'єму розчину в пробірці) осаджувача. В якості осаджувача ми використовували ізопропіловий спирт. Після осадження ми дали нашим розчинам відстоятися, і після чого проводили фільтрування наших осадів. Відфільтрувавши наші осади, ми обережно перенесли їх на чашки Петрі і залишили їх висушуватися. Після того, як наші осади висохли, ми їх зважуємо і переносимо в посуд для зберігання, ретельно їх закорковуючи (у нашому випадку це були заздалегідь підписані пластикові і скляні баночки). Потім наші зразки відправляємо на дослідження: вимірювання люмінесценції та встановлення будови за допомогою ІЧ-спектроскопії.

В даній таблиці наведено відповідні відносні виходи наших полімерних комплексів в перерахунку на [металокомплекс  $\beta$ -дикетонату + мономер (стирол / ММА) ]

<b>Формула мономерного комплексу РЗЕ</b>	<b>Маса наважки комплексу, г</b>	<b>Об'єм мономеру, мл</b>	<b>Маса мономеру, г</b>	<b>Маса ініціатору, г</b>	<b>Об'єм ДМФА, мл</b>	<b>Маса полімеру, г</b>	<b>Вихід, %</b>
<b>Sm(dmhpd)<sub>3</sub>Phen+стирол</b>	0,23	4	4,39	0,08	39	0,963	21
<b>Eu(dmokh)<sub>3</sub>+стирол</b>	0,19	3,2	3,61	0,07	32	1,48	39
<b>Sm(dmokh)<sub>3</sub>+стирол</b>	0,21	3,6	4,0	0,077	35,5	1,15	27
<b>Sm(dmhpd)<sub>3</sub>Phen+ММА</b>	0,22	4	4,26	0,08	39	2,96	66
<b>Eu(dmokh)<sub>3</sub>+ММА</b>	0,19	3,4	3,62	0,07	36,5	3,16	83
<b>Sm(dmokh)<sub>3</sub>+ММА</b>	0,22	4	4,24	0,08	35	2,97	66
<b>Ni(cur)<sub>2</sub>+стирол</b>	0,057	1	1,08	0,02	9,5	0,25	22
<b>Cu(cur)<sub>2</sub>+стирол</b>	0,03	0,6	0,63	0,012	5,6	0,22	33
<b>Dy(cur)<sub>3</sub>+стирол</b>	0,065	1,1	1,23	0,024	11	-	-
<b>Ni(cur)<sub>2</sub>+ММА</b>	0,058	1	1,11	0,022	10	0,66	56
<b>Cu(cur)<sub>2</sub>+ММА</b>	0,034	0,6	0,65	0,013	6	0,14	21
<b>Dy(cur)<sub>3</sub>+ММА</b>	0,066	1,2	1,26	0,025	11,5	0,77	58
<b>Zn(cur)<sub>2</sub>+ММА</b>	0,13	2,4	2,52	0,05	23	1,81	68
<b>Eu(cur)<sub>3</sub>Phen+ММА</b>	0,15	2,7	2,91	0,057	26,5	1,41	46
<b>Eu(cur)<sub>2</sub>+ММА</b>	0,1	1,8	1,96	0,039	18	0,61	29

## ВИСНОВКИ

1. Одержано і досліджено кополімерні комплекси на основі 2,6-диметил-гепт-1-ен-3,5-діону, 2,7-диметил-окт-1-ен-3,5-діону з ММА з такими лантаноїдами:  $L_n = Sm, Eu$  та  $Dy$  кополімеризацією ММА з комплексами наступних складів:  $L_n(dmhpd)_3Phen$  та  $L_n(dmokd)_3$ ;
2. Одержано і досліджено кополімерні комплекси на основі 2,6-диметил-гепт-1-ен-3,5-діону, 2,7-диметил-окт-1-ен-3,5-діону зі стиролом з такими лантаноїдами:  $L_n = Sm, Eu$  та  $Dy$  кополімеризацією стиролу з комплексами наступних складів:  $L_n(tmhd)_3$ ,  $L_n(dmhpd)_3Phen$ ,  $L_n(dmokd)_3$ ;
3. Одержано і досліджено полімерні композити на основі 1,7-біс-(4-гідрокси-3-метоксифеніл)-гепта-1,6-діен-3,5-діону з ММА з відповідними перехідними  $d$ -металами:  $Me = Cu, Ni, Zn$ , та лантаноїдами:  $L_n = Eu, Dy$  полімеризацією ММА з включенням комплексів наступних складів:  $L_n(cur)_2$ ,  $L_n(cur)_3Phen$ ,  $Me(cur)_2$  в полімерну матрицю;
4. Одержано і досліджено полімерні комплекси на основі 1,7-біс-(4-гідрокси-3-метоксифеніл)-гепта-1,6-діен-3,5-діону зі стиролом з відповідними перехідними  $d$ -металами:  $Me = Cu, Ni$  полімеризацією стиролу з включенням комплексів складу  $Me(cur)_2$  в полімерну матрицю;
5. Будову синтезованих кополімерів та полімерних композитів було підтверджено методами ІЧ-спектроскопії: показано, що у всіх синтезованих сполуках іони лантанідів та перехідних  $d$ -металів координують  $\beta$ -дикетонатні ліганди бідентатно-циклічно, незалежно від будови вуглеводневого замісника, а координаційна сфера центрального атома доповнюється 2 або 3 молекулами води, окрім комплексів із 1,10-фенантроліном.

6. Для синтезованих сполук на основі 2,6-диметил-гепт-1-ен-3,5-діону та 2,7-диметил-окт-1-ен-3,5-діону з лантаноїдами  $L_n = Sm, Eu$  виміряно відповідні спектри люмінесценції і експериментально отримано криві затухання люмінесценції даних комплексів; методом порівняння визначено, що зразки  $Sm(dmokd)_3Phen$  та  $Sm(dmhpd)_3Phen$  володіють достатньо високою інтенсивністю люмінесценції.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Deutsch D. Quantum computation / D. Deutsch // Physics World. – 1992. – V.5, №6. – P.57-61.
2. Datta S. Electronic analog of the electrooptic modulator / S. Datta, B. Das // Applied Physics Letters. – 1990. – V.56. – P.665-667.
3. Bouit P.-A. Dibenzophosphapentaphenes: Exploiting P Chemistry for Gap Fine Tuning and Coordination-Driven Assembly of Planar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / P.-A. Bouit, A. Escande, R. Szucs, D. Szieberth, C. Lescop, L. Nyulaszi, M. Hissler, R. Reau // Journal of American Chemical Society. – 2012. - V.134, №15. – P. 6524-6527.
4. Minkin V.I. Bistable organic, organometallic, and coordination compounds for molecular electronics and spintronics / V.I. Minkin // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2008. – V.57, №4. P.687 – 717.
5. Tretyakov E.V. The chemistry of nitroxide radicals in the molecular design of magnets / E.V. Tretyakov, V.I. Ovcharenko // Russian Chemical Review. – 2009. – V.78, №11. P.971 – 1012.
6. [https://www.rfbr.ru/rffi/ru/project\\_search/o\\_1905127](https://www.rfbr.ru/rffi/ru/project_search/o_1905127)
7. К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. А. Шека, Н. К. Давиденко, Е. Е. Крисс, В. И. Ермоленко. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов// Наукова думка. Киев – 1966. – С. 11-12.
8. Крупин А. С. Ориентационное поведение и оптические свойства лантанидомезогенов// Казань – 2018. – С. 4, 12, 22, 46.
9. К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. А. Шека, Н. К. Давиденко, Е. Е. Крисс, В. И. Ермоленко. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов// Наукова думка. Киев – 1966. – С. 16-17, 25.

10. Пешкова В. М.  $\beta$ -Дикетоны (Аналитические реагенты) // В. М. Пешкова, Н. В. Мельчакова – М.: Наука, 1986. – 200 с.
11. Комаров В.А.  $\beta$ -дикетонаты металлов и их применение в аналитической химии. // Журнал аналитической химии. – 1976. – Т31, №2. –С. 366–370.
12. Тайдаков И. В. Комплексные соединения редкоземельных элементов с 1,3-дикетонами пиразольного ряда – синтез и физикохимические свойства.// Москва – 2015. – С. 117-118, 174.
13. О. А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. Органическая химия. Т. 3., Москва. Бином - 2010. - С. 94.
14. 263. A.-S. Chauvin, F. Gummy, I. Matsubayashi, Y. Hasegawa, J.-C. G. Bünzli, Fluorinated  $\beta$ -Diketones for the Extraction of Lanthanide Ions: Photophysical Properties and Hydration Numbers of Their EuIII Complexes. Eur. J. Inorg. Chem., 2006, 2, p. 473–480.
15. Золотарева Н. В. Функционализированные  $\beta$ -дикетоны и -енаминокетоны. Люминесцирующие комплексы лантаноидов на их основе.// Нижний Новгород – 2011. – С. 3.
16. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates // Handbook on the physics and chemistry of rare earths. – 2005. – V. 35. – P. 107-272.
17. Мельчакова Н.В. Пешкова В.М.  $\beta$ -Дикетоны, // М.: Наука – 1986. – С. 200.
18. Суглобов Д.Н., Сидоренко Г.В., Легин Е.К. Летучие органические и комплексные соединения *f*-элементов.// М.: Энергоатомиздат – 1987. – С. 208.
19. Кузьмина Н. П., Миронов А. В., Рогачев А. Ю. Строение и летучесть фенантролин- $\beta$ -дикетонатных комплексов РЗЭ. // Москва: Рос. Хим. Ж.(ж. Рос. Об-ва им. Д. И. Менделеева), 2004, т. XLVIII, № 1. – С. 15, 16.
20. Gmelin Hand book of Inorganic chemistry. Berlin etc, 1984, Syst numb. 39, v. D3, p. 65.

21. Comprehensive Coordination Chemistry. Ed. By G. Willkinson, R.D. Gillard, J. A. McCleverty. Oxford: Pergamon Press, 1987, v. 2, p. 1179.
22. Кузьмина Н. П., Чъеу Тхи Нгуэт, Мартыненко Л. И. Металлоорганическая химия, 1988, т. 1, с. 575.
23. Кузьмина Н. П., Чугаров Н. В., Писаревский А. П., Мартыненко Л. И. Координационная химия, 1997, т. 23, с. 450.
24. Watsow W.H., Williams R.J., Stemple N.R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 501.
25. Becht M., Dahmen K.-H., Gramlich V., Marteletti A. Inorg. Chim. Acta, 1996, v. 248, p. 27.
26. Nichiporuk R.V., Kuzmina N.P., Korsakov I. E. e. a. Proc. Of the Fourteenth Int. Conf. on Chemical vapor deposition and EUROCVTD-11. Paris, 31.08-05.09 1997. ECS N.-Y., p. 872.
27. Q.Ling. PL and EL properties of a novel Eu-containing copolymer. / Q.Ling, M.Yang, W.Zhang, H.Lin, G.Yu, F.Bai. // Thin Solid Films. – 2002. - V.417, N. 1-2. - P. 127-131.
28. Kimura H., Yuan J., Wang G., Matsumoto K., Mukaida M. Highly sensitive quantitation of methamphetamine by timeresolved fluoroimmunoassay using a new europium chelate as a label // J. Anal. Toxicol. – 1999. – V23. C. 11-16.
29. Klessinger M. Michl J. Excited States and Photochemistry of Organic Molecules // VCH. – 1995. – C. 12-16.
30. Li H.R, Lin J., Zhang H.J., Li H.C., Fu L.S., Meng Q.G. Novel, covalently bonded hybrid materials of europium (terbium) complexes with silica // Chem. Commun. – 2001. – C. 1212-1213.
31. Matsumoto K., Yuan J., Wang G., Kimura H. Simultaneous determination of a-fetoprotein and carcinoembryonic antigen in human serum by time-resolved fluoroimmunoassay // Anal. Biochem. – 1999. V276. – C. 81-87.

32. Fralix T.A., Heineman F.W., Balaban R.S. Effects of tissue absorbance on NAD(P)H and Indo-1 fluorescence from perfused rabbit hearts // FEBS Lett. – 1990. – V262 (2). С. 287-292.
33. Scaiano J. C. Handbook of Organic Photochemistry // FL. – 1989. – С. 121.
34. Wang G., Yuan J., Matsumoto K., Hu Z. Homogeneous timeresolved fluorescence DNA hybridization assay by DNA-mediated formation of an EDTA-Eu(III)-p-diketonate ternary complex // Anal. Biochem. – 2001. – V299. – С. 169-172.
35. Corriu Robert J. P., Embert Frank, Guari Yannick, Mehdi Ahmad, Reye Catherine. A simple route to organic-inorganic hybrid materials containing Eu<sup>3+</sup> complexes // Chem. Commun. – 2001. – С.1116— 1117.
36. Kankare J., Haapakka K., Kulmala S., Niantio V., Eskola J., Takalo H. Immunoassay by time-resolved electrogenerated luminescence // Anal. Chim. – 1992. Acta 266. – С. 205-212.
37. Karp M.T., Suominen A.I., Hemmilia I., Mantsialia P. Timeresolved europium fluorescence in enzyme activity measurements: a sensitive protease assay // J. Appl. Biochem. – 1983. V5. – С. 399-403.
38. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. // 1980. – С. 143-146.
39. Мешкова С.Б., Кузьмин В.Е., Шапиро Ю.Е., Топилова З.М., Юданова И.В., Большой Д.В., Антонович В.П. О связи аналитических свойств Р-дикетонатов лантаноидов с природой лигандов // Журнал аналитической химии. – 2000. – том 55, № 2. – С. 118-124.
40. Чугаев Л. А. Исследования в области комплексных соединений // Избр. труды. – 1954. – Т. 1. – С. 130—131.

41. Diamandis E.P., Morton R.C., Reichstein E., Khosravi M.J. Labelling with europium chelators. Application to time-resolved fluoroimmunoassays // *Anal. Chem.* – 1989. – V61. – С. 48-53.
42. Albrecht C. Joseph R. Lakowicz: Principles of fluorescence spectroscopy // *Analytical and Bioanalytical chemistry.* – 2008. – V 390. – I. 5. – P. 1223-1224.
43. Bunzli J. C. G., Piguet C. Taking advantage of lanthanide luminescent ions // *Chemical Society Reviews.* – 2005. – V. 34. – P. 1048-77.
44. [https://www.kubsu.ru/sites/default/files/users/6994/portfolio/kursavaya\\_magistratura1.0\\_3.pdf](https://www.kubsu.ru/sites/default/files/users/6994/portfolio/kursavaya_magistratura1.0_3.pdf)
45. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина [и др.]; под ред. А.Т. Пилипенко. – К.: Наукова думка, 1989. – 256 с.
46. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова [и др.] – Л.: Наука, 1977. – 616 с.
47. Bunzli J.-C.G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions / J.-C.G. Bunzli // *Acc. Chem. Res.* – 2006. – Vol. 39, № 1. – P. 53–61.
48. Katkova M.A Synthesis, Structures, and Electroluminescent Properties of Scandium N,O-Chelated Complexes toward Near-White Organic Light-Emitting Diodes/ M.A. Katkova, T.V.Balashova, V.A. Ilchev, A.N. Konev, N.A. Isachenkov, G.K. Fukin, S.Yu. Ketkov, M.N. Bochkarev // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. –5094 – 5100 p.
49. Xin H. Carrier-Transport, Photoluminescence, and Electroluminescence Properties Comparison of a Series of Terbium Complexes with Different Structures / M. Shi, X. M. Zhang, F. Y. Li, Z. Q.Bian, K. Ibrahim,C. H.Huang // *Chem. Mat.* – 2003 – V.15 - №19. - 3728-3733 p.