

УДК 546.665 : 54-386 : 54-126

А.М.Міщенко, О.С.Бережницька, О.К.Трунова

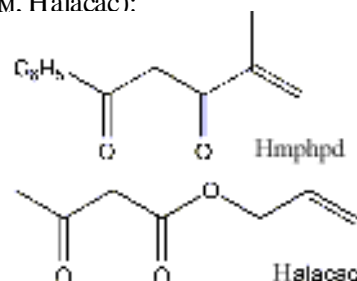
КОМПЛЕКСИ ГОЛЬМІЮ(III) З НЕНАСИЧЕНИМИ β -ДИКЕТОНАМИ ТА МЕТАЛОПОЛІМЕРИ НА ЇХ ОСНОВІ

Синтезовано нові комплекси гольмію (III) з метакроїлацетофеноном (2-метил-5-феніл-пентен-1-діоном-3,5) та алілацетоацетатом (аліл-3-оксобутаноатом). Встановлено склад одержаних комплексів, спосіб координації лігандів та координаційне оточення іона Ho^{3+} . Визначено нефелоксетичний параметр β , розраховано сили осциляторів ряду $f-f$ -переходів, виконано оцінку параметрів інтенсивності Ω_λ . Одержано металополімери на основі синтезованих мономерних комплексів, знайдено умови проведення і досліджено кінетику процесу радикальної полімеризації. Методом динамічного розсіювання світла вивчено дисперсність синтезованих сполук. Показано, що як мономерні, так і полімерні комплекси є високодисперсними системами.

ВСТУП. Завдяки своїм унікальним люмінесцентним властивостям координаційні сполуки лантанідів (III) знаходять широке застосування у багатьох галузях науки і техніки [1, 2]. Останнім часом спостерігається зростання інтересу до комплексів, які випромінюють в ІЧ-області. Це пов'язано з використанням даних сполук при створенні оптичних волокон, волоконно-оптичних підсилювачів, лазерів, тощо [3, 4]. Серед комплексів лантанідів особливу увагу до себе привертають β -дикетонати, що пояснюється їхніми відмінними люмінесцентними властивостями. В той час як комплекси з β -дикетонами, що містять насичені аліфатичні та ароматичні замісники, досліджено досить ґрунтовно [5], у науковій літературі практично відсутні відомості про β -дикетонатні комплекси лантанідів з ненасиченими замісниками. Оскільки полімеризація мономерних комплексів дозволяє отримувати однорідні за хімічним складом металополімерні сполуки, синтез та дослідження нових ненасичених β -дикетонатів лантанідів є актуальною задачею як з точки зору фундаментальних, так і прикладних досліджень.

Серед комплексів лантанідів, які випромінюють в ІЧ-області, сполуки гольмію досі лишаяються одними з найменш досліджених. У той же час в їх спектрах присутня смуга з довжиною хвилі ~ 1500 нм, що робить такі сполуки перспективними до використання в оптичних телекомунікаційних пристроях [1, 6]. Тому об'єктом даного дослідження є комплекси гольмію (III) з ненасиченими β -дикетонами — 2-метил-

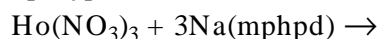
5-феніл пентен-1-діоном-3,5 (метакроїлацетофеноном, Hm rhpdp) та аліл-3-оксобутаноатом (алілацетоацетатом, Halacac):

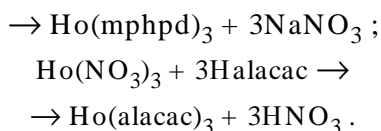


Метою дослідження є одержання нових мономерних та полімерних комплексів гольмію з вказаними ненасиченими β -дикетонами і визначення їх будови та основних фізико-хімічних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Натрієву сіль метакроїлацетофенону синтезовано з ацетофенону та етилового естеру метакрилової кислоти за методикою [7]. Алілацетоацетат марки х.ч. використовували без додаткового очищення. Для синтезу комплексів застосовували нітрат гольмію (III) $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки ч.д.а. та гідроксид натрію NaOH марки х.ч.

Синтез комплексів проводили взаємодією водного розчину нітрату гольмію з водним розчином натрієвої солі метакроїлацетофенону або водно-спиртовим розчином алілацетоацетату при співвідношенні реагентів 1:3 (при невеликому надлишку ліганду), при рН 8–9 та кімнатній температурі:





Одержані осадки комплексів відокремлювали від маточного розчину центрифугуванням, п'ятикратно промивали водою та висушували у вакуумному ексікаторі над безводним CaCl_2 . Синтезовані речовини представляли собою аморфні порошки жовтого (Ho(mphpd)_3) або блідо-салатового (Ho(alacas)_3) забарвлення.

Елементний аналіз синтезованих комплексів на вміст гольмію здійснювали на приладі ІСПАЕС фірми Shimadzu. Для встановлення гідратного складу комплексів та особливостей їх поведінки при нагріванні проведено ДТА. Термограми записували на дериватографі Q-1500°D системи Paulik–Paulik–Erdely в інтервалі температур 20—500 °С зі швидкістю нагріву 5 °С/хв у платиновому тиглі за присутності носія безводного Al_2O_3 . З метою встановлення способу координації іона гольмію з функціональними групами β -дикетонів були записані ІЧ-спектри синтезованих сполук (на приладі Spectrum BX II FT-IR фірми Perkin–Elmer в області 4000—400 cm^{-1} у таблетках з KBr). Для встановлення симетрії отриманих сполук знімали електронні спектри поглинання та спектри дифузного відбиття на спектрофотометрі UV-VIS-IR Shimadzu UV-3600 в області 300—700 нм. Визначення розподілу частинок мономерних та полімерних комплексів гольмію за радіусами в розчині хлороформу проводили методом динамічного розсіювання світла при 25 °С на приладі Zeta Sizer Malvern.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

У табл. 1 наведено частоти коливань деяких смуг поглинання в ІЧ-спектрах вихідних β -дикетонів та одержаних β -дикетонатних комплексів. Смуги валентних коливань $\nu(\text{CO})$ і $\nu(\text{CC})$ β -дикетонатів металів знаходяться у діапазоні 1500—1750 cm^{-1} .

При цьому смуга з більш високою частотою відповідає симетричному валентному коливанню зв'язку С–О, а з меншою частотою — асиметричному валентному ко-

ливанню зв'язку С–С [8, 9]. Положення цих смуг у спектрах обох β -дикетонатних комплексів свідчить про наявність спряження у β -дикетонатному кільці, внаслідок чого частоти смуг поглинання є проміжними між характеристичними частотами коливань подвійних та одинарних зв'язків СО та СС. Форма смуг та їх положення свідчать про бідентатно-циклічну координацію β -дикетонатних лігандів (незалежно від їх природи) до іона гольмію. За умови розщеплення даних смуг можна припустити деяку нерівноцінність розподілу електронної густини в β -дикетонатному фрагменті.

Для комплексу гольмію з mphpd спостерігається окрема смуга при 1676 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням подвійного зв'язку С=С, що свідчить про те, що синтезований комплекс є мономерною сполукою.

В ІЧ-спектрі комплексу гольмію з alacas спостерігається смуга при 1624 cm^{-1} , яка відповідає коливанням зв'язку С=О. Ця смуга зміщена у високочастотну область у порівнянні з β -дикетонатним фрагментом комплексу Ho(mphpd)_3 , що обумовлено перерозподілом електронної густини в молекулі алілацетоацетатного ліганду, чого не спостерігається у випадку метакроїлацетофенону. Це сприяє підвищенню стійкості комплексу Ho(alacas)_3 . Невелике плече при 1636 cm^{-1} вказує на наявність подвійного зв'язку С=С у молекулі Ho(alacas)_3 .

Для обох комплексів в області 3060—3400 cm^{-1} спостерігається широка смуга, яка відповідає валентним коливанням координованих та адсорбованих молекул води відповідно.

Т а б л и ц я 1р

Віднесення смуг валентних коливань в ІЧ-спектрах вихідних β -дикетонів та їх комплексів з гольмієм

| ν, cm^{-1} | β -дикетон | | Комплекс | |
|---------------------------------------|------------------|---------|--|--|
| | Na(mphpd) | Halacas | $\text{Ho(mphpd)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ho(alacas)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| $\nu_{\text{сим}}(\text{C}=\text{C})$ | 1459 | 1360 | 1374 | 1358 |
| $\nu_{\text{ас}}(\text{C}=\text{O})$ | 1411 | 1410 | 1425, 1446, 1465 | 1414 |
| $\nu_{\text{ас}}(\text{C}=\text{C})$ | 1568 | — | 1560 | 1520 |
| $\nu_{\text{сим}}(\text{C}=\text{O})$ | — | — | 1595 | 1624 |
| $\nu(\text{C}=\text{C})$ | 1677 | 1640 | 1676 | 1636 |
| $\nu(\text{C}=\text{O})$ | 1726 | 1726 | — | — |
| $\nu(\text{H}_2\text{O})$ | — | — | 3060, 3420 | 3080, 3422 |

Результати термічного аналізу показали, що до складу комплексу $\text{Ho}(\text{mphpd})_3$ входять дві молекули координованої води, а до складу комплексу $\text{Ho}(\text{alacac})_3$ — одна. Таким чином, іон гольмію (III) координує три молекули дикетонатного ліганду, і, залежно від просторової будови самого ліганду, координаційна сфера катіона доповнюється 2 або 1 молекулами води. Результати елементного аналізу та ДТА свідчать, що одержані β -дикетонати мають склад $\text{Ho}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ho}(\text{alacac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Електронні спектри синтезованих комплексів (рис. 1,а) у видимому діапазоні мають набір смуг, які відповідають $f-f$ -переходам з 5I_8 основного стану іона Ho^{3+} . Для розгляду впливу поля лігандів найчастіше вибирають смуги, які відповідають так званим “надчутливим переходам”

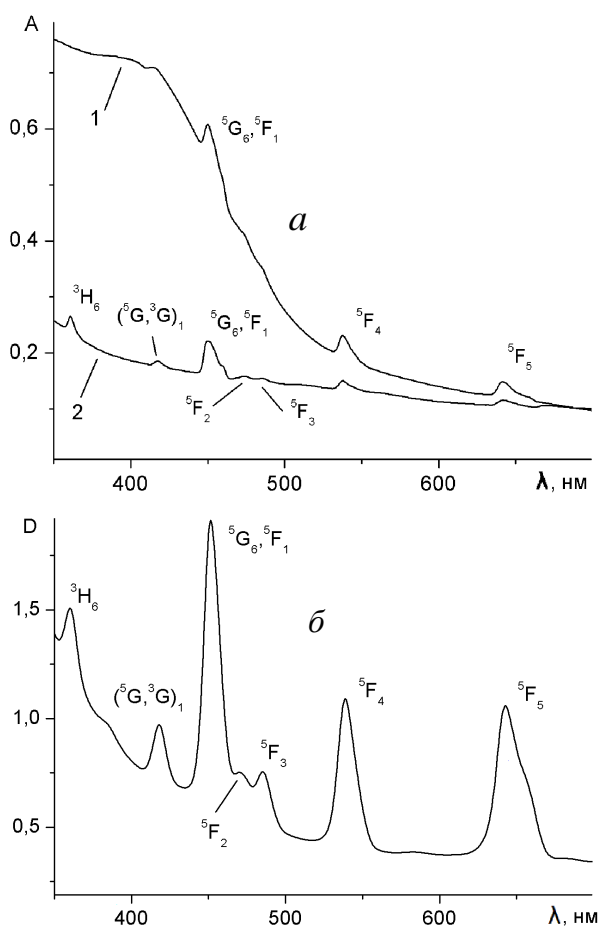


Рис. 1. Електронні спектри поглинання комплексів $\text{Ho}(\text{mphpd})_3$ (1) і $\text{Ho}(\text{alacac})_3$ (2) у розчині CHCl_3 (а) та спектр дифузного відбиття комплексу $\text{Ho}(\text{alacac})_3$ (б).

$^5I_8 \rightarrow ^5G_6, ^5F_1$ та $^5I_8 \rightarrow ^3H_6$. Вибір даних смуг обумовлений тим, що за відсутності магнітного поля ці переходи вироджені, і, як наслідок, спостерігається лише одна смуга поглинання. Зміщення цих смуг у короткохвильову область та збільшення їх інтенсивності у порівнянні зі спектром аква-іона гольмію свідчить про утворення металокомплексів. Розрахована величина нефелоксетичного параметру $\beta > 1$ (табл. 2), що може свідчити про високу іонність зв'язку $\text{Ho}-\text{O}$ та про зменшення координаційного числа гольмію у порівнянні з аква-іоном [10, 11].

Т а б л и ц я 2

Електронні переходи в ЕСП синтезованих комплексів гольмію

| Перехід | Положення максимуму | | | | β |
|----------------------------------|---------------------|------------------|----------|------------------|---------|
| | Аква-іон [12] | | Комплекс | | |
| | нм | см^{-1} | нм | см^{-1} | |
| $\text{Ho}(\text{mphpd})_3$ | | | | | |
| $^5I_8 \rightarrow ^5G_6, ^5F_1$ | 451 | 22175 | 449.9 | 22230 | 1.0024 |
| $\text{Ho}(\text{alacac})_3$ | | | | | |
| $^5I_8 \rightarrow ^3H_6$ | 361 | 27715 | 360.6 | 27730 | 1.0011 |
| $^5I_8 \rightarrow ^5G_6, ^5F_1$ | 451 | 22175 | 450.1 | 22220 | 1.0020 |

Положення основних смуг поглинання у спектрах твердих зразків синтезованих комплексів співпадають з аналогічними смугами у спектрах розчинів, що свідчить про незмінність будови комплексів у розчинах і в твердому стані.

З електронних спектрів комплексів неможливо дізнатися про симетрію координаційного поліедру у зв'язку з тим, що більшість смуг поглинання розщеплені і дещо розмиті.

Це дозволяє лише з впевненістю стверджувати, що координаційне оточення центрального іона в комплексах не кубічної (як у випадку неорганічних солей), а нижчої симетрії. На підставі порівняння положення основних смуг в ЕСП синтезованих комплексів зі спектрами аналогічних насичених β -дикетонатів гольмію та ненасичених комплексів Європію (III) можна припустити, що комплексам $\text{Ho}(\text{mphpd})_3$ та $\text{Ho}(\text{alacac})_3$ властива C_{3v} -симетрія [5].

Інтенсивності смуг електронних переходів у спектрах поглинання комплексів гольмію добре описуються [13] у рамках теорії Джадда-Офельта

[14]. Згідно з нею, переважна більшість $f-f$ -переходів у іонах лантанідів за своєю природою є вимушеними електродипольними, що виникають внаслідок дії коливань оточуючих атомів на іон. Сила осцилятора електродипольного переходу з рівня $||SLJ\rangle$ на $||S'L'J'\rangle$ визначається як:

$$P_{\text{теор}} = \frac{1.085 \cdot 10^{11} \cdot (n^2 + 2)^2 \nu}{9n(2J + 1)} \cdot \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle [SLJ] | U^{(\lambda)} | [S'L'J'] \rangle \right|^2, \quad (1)$$

де Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4, 6$) — феноменологічні параметри інтенсивності Джадда–Офельта в см^2 ; $U^{(\lambda)}$ — відповідні матричні елементи редукованих тензорних операторів другого, четвертого і шостого рангу; ν — частота переходу в см^{-1} ; n — показник заломлення середовища.

За допомогою параметрів інтенсивності можна розрахувати ймовірність випромінювального переходу між будь-якими двома рівнями іона лантаніду в даному оточенні. В свою чергу, параметри Ω_{λ} можуть бути визначені на підставі дослідних значень сил осциляторів переходів, якщо для даного іона досліджено достатню кількість смуг поглинання та відомі матричні елементи $U^{(\lambda)}$ відповідних переходів. Експериментальні значення сил осциляторів визначаються за формулою:

$$P_{\text{експ}} = 4.318 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \int \epsilon(\nu) d\nu, \quad (2)$$

Т а б л и ц я 4

Сили осциляторів електродипольних переходів у $\text{Ho}(\text{alacac})_3$

| SLJ | S'L'J' | $[U^{(2)}]^2$ | $[U^{(4)}]^2$ | $[U^{(6)}]^2$ | Розчин CHCl_3 | | | Твердий зразок | | |
|---------|----------------|---------------|---------------|---------------|------------------------------|-------------------|---|-------------------------------|-------------------|---|
| | | | | | $P_{\text{експ}}$ | $P_{\text{теор}}$ | $\frac{P_{\text{теор}}}{P_{\text{експ}}}$ | $P_{\text{експ}}$ | $P_{\text{теор}}$ | $\frac{P_{\text{теор}}}{P_{\text{експ}}}$ |
| | | | | | $\cdot 10^{-6}$ | | | $\cdot 10^{-6}$ | | |
| 5I_8 | 3H_6 | 0.2155 | 0.1179 | 0.0028 | 17.6 | 4.7 | 0.26 | 3.98 | 1.01 | 0.25 |
| | $(^5G, ^3G)_5$ | 0 | 0.5338 | 0.0002 | 14.3 | 10.4 | 0.72 | 3.14 | 2.99 | 0.95 |
| | $^5G_6, ^5F_1$ | 1.5201 | 0.8410 | 0.1411 | 26.6 | 28.0 | 1.06 | 5.74 | 6.07 | 1.06 |
| | 5F_2 | 0 | 0 | 0.1921 | 14.1 | 2.3 | 0.16 | 1.05 | 0.52 | 0.49 |
| | 5F_3 | 0 | 0 | 0.3460 | 6.3 | 4.0 | 0.64 | 1.00 | 0.91 | 0.91 |
| | 5F_4 | 0 | 0.2392 | 0.7071 | 10.1 | 11.1 | 1.1 | 2.69 | 2.70 | 1.01 |
| | 5F_5 | 0 | 0.4250 | 0.5687 | 7.7 | 10.4 | 1.35 | 2.56 | 2.67 | 1.04 |
| | | | | | $\sigma = 9.2 \cdot 10^{-6}$ | | | $\sigma = 1.52 \cdot 10^{-6}$ | | |

де ϵ — десятковий молярний коефіцієнт поглинання.

Прирівнюючи праві частини (1) і (2) та розв'язуючи отриману систему рівнянь відносно невідомих Ω_{λ} , визначають значення Ω_{λ} , при яких відхилення між $P_{\text{експ}}$ та $P_{\text{теор}}$ мінімальне. Достовірність одержаної моделі характеризується величиною середньоквадратичного відхилення σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (P_{\text{експ}} - P_{\text{теор}})^2}{N - 3}}, \quad (3)$$

де N — кількість рівнянь системи, яка дорівнює числу розглянутих переходів.

Системи рівнянь було розв'язано за МНК матричним способом [15, 16]. Значення квадратів матричних елементів $U^{(\lambda)}$ взято з роботи [17]. Виміряні та розраховані значення сил осциляторів наведено у табл. 3 і 4.

Т а б л и ц я 3

Сили осциляторів електродипольних переходів у $\text{Ho}(\text{mphpd})_3$

| SLJ | S'L'J' | $[U^{(2)}]^2$ | $[U^{(4)}]^2$ | $[U^{(6)}]^2$ | $P_{\text{експ}}$ | $P_{\text{теор}}$ | $\frac{P_{\text{теор}}}{P_{\text{експ}}}$ |
|---------|----------------|---------------|---------------|---------------|-------------------------------|-------------------|---|
| | | | | | $\cdot 10^{-6}$ | | |
| 5I_8 | $(^5G, ^3G)_5$ | 0 | 0.5338 | 0.0002 | 34.1 | 31.0 | 0.91 |
| | $^5G_6, ^5F_1$ | 1.5201 | 0.8410 | 0.1411 | 62.6 | 62.6 | 1.00 |
| | 5F_4 | 0 | 0.2392 | 0.7071 | 15.9 | 11.4 | 0.72 |
| | 5F_5 | 0 | 0.4250 | 0.5687 | 11.8 | 16.4 | 1.39 |
| | | | | | $\sigma = 7.09 \cdot 10^{-6}$ | | |

У спектрах поглинання $\text{Ho}(\text{trhpd})_3$ в області до 400 нм смуги, які відповідають переходам іона гольмію, перекриваються інтенсивними смугами перенесення заряду з металу на ліганд і поглинання самого ліганду (рис. 1,а, крива 1). У зв'язку з цим сили осциляторів вдалося визначити лише для чотирьох $f-f$ -переходів. До того ж, лише для одного з них ($^3I_8 \rightarrow ^5G_6, ^5F_1$) величина матричного елементу $U^{(2)}$ відмінна від нуля (табл. 3). Ці обставини обумовлюють значну похибку розрахунку параметрів інтенсивності комплексу $\text{Ho}(\text{trhpd})_3$, для якого одержано такі приблизні значення Ω_λ : $\Omega_2 \approx 6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 \approx 30 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_6 \approx 10 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$. Не зважаючи на те, що у спектрах комплексу $\text{Ho}(\text{alacas})_3$ (рис. 1,а, крива 2) спостерігається більша кількість переходів, для яких можна розрахувати сили осциляторів, значення σ для $\text{Ho}(\text{alacas})_3$ у розчині CHCl_3 практично не відрізняється від значення σ для $\text{Ho}(\text{trhpd})_3$ і навіть трохи перевищує його (орієнтовні значення Ω_λ : $\Omega_2 \approx 4 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 \approx 10 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_6 \approx 7 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$). На противагу цьому, СДВ твердого зразка комплексу $\text{Ho}(\text{alacas})_3$ (рис. 1,б) параметризується за схемою Джадда–Офелта значно краще. Отримані величини параметрів інтенсивності ($\Omega_2 = (0.46 \pm 0.45) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = (2.74 \pm 0.86) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_6 = (1.49 \pm 0.97) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$) у кілька разів менші, ніж у випадку розчинів комплексів, і добре узгоджуються з наявними у літературі даними щодо значень Ω_λ для інших комплексів гольмію [13] та іонів Ho^{3+} у різних типах скла [18]. Завищення величин сил осциляторів для розчинів комплексів, порівняно із твердими зразками, можна пояснити утворенням колоїдних розчинів.

Проведено радикальну полімеризацію синтезованих комплексів $\text{Ho}(\text{trhpd})_3$ та $\text{Ho}(\text{alacas})_3$ (ініціатор — 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрил)). Використання ДМФА в якості розчинника дозволило не лише провести полімеризацію комплексів, які неактивні як мономери в слабодонорних розчинниках, але і досягти досить високих швидкостей полімеризації. Досліджено кінетику радикальної полімеризації комплексу $\text{Ho}(\text{trhpd})_3$ (рис. 2) та розраховано кінетичні параметри цього процесу: швидкість полімеризації $5.35 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot (\text{дм}^3 \cdot \text{с})^{-1}$, зредукована швидкість полімеризації $4.88 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, сумарна константа швидкості $6.84 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^{1.5} \cdot (\text{моль}^{0.5} \cdot \text{с})^{-1}$. Значення швидкості за поряд-

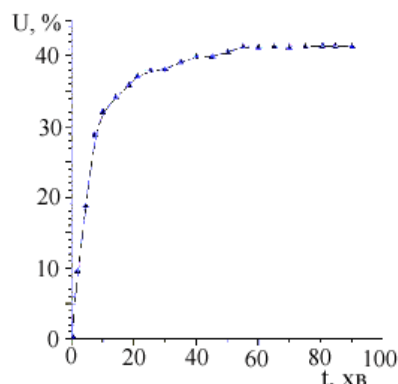


Рис. 2. Кінетична крива полімеризації 0.3 %-го розчину $\text{Ho}(\text{trhpd})_3$ у ДМФА.

ком величини корелює з швидкостями реакції полімеризації метакроїлацетонатів перехідних металів, наведеними у літературі [19].

Металополімери на основі комплексів гольмію з trhpd та alacas осаджені з розчину ДМФА ізопропанолом. Вони являють собою аморфні порошки жовтого кольору, які аналогічно мономерним комплексам досліджено методами ІЧ- та електронної спектроскопії. В ІЧ-спектрах полімерів спостерігається деяке уширення смуг коливань $\nu(\text{CO})$ і $\nu(\text{CC})$ та значно зменшується інтенсивність валентних коливань кінцевих $\text{C}=\text{C}$ -зв'язків порівняно з мономерними комплексами, що підтверджує утворення полімерної структури. Можна вважати, що стійкість металополімерів буде дещо нижча, ніж мономерних хелатів, що обумовлено деформацією координаційного вузла при полімеризації. Електронні спектри поглинання металополімерів аналогічні до ЕСП монокомплексів. Форма спектрів та спектральне розщеплення ліній залишається незмінним, що дозволяє зробити висновок про однакове координаційне оточення іонів гольмію як в мономерних, так і в полімерних комплексах. Будова металополімерів зображена на схемі, наведеній на с. 85.

З метою встановлення розмірності одержаних мономерних та полімерних комплексів їх було досліджено методом динамічного розсіювання світла у розчині хлороформу CHCl_3 . Як видно з кривих розподілу мономерного комплексу $\text{Ho}(\text{trhpd})_3$ (рис. 3), у розчині присутні два типи колоїдних частинок. Це пояснюється частковою олігомеризацією даного мономеру, що обумов-

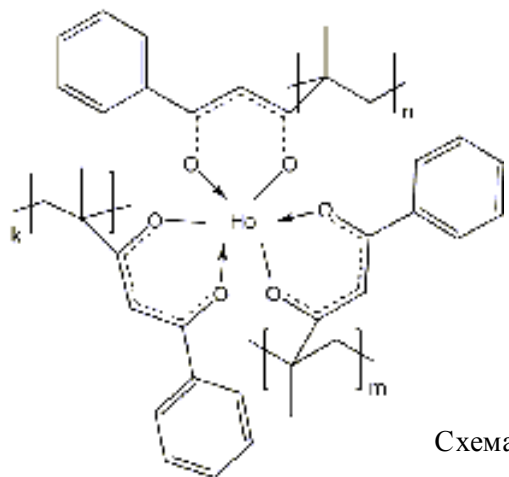


Схема.

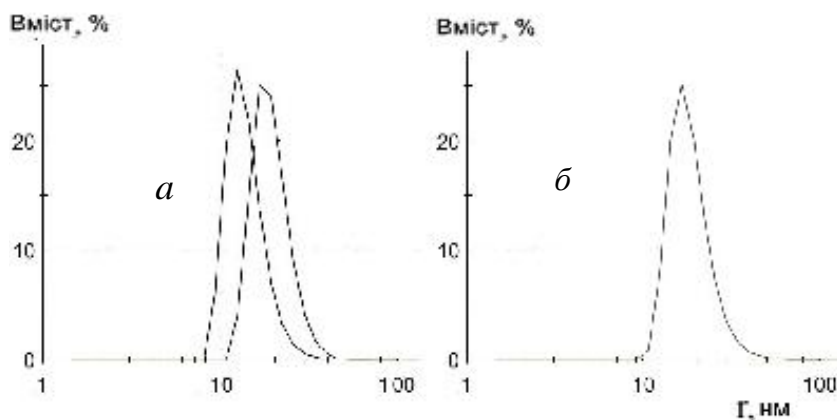


Рис. 3. Розподіл частинок мономерного (1) та полімерного (2) комплексів Ho(III) з mhrpd за розміром у розчині CHCl_3 .

лено високою здатністю до полімеризації самого метакроїлацетофенону. У випадку мономерного комплексу $\text{Ho}(\text{alacac})_3$ такого ефекту не спостерігається, що свідчить про відсутність у розчині олігомерної форми. Це узгоджується з результатами досліджень полімеризації, згідно з якими мономер $\text{Ho}(\text{alacac})_3$ проявляє меншу активність у реакції полімеризації, що, ймовірно, обумовлено його вищою стійкістю. Для обох металополімерів криві розподілу аналогічні. Наведені рисунки підтверджують високу монодисперсність досліджуваних систем, що свідчить про рівномірний розподіл дисперсної фази у дисперсійному середовищі.

ВИСНОВКИ. Вперше одержано та досліджено комплекси гольмію (III) з ненасиченими β -дикетонами (метакроїлацетофеноном і алілацетатом) та металополімери на їх основі. Вста-

новлено, що у мономерних комплексах іон гольмію (III) координує три молекули β -дикетонного ліганду, а координаційна сфера центрального іона доповнюється 2 або 1 молекулами води залежно від просторової будови ліганду. В електронних спектрах комплексів спостерігається зміщення смуг, які відповідають $f-f$ -переходам іона Ho^{3+} , у короткохвильову область, що свідчить про високу іонність зв'язку центрального атома з функціональними групами лігандів та утворення комплексів з меншими координаційними числами, порівняно з аква-іоном гольмію. Показано, що для розчинів $\text{Ho}(\text{mhrpd})_3$ та $\text{Ho}(\text{alacac})_3$ сили осцилятора дещо завищені, порівняно з твердими зразками, що обумовлено утворен-

ням дисперсних систем, з розміром частинок 15–30 нм. Проведені дослідження розподілу частинок мономерних та полімерних комплексів підтверджують утворення високодисперсних колоїдних систем з рівномірним розподілом дисперсної фази.

РЕЗЮМЕ. Синтезовані нові комплекси гольмія з метакроїлацетофеноном (2-метил-5-фенілпентен-1-дион-3,5) і алілацетатом (аліл-3-оксобутаноатом). Установлен состав полученных комплексов, способ координации лигандов и координационное окружение иона Ho^{3+} . Определен нефелоксетический параметр β , рассчитаны силы осцилляторов ряда $f-f$ -переходов, произведена оценка параметров интенсивности Ω_λ . Получены металлополимеры на основе синтезированных мономерных комплексов, найдены условия проведения и исследована кинетика процесса радикальной полимеризации. С помощью метода динамического рассеивания света изучена дисперсность синтезированных соединений. Показано, что как мономерные, так и полимерные комплексы являются высокодисперсными системами.

SUMMARY. Novel complexes of holmium (III) with methacrylacetophenone (2-methyl-5-phenyl-pentene-1-dione-3,5) and allylacetoacetate (allyl-3-oxobutanoate) were synthesized. The composition of obtained compounds, mode of coordination and coordination environment of Ho^{3+} ion were established. The nephelauxetic parameter β and oscillator strengths for a number of $f-f$ -transitions were calculated and the intensity para-

meters Ω_λ were assessed. The metallopolymers based on synthesized monomeric complexes were obtained by the means of radical polymerization and the conditions of this process were also investigated. The distribution of particle radii of obtained compounds was determined by the means of dynamic light scattering. It was shown that both monomeric and polymeric complexes are finely dispersed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарёв М.Н. // Успехи химии. -2005. -**74**, № 12. -С. 1193—1215.
2. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. // Chem. Soc. Rev. -2010. -**39**, № 1. -P. 189—227.
3. Comby S., Bunzli J.-C.G. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / Ed. K.A.Gschneidner, Jr., J.-C.G.Bunzli, V.K.Pecharsky. -Elsevier North-Holland, 1998. -P. 217—470. -Vol. 37.
4. Binnemans K. // Chem. Rev. -2009. -**109**, № 9. -P. 4283—4374.
5. Binnemans K. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / Ed. K.A.Gschneidner, Jr., J.-C.G.Bunzli, V.K.Pecharsky. -Elsevier North-Holland, 2005. -P. 107—272. -Vol. 35.
6. Zang F.X., Li W.L., Hong Z.R. et al. // Appl. Phys. Lett. -2004. -**84**, № 25. -P. 5115—5117.
7. Уфлянд И.Е., Ильченко И.А., Стариков А.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. -1990. -№ 2. -С. 451—453.
8. Нехорошков В.П., Камалов Г.Л., Желтвай И.И. и др. // Координац. химия. -1984. -**10**, № 4. -С. 459—465.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
10. Давиденко Н.К., Яцимирский К.Б. // Теорет. и эксперимент. химия. -1970. -**6**, № 5. -С. 620—628.
11. Yatsimirskii K.B., Davidenko N.K. // Coord. Chem. Rev. -1979. -**27**, № 3. -P. 223—273.
12. Carnall W.T. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / Ed. K.A.Gschneidner, Jr., L.Eyring. -Elsevier North-Holland, 1979. -P. 171—208. -Vol. 3.
13. Peacock R.D. // J. Chem. Soc. (A). -1971. -P. 2028—2031.
14. Peacock R.D. // Structure and Bonding / Ed. J.D.Dunitz, P.Hemmerich, R.H.Holm et al. -Berlin: Springer Verlag, 1975. -P. 83—122. -Vol. 22.
15. Бондарь А.Г., Статюха Г.А., Потяженко И.А. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии (алгоритмы и примеры): Учеб. пособие. -Киев: Вищ. шк., 1980.
16. Gorller-Walrand C., Binnemans K. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / Ed. K.A.Gschneidner, Jr., L.Eyring. -Elsevier North-Holland, 1998. -P. 101—264. -Vol. 25.
17. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. // J. Chem. Phys. -1968. -**49**, № 10. -P. 4424—4442.
18. Reisfeld R. // Structure and Bonding / Ed. J.D.Dunitz, P.Hemmerich, R.H.Holm et al. -Berlin: Springer Verlag, 1975. -P. 123—175. -Vol. 22.
19. Мовчан Т.И., Волошиановский И.С., Помогайло А.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. -1993. -№ 12. -С. 2060—2064.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 10.12.2012