

УДК 535.372 : 541.490 : 546.66

С.Б.Мешкова, О.В.Шевченко, Т.П.Руденко, И.С.Волошановский, В.П.Антонович

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ Tb(III), Dy(III) и Tm(III) С СОПОЛИМЕРАМИ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДИОНА И СТИРОЛА**

Синтезированы винил-β-дикетон 5-метил-5-гексен-2,4-дион (МГД), его гомополимер — поли-5-метил-5-гексен-2,4-дион (ПМГД), а также его сополимеры (СП) со стиролом при разных мономерных соотношениях стирол : МГД. Найдены условия комплексообразования, состав комплексов Ln(III) с ПМГД и оптимальные соотношения Ln : СП, при которых наблюдается максимальная интенсивность люминесценции соединений. Исследовано влияние органических растворителей и донорно-активных лигандов на люминесценцию комплексов.

**ВВЕДЕНИЕ.** Комплексные соединения лантанидов (Ln), благодаря узкополосной *f-f*-люминесценции, обеспечивающей чистый цвет свечения, широко используются в научных исследованиях, в качестве метчиков в медицине и биологии, излучающих слоев в светодиодах, телекоммуникационных устройствах и пр. [1—3]. Интенсивность люминесценции комплексов Ln(III) значительно снижают входящие во внутреннюю координационную сферу молекулы воды или растворителя, содержащего ОН-группы (“ОН-осцилляторы”) — внутримолекулярные тушители люминесценции. Не меньший вклад в тушение люминесценции вносит безызлучательный межмолекулярный перенос энергии, обусловленный диффузией молекул в растворе. В значительной степени он исключается при выделении комплексов в твердом виде, введении их в твердые матрицы, в том числе полимерные. При этом используется как смешивание растворов комплекса с полимерами [4], так и комплексообразование Ln(III) с полимерами, модифицированными органическими реагентами [5, 6] или сополимерами, включающими молекулы органических реагентов с заданной частотой в полимерной цепи [7—12]. Как показали исследования [13, 14], интенсивность люминесценции комплексных соединений Eu(III) с сополимерами, включающими β-дикетоны, на 1—2 порядка величины выше соответствующих β-дикетонатов. В связи с этим представляло интерес исследовать возможность наблюдения люминесценции ионов Tb(III), Dy(III) и Tm(III) в комплексах с сополимерами на основе МГД и стирола.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** 5-Метил-5-гексен-2,4-дион (МГД) получали по методике,

описанной в работе [15], конденсацией метилметакрилата с ацетоном. В качестве конденсирующего агента использовали метилат натрия. Индивидуальность МГД подтверждена методом ГЖХ, состав и структура — данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

С помощью реакции радикальной гомо- и сополимеризации МГД со стиролом при различных объемных соотношениях стирол : МГД = 1:1, 1:5, 1:10 и 1:30 были получены гомополимер МГД и его сополимеры. Процесс полимеризации проводили при 80 °С и инициировании бензоилпероксидом ( $C = 0.03$  М). Полимеры очищали двукратным переосаждением в этаноле.

Исходные растворы ПМГД ( $1 \cdot 10^{-2}$  М) и сополимеров (1 мг/мл) получали растворением в диоксане. Исходные растворы хлоридов Ln(III) ( $1 \cdot 10^{-1}$  М) готовили растворением их высококислотных оксидов (99.998 %) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением ее избытка упариванием. Концентрацию Ln(III) устанавливали титриметрически. Рабочие растворы реагентов и  $LnCl_3$  с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных.

Спектры возбуждения, люминесценции и время ее жизни ( $\tau$ ) регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon, Франция), снабженным ксеноновыми лампами (400 и 150 Вт), работающими в постоянном и импульсном режимах. Кроме того, спектры люминесценции записывали также на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО, С.-Петербург, Россия) с ртутной лампой ДРШ-250, выделяя излучение наиболее интенсивной линии 365 нм светофильтром УФС-2. Все измерения проводили при ком-

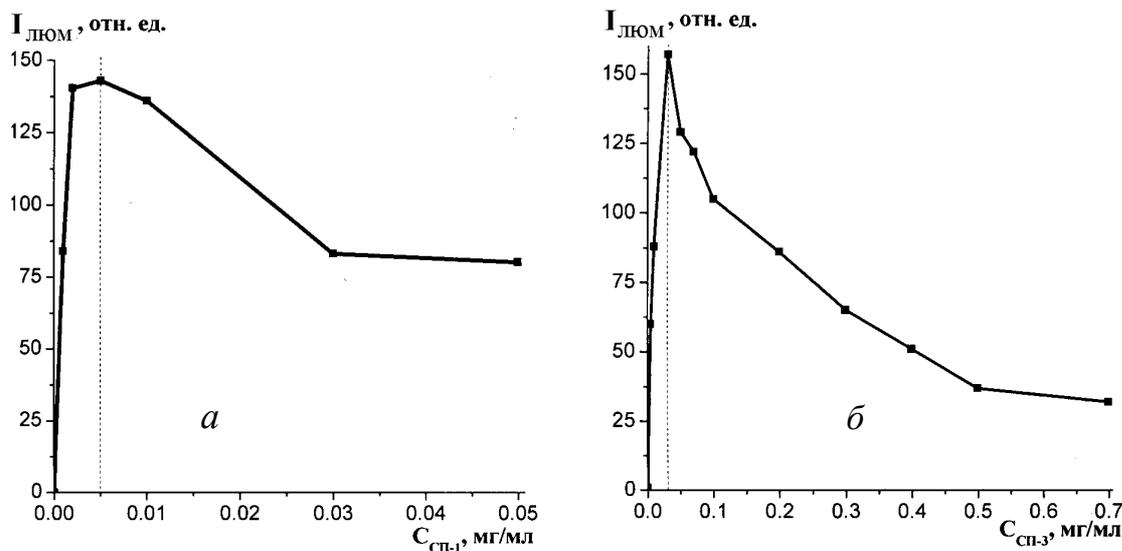


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции комплексов Tb(III) с сополимерами СП-1 (а) и СП-3 (б) от концентрации сополимера в растворе.  $C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-6}$ ; (здесь и на рис. 2–4 рН 8; условия регистрации одинаковые).

натной температуре (21—23 °С). Спектры люминесценции Tb(III) регистрировали в области 470—640 нм с  $\lambda_{\text{макс}} = 488$  нм (переход  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ), 543 нм ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ), 582 нм ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ ) и 620 нм ( ${}^3D_4 \rightarrow {}^7F_3$ ); соединений Dy(III) — на участке спектра 450—700 нм с  $\lambda_{\text{макс}} = 480$  нм ( ${}^7F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ), 570 нм ( ${}^7F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ ) и 670 нм ( ${}^7F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ); соединений Tm(III) — в интервале 450—550 нм ( ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ ),  $\lambda_{\text{макс}} = 475$  нм [16].

ИК-спектры образцов в виде таблеток с КВг записывали в области 400—4000  $\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре FT-IR-8400S Shimadzu (Япония).

Значения энергий триплетных уровней ПМГД и его сополимеров со стиролом рассчитывали на основании спектров фосфоресценции комплексов Gd(III) с ними при 77 К [16]. рН растворов контролировали с использованием рН-метра-милливольтметра рН-150МА. При выделении комплексов в твердом виде растворы перемешивали с помощью магнитной мешалки марки ММЗМ.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Поскольку наблюдаемая в комплексах с органическими соединениями люминесценция ионов Ln(III) обусловлена внутримолекулярным переносом энергии к нему от лиганда в возбужденном состоянии, энергия триплетного уровня его должна быть выше энергии излучающего уровня лантанида. Найденные высокие значения энергии

Т а б л и ц а 1

Длины волн возбуждения и фосфоресценции комплексов Gd(III) и значения энергии триплетных уровней лигандов \*

Комплексы Gd(III) с лигандами	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{фосф}}$	$E_{T1}, \text{см}^{-1}$
	нм		
ПМГД	377	438	26520
СП-1 (1:1)	321	435	31150
СП-2 (1:5)	315	431	31750
СП-3 (1:10)	315	432	31750
СП-4 (1:30)	310	425	32260

\*  $C_{Gd} = 1 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{\text{ПМГД}} = 3 \cdot 10^{-4}$  М,  $C_{\text{СП}} = 0.05$  мг/мл; рН 8.0;  $T = 77$  К.

триплетных уровней ( $E_{T1}, \text{см}^{-1}$ ) ПМГД и сополимеров стирола с МГД, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о возможности эффективного внутримолекулярного переноса энергии от них к ионам Tb(III), Dy(III) и Tm(III).

Оптимальным условиям образования комплексных соединений лантанидов с органическими реагентами соответствует максимальная интенсивность их люминесценции при определенном значении рН раствора. Согласно полученным данным, наиболее высокую интенсивность люминесценции ионы Tb(III), Dy(III) и Tm

Т а б л и ц а 2

Изменение интенсивности люминесценции ионов Tb(III) в соединениях с сополимерами МГД со стиролом в зависимости от их концентрации \*

Соединения Tb(III) с сополимерами	$I_{\text{люм}}$ , отн. ед. при $C_{\text{СП}}$ , мг/мл								
	0,001	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1	0,2	0,5
СП-1 (1:1)	84	143	138	113	83	65	—	—	—
СП-2 (1:5)	—	85	136	145	126	102	83	—	—
СП-3 (1:10)	—	60	88	117	157	137	105	—	—
СП-4 (1:30)	—	—	30	36	47	73	118	156	129

\*  $C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-6}$  М; данные приведены к одинаковым условиям регистрации.

(III) в комплексах с ПМГД и сополимерами проявляют при pH 8.

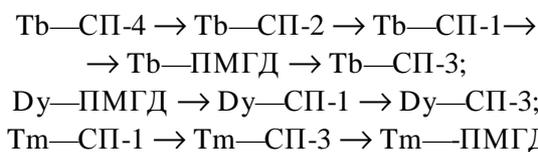
Соотношение компонентов в комплексе Tb(III) с ПМГД, найденное методом молярных отношений, Tb : ПМГД = 1:3, как и в случае соединений Ln(III) с предельными β-дикетонами [16].

Оптимальное соотношение Ln(III):сополимер находили по зависимости интенсивности люминесценции ( $I_{\text{люм}}$ ) соединений Ln—СП от концентрации сополимера в растворе. Из приведенных на рис. 1 графиков видно, что изменение  $I_{\text{люм}}$  соединений Tb(III) с СП происходит по-разному в зависимости как от типа сополимера (соотношения стирол : МГД), так и его концентрации в растворе. Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что с увеличением содержания МГД, вводимого в сомономерную смесь, возрастает и концентрация СП в растворе, необходимая для наблюдения максимальной  $I_{\text{люм}}$  соединений Tb(III) с ними. Это может быть обусловлено тем, что при большой плотности расположения β-дикетонатных групп в цепи СП исключается возможность образования не только трисхелата Ln(III), но и координация его с двумя фрагментами МГД, донирующими центральному иону энергию возбуждения.

Найденные значения времени жизни люминесценции (τ, мкс) тоже снижаются в ряду Tb—ПМГД (997) → Tb—СП-1 (943) → Tb—СП-3 (870).

На рис. 2–4 приведены спектры возбуждения и люминесценции комплексов Tb(III), Dy(III) и Tm(III) с ПМГД и двумя его сополимерами — СП-1 и СП-3. В сравнении с Dy(III) и, тем более, Tb(III) ионы Tm(III) в комплексах с теми же лигандами проявляют значительно более слабую лю-

минесценцию. При сопоставлении для этих лантанидов значений  $I_{\text{люм}}$  видно, что она возрастает в рядах:



Отсутствие строгой последовательности изменения  $I_{\text{люм}}$  для разных Ln(III) может быть

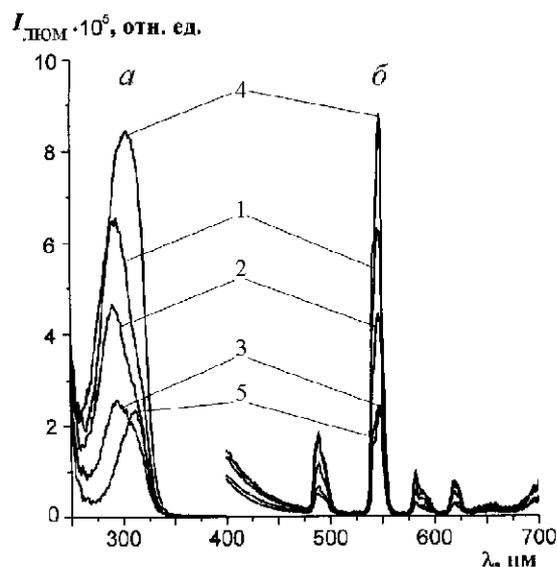


Рис. 2. Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{изл}} = 547$  нм) (а) и люминесценции (б) соединений: Tb—ПМГД ( $\lambda_{\text{возб}} = 292$  нм) (1); Tb—СП-1 ( $\lambda_{\text{возб}} = 291$  нм) (2); Tb—СП-2 ( $\lambda_{\text{возб}} = 295$  нм) (3); Tb—СП-3 ( $\lambda_{\text{возб}} = 303$  нм) (4); Tb—СП-4 ( $\lambda_{\text{возб}} = 313$  нм) (5).  $C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{\text{ПМГД}} = 1 \cdot 10^{-5}$  М;  $C_{\text{СП-1}} = 0.005$ ,  $C_{\text{СП-2}} = 0.02$ ,  $C_{\text{СП-3}} = 0.03$ ,  $C_{\text{СП-4}} = 0.2$  мг/мл.

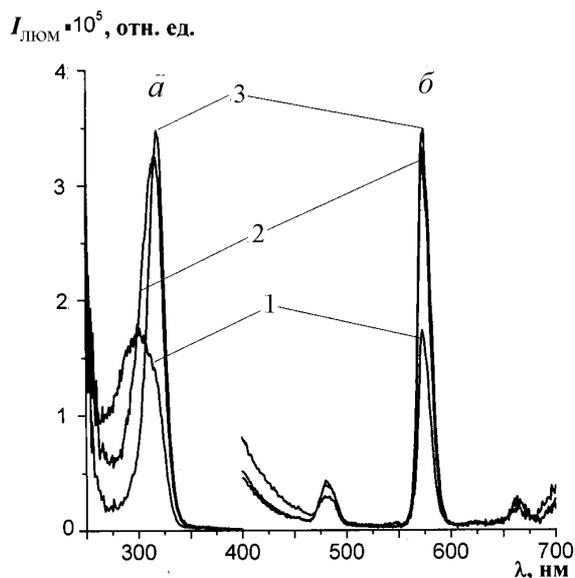


Рис. 3. Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{взл}}=574$  нм) (а) и люминесценции (б) соединений: Dy—ПМГД ( $\lambda_{\text{возб}}=300$  нм) (1); Dy—СП-1 ( $\lambda_{\text{возб}}=316$  нм) (2); Dy—СП-3 ( $\lambda_{\text{возб}}=318$  нм) (3).  $C_{\text{Dy}}=1 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{\text{ПМГД}}=1 \cdot 10^{-4}$  М;  $C_{\text{СП-1}}=0.05$ ,  $C_{\text{СП-3}}=0.3$  мг/мл.

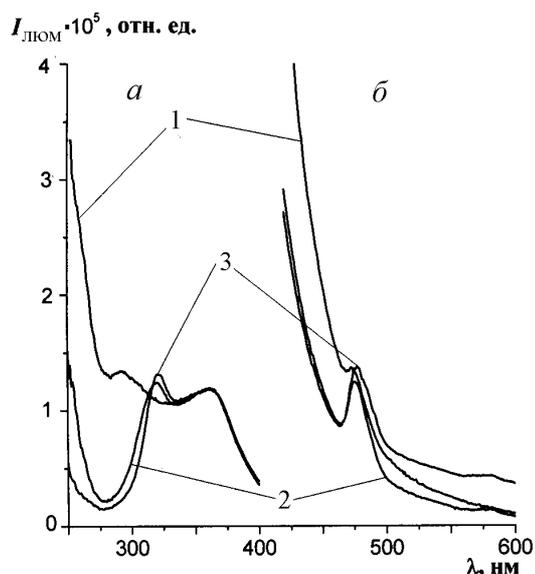


Рис. 4. Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{взл}}=475$  нм) (а) и люминесценции (б) соединений: Tm—ПМГД ( $\lambda_{\text{возб}}=295$  нм) (1); Tm—СП-1 ( $\lambda_{\text{возб}}=319$  нм) (2); Tm—СП-3 ( $\lambda_{\text{возб}}=320$  нм) (3).  $C_{\text{Tm}}=1 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{\text{ПМГД}}=1 \cdot 10^{-4}$  М;  $C_{\text{СП-1}}=0.05$ ,  $C_{\text{СП-3}}=0.3$  мг/мл.

обусловлено как различной устойчивостью образующихся соединений, которая периодически изменяется в ряду Ln(III) [17], так и, возможно, индивидуальным возбуждением люминесценции излучением с разными длинами волн для каждого Ln(III). При этом, однако, люминесценция не только Tb(III), но и Dy(III) и Tm(III) в соединениях с СП-3 (1:10), значительно выше, чем с СП-1 (1:1).

Поскольку в состав растворов соединений Ln(III) с ПМГД и сополимерами входит вода, молекулы ее, координируясь ионами лантанидов, тушат их люминесценцию. Введение в реакционную смесь органических растворителей, вытесняющих воду из внутренней координационной сферы комплекса, приводит в большинстве случаев к увеличению интенсивности люминесценции. Было исследовано влияние ДМСО, ДМФА и MeOH в интервале концентраций 10—30—50 % об. Из приведенных в табл. 3 данных видно, что в 5 и более раз возрастает люминесценция Tm(III) в 50 %-м растворе ДМСО. Менее эффективно вытесняет воду ДМФА и прак-

Т а б л и ц а 3

**Влияние органических растворителей (ОР) на люминесценцию ионов Tb(III), Dy(III) и Tm(III) в комплексах с ПМГД и сополимером СП-1 (1:1) \***

ОР	$C_{\text{ОР}}$ , % об.	$I_{\text{люм}}$ , отн.ед. в присутствии ОР					
		Tb—ПМГД	Tb—СП-1	Dy—ПМГД	Dy—СП-1	Tm—ПМГД	Tm—СП-1
—	0	30	95	15	37	5	5
ДМСО	10	44/1.5	124/1.3	28/1.9	60/1.6	14/2.8	15/3.0
	30	50/1.7	118/1.2	41/2.7	79/2.1	20/4.0	23/4.6
	50	46/1.5	90/0.95	49/3.3	95/2.6	26/5.2	29/5.8
ДМФА	10	37/1.2	101/1.1	21/1.4	46/1.2	7/1.4	6/1.2
	30	41/1.4	104/1.1	28/1.9	62/1.7	8/1.6	13/2.6
	50	46/1.5	85/0.9	32/2.1	71/1.9	5/1.0	13/2.6
CH <sub>3</sub> OH	10	29/1	100/1.1	17/1.1	39/1.1	4/0.8	3/0.6
	30	31/1	101/1.1	18/1.2	44/1.2	6/1.2	5/1.0
	50	30/1	90/0.9	18/1.2	48/1.3	6/1.2	9/1.8

\*  $C_{\text{Tb}}=1 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{\text{ПМГД}}=1 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{\text{СП-1}}=0.005$  мг/мл;  $C_{\text{Dy,Tm}}=1 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{\text{ПМГД}}=1 \cdot 10^{-4}$  М,  $C_{\text{СП-1}}=0.05$  мг/мл.

тически не оказывает влияния MeOH, который содержит OH-группу.

Т а б л и ц а 4

**Влияние вторых лигандов (L2) на люминесценцию ионов Tb(III) в соединениях с ПМГД и сополимерами со стиролом \***

L2	C <sub>L2</sub> , М	I <sub>люм</sub> , отн.ед. в присутствии L2				
		Tb— ПМГД	Tb— СП-1	Tb— СП-2	Tb— СП-3	Tb— СП-4
Фен	0	46	93	108	68	56
	5·10 <sup>-7</sup>	52	97/—	113/1.1	107/1.6	59/—
	1·10 <sup>-6</sup>	55/1.2	85	104	100	51
	2·10 <sup>-6</sup>	43	80	88	84	45
	5·10 <sup>-5</sup>	38	74	78	82	41
ТФФО	0	46	77	69	—	49
	5·10 <sup>-7</sup>	53	82	72	—	54
	1·10 <sup>-6</sup>	60/1.3	83/1.1	73/1.1	—	56/1.1
	2·10 <sup>-6</sup>	42	76	62	—	45
	5·10 <sup>-5</sup>	38	74	59	—	40
ТОФО	0	46	34	—	61	42
	5·10 <sup>-7</sup>	49	49	—	64	49
	1·10 <sup>-6</sup>	53	65	—	67	57
	2·10 <sup>-6</sup>	59/1.5	80/2.4	—	72/1.2	65/1.5
	5·10 <sup>-5</sup>	53	72	—	63	61

\* C<sub>Tb</sub> = 1·10<sup>-6</sup>, C<sub>ПМГД</sub> = 1·10<sup>-5</sup> М; C<sub>СП-1</sub> = 0.005, C<sub>СП-2</sub> = 0.02, C<sub>СП-3</sub> = 0.03, C<sub>СП-4</sub> = 0.02 мг/мл.

Кроме органических растворителей, для увеличения интенсивности люминесценции комплексов Ln(III) используют введение в них вторых лигандов, которые не только вытесняют воду из внутренней координационной сферы комплекса, но и могут быть дополнительными донорами энергии возбуждения, особенно если в структуре их имеются циклы (“фотоантенны”), как в случае 1,10-фенантролина (Фен), трифенилфосфин-оксида (ТФФО) и др. В исследовании, кроме этих соединений, был использован и триоктилфосфин-оксид (ТОФО). Вторые лиганды вводили в разных концентрациях для выяснения соотношения комплекс Tb(III) : L2 (табл. 4).

Как видно из полученных данных, к комплексам Tb(III) с ПМГД и его сополимерами ТФФО присоединяется по одной молекуле, а ТОФО — по две в связи с меньшими стерическими препятствиями для координации. Одна молекула Фен присоединяется только к комплексу Tb—ПМГД и 0.5 молекулы — к соединениям с сополимерами СП-1 — СП-4, когда 1 молекула Фен, по-види-

мому, координируется с двумя соседними ионами Tb(III). Только в случае присоединения ТОФО увеличение I<sub>люм</sub> комплексов Tb(III) составляет 1.2–2.4 раза, а в остальных случаях — 1.1–1.3 раза, что ниже, чем для комплексов с предельными β-дикетонами, когда отсутствуют стерические препятствия для координации.

Комплексы Tb(III) с ПМГД и СП-3 (1:10) были выделены в твердом виде путем испарения растворителя. В их ИК-спектрах наблюдается смещение и расщепление полос. В спектре комплекса Tb—ПМГД полоса с максимумом при 1612 см<sup>-1</sup>, обусловленная колебаниями –СО–СН<sub>2</sub>–СО– (енольная форма) [18], расщепляется с появлением двух максимумов при 1658 и 1623 см<sup>-1</sup>. В случае комплекса Tb(III) с СП-3 в области 1150–1020 см<sup>-1</sup> заметно возрастает поглощение дублета, соответствующего колебаниям арилалкилкетон-ов и увеличивается поглощение полос с максимумами при 871 и 625 см<sup>-1</sup>, связанное с колебаниями СН-заместителей бензольного кольца. Кроме того, в спектре Tb—СП-3 в области 430–400 см<sup>-1</sup> появляется полоса, которая может быть отнесена к колебаниям Tb–О.

Авторы выражают благодарность П.Г.Доге за помощь в выполнении эксперимента.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано вініл-β-дикетон 5-метил-5-гексен-2,4-діон (МГД), його гомополімер полі-5-метил-5-гексен-2,4-діон (ПМГД) та сополімери (КП) зі стиролом при різному мономерному співвідношенні стирол : МГД. Вивчено умови комплексоутворення, склад комплексів з ПМГД і оптимальні співвідношення лантанід:сopolімер, при яких спостерігається максимальна інтенсивність люмінесценції сполук. Досліджено вплив органічних розчинників і донорно-активних нейтральних лігандів на люмінесценцію комплексів.

**SUMMARY.** Vinyl-β-diketone 5-methyl-5-hexene-2,4-dione (MHD), its homo-polymer poly-5-methyl-5-hexene-2,4-dione (PMHD) and co-polymers (CP) with styrene at different monomer ratios styrene : MHD was synthesized. The complexation conditions, composition of complexes with PMHD and optimal ratios lanthanide:CP with maximal luminescence intensity have been found. The influence of solvents and donoractive ligands on complex luminescence has been investigated.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Eliseeva S.V., Bunzly J.-C.G. // New York Chem. -2011. -35, № 9. -P. 1165—1176.

- 
2. *Hemmila I., Laitala V.* // J. Fluoresc. -2005. -**15**, № 4. -P. 529—535.
  3. *Tanake S.* // C.R.Chimie. -2002. -№ 5. -P. 815—824.
  4. *Калиновская И.В., Карасев В.Е.* // Журн. общ. химии. -2012. -**82**, № 9. -С. 1409—1411.
  5. *Мешикова С.Б., Тополова З.М., Герасименко Г.И.* // Журн. аналит. химии. -1993. -**45**, № 1. -С. 65—72.
  6. *Meshkova S.B., Topilova Z.M., Lozinsky M.O. et al.* // Acta Chim. Hungar. -Models in Chem. -1992. -**129**, № 3—4. -P. 325—332.
  7. *Okamoto Y.* // J. Molecul. Sci. Chem., A24. -1987. -№ 3—4. -P. 455—477.
  8. *Kuriki K., Koike Y., Okamoto Y.* // Chem. Rev. -2002. -**102**. -P. 2347—2356.
  9. *Yan Q., Wu Y., Han K. et al.* // Spectrochim. Acta. Pt A. -2010. -**75**, № 7. -P. 992—996.
  10. *Iovu M.S., Andriesh A.M., Buzurnic S.A. et al.* // J. Non-Crystal Solids. -2009. -**355**, № 10. -P. 1890—1892.
  11. *Ueba Y., Banks E., Okamoto Y.* // J. Appl. Polym. Sci. -1980. -**25**, № 11. -P. 2007—2011.
  12. *Okamoto Y., Ueba Y., Dzhanibekov N.F., Banks E.* // Macromolecules. -1981. -**14**, № 1. -P. 17—22.
  13. *Мешикова С.Б., Тополова З.М., Кирияк А.В., Чеботарская И.И.* // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 9—10. -С. 12—17.
  14. *Мешикова С.Б., Тополова З.М., Назаренко Н.А. и др.* // Журн. аналит. химии. -2000. -**55**, № 7. -С. 754—759.
  15. *Teyssie Ph., Smets S.* // Makromol. Chem. -1958. -**26**, № 3. -P. 245—251.
  16. *Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В.* Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
  17. *Мешикова С.Б., Полуэктов Н.С., Данилович М.М.* // Докл. АН СССР. -1986. -**286**, № 6. -С. 1408—1412.
  18. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского  
НАН Украины, Одесса  
Одесский национальный университет  
им. И.И.Мечникова

Поступила 08.07.2014