

УДК 54-386:546.666+547.442

О.К.Трунова, О.С.Бережницька, Н.Б.Іваха, О.О.Роговцов, І.О.Савченко

### МОНОМЕРНІ ТА ПОЛІМЕРНІ КОМПЛЕКСИ ЕРБІЮ (III) З $\beta$ -ДИКАРБОНІЛЬНИМИ ЛІГАНДАМИ

Синтезовано нові координаційні сполуки Ер(III) з ненасиченими  $\beta$ -дикарбонільними лігандами. Проведено радикальну полімеризацію металокомплексів та дилатометричним методом вивчено її кінетику. Встановлено склад та будову мономерних та полімерних сполук за допомогою методів елементного аналізу, ІЧ- та електронної спектроскопії, термогравіметрії. Показано, що в мономерних комплексах іон ербію (III) координує 3 молекули  $\beta$ -дикарбонільного ліганду, а координаційна сфера центрального атома доповнюється двома молекулами води. Розраховано параметри ковалентності зв'язку Ер–О. Методом динамічного розсіювання світла в розчині хлороформу визначено розподіл часток за радіусами та встановлено нанорозмірність утворених металокомплексів та їх полімерів. Методом електронної мікроскопії виявлено рівномірний розподіл металу в полімерній матриці.

**Ключові слова:** комплекси, ербій,  $\beta$ -дикетони, алілацетоацетат, металополімери, наночастинки.

*ВСТУП.* Координаційні сполуки лантанідів знаходять широке застосування як люмінесцентні прекурсори для органічних світловипромінювальних діодів, лазерних оптичних матеріалів, зсувних агентів в ЯМР-спектроскопії, оскільки вони забезпечують лінійне (монохромне) випромінювання [1, 2]. Лантаніди (Ln), які випромінюють в ІЧ-області спектру (Nd, Pr, Ho, Er, Tm, Yb), є перспективними в області телекомунікації та у біомедицині [3, 4]. Серед іонів лантанідів Ер<sup>3+</sup> має особливе значення для створення оптично-волоконних стеклок, оскільки демонструє сильне випромінювання в області з довжиною хвилі 1.5 мкм (0.8 еВ), охоплюючи таким чином спектроскопічне вікно, в якому стекла мають високу прозорість. Крім того, комплексні сполуки ербію використовуються в якості емісійних шарів в органічних електролюмінесцентних пристроях, аналітичних реагентів тощо [5–8].

Безпосереднє фотозбудження іонів лантанідів малоефективне через слабку їх здатність поглинати світло завдяки власним переходам у середині 4f-оболонки. Проблему можна вирішити за допомогою передачі енергії збудження на іони лантанідів з органічних лігандів (так званих фотоантен) [9–11]. Ліганди при цьому повинні мати полідентатну природу та ненасичений характер для ефективної передачі енергії фотозбудження. Саме таким вимогам відповідають  $\beta$ -дикетони та  $\beta$ -кетоестери, які є одними

з найбільш відомих і добре вивчених типів лігандів, що утворюють комплекси з більшістю металів періодичної системи [12–14].

Проте на сьогоднішній день у літературі обмежені відомості про металокомплекси та металополімери лантанідів з  $\beta$ -дикарбонільними лігандами, які містять ненасичені  $\alpha$ -замісники в хелатному кільці. У роботі [15] одержані з етанольних розчинів оксо-гідроксокомплекси ербію та ітербію з аліл-3-оксобутаноатом (алілацетоацетатом, alacac) складу  $[\text{Na}(\text{EtOH})_6][\text{Ln}_9\text{O}_2(\text{OH})_8(\text{alacac})_{16}]$ . У [16] показано утворення в розчинах катіонних комплексів  $\text{Ln}(\text{alacac})_2^{2+}$  та  $\text{Ln}(\text{alacac})_2^+$  (Ln = Pr, Nd, Ho, Er, Tm).

Синтез та дослідження трис-комплексів лантанідів (Nd, Pr, Er, Eu, Ho) з 2-метил-5-фенілпентен-1-3,5-діоном (метакроїлацетофеноном, mphpd) проведено авторами робіт [17–19]. Встановлено, що у мономерних комплексах іони лантанідів (III) координують три молекули  $\beta$ -дикетонатного ліганду, а координаційна сфера центрального іона доповнюється двома молекулами води.

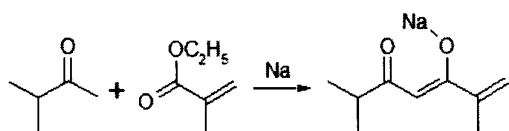
Оскільки ненасичені  $\beta$ -дикетонатні комплекси лантанідів характеризуються високою термостабільністю, монохромністю випромінювання і високою квантовою ефективністю, вони є потенційними мономерами для синтезу функціональних полімерів та матеріалів на їх основі. Лантанідвмісні полімерні матеріали дозволяють об'єднати унікальні властивості лантанідів (наприк-

лад, люмінесценцію) з технологічністю (пластичність і оптична прозорість) і дешевизною полімерів. Інтерес до таких матеріалів обумовлений можливістю їх використання в OLED, в біології в якості люмінесцентних зондів, а також для отримання та стабілізації нанорозмірних частинок металів [5]. Однак необхідно врахувати, що при нанесенні плівок відбувається небажана агрегація або ж кристалізація [20, 21], тому розробка методик синтезу полімерних матеріалів, допованих лантанідвмісними комплексами, що мають люмінесценцію в ІЧ-області, на основі ациклічних β-дикетонів з ненасиченими замісниками є актуальним і своєчасним завданням.

Мета даної роботи — синтез, дослідження будови та процесів полімеризації координаційних сполук Er(III) на основі 2-метил-5-фенілпентен-1-діону-3,5; аліл-3-оксобутаноату та 2,6-диметил-гептен-1-діону-3,5 (dmhpd).

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Структурні формули використаних нами β-дикарбонільних сполук наведено в табл. 1.

Синтез 2-метил-5-фенілпентен-1-діону-3,5 проведено за методикою [19]. 2,6-Диметил-гептен-1-діон-3,5 синтезовано з 2-метилбутанону-2 та етилового естеру метакрилової кислоти:



Чистоту синтезованого dmhpd встановлювали елементним аналізом (знайдено / розраховано, %: С — 60.93/61.02; Н — 7.85/7.91; Na — 12.90/12.99) та методом ЯМР: <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ (м.ч.): 0.97—1.45 (мульти., шир., 2H, -C-CH<sub>2</sub>-); 3.28 (синглет, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.55—3.62 (синглет, ушир. 1H, =CH-); 2.40 (дублет, сл. ушир. 1H, -CH-) 1.08—1.14 (дублет 6H, -CH<sub>3</sub>). Як видно з даних ПМР, синтезована натрієва сіль dmhpd є частково олігомеризованою сполукою, про що свідчить поява сигналу -CH- при 2.40 м.ч.

Особливістю синтезу та очистки β-дикетонів металів є необхідність проведення всіх операцій при кімнатній температурі, оскільки при її підвищенні відбувається часткова олігомеризація комплексів, що значно погіршує їх розчинність.

Комплекси Er(III) з β-дикетонами отримували взаємодією водних розчинів хлориду ербію (ErCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O ч.д.а.) та натрієвою сіллю від-

Т а б л и ц я 1  
β-дикарбонільні ліганди

Формула	Назва	Скорочення
	Метакроїлацетофенон, 2-метил-5-фенілпентен-1-діон-3,5	Hmphpd
	Алілацетоацетат, 2-пропеніл-3-оксобутаноат	Halacas
	2,6-Диметил-гептен-1-діон-3,5	Hdmhpd

повідного ліганду при мольному співвідношенні компонентів 1:3 та pH 8—8.5, а комплекс Er(III) з alacas — взаємодією водного розчину ErCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O з концентрованим водно-спиртовим розчином Halacas (pH 8) при невеликому надлишку ліганду. Одержані комплекси є аморфними порошками блідо-рожевого забарвлення.

Елементний аналіз на вміст металу в комплексах здійснювали на приладі ICPE 9000 фірми Shimadzu та трилонометричним титруванням (знайдено/розраховано, % Er: 20.18/20.29 для Er(mphpd)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O; 26.05/26.18 — для Er(alacas)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O). Гідратний склад комплексів встановлено методом ДТА. Термограми записували на дериватографі Q-1500°D системи F.Paulik–J.Paulik–L.Erdey в інтервалі температур 20—500 °C зі швидкістю нагріву 5 °C/хв у платиновому тиглі за присутності носія (безводного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

ІЧ-спектри синтезованих сполук реєстрували на спектрометрі Specord M80 в області 400—4000 см<sup>-1</sup> у таблетках з KBr. Електронні спектри поглинання та дифузного відбиття комплексів в області 3000—900 нм записували на спектрофотометрі UV-VIS-IR Shimadzu UV-3600.

Гомополімеризацію комплексів проводили при 80 °C у розчині диметилформаміду (ДМФА) при концентрації мономера 0.05 моль/л та ініціатора 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрилу) (ДИНІЗ) — 0.0005 моль/л у термостаті протягом 20 год. Одержаний металополімер висаджували з розчину і-пропанолом. Кінетику полімеризації досліджували дилатометричним методом упродовж 3 год. Для розрахунку кінетичних параметрів полімеризації була розрахована конверсія полімеру гравіметричним методом. Фільтр з полімером зважували на аналітичних терезах з точні-

стю до 0.0001 г. Розраховували усадку, що припадає на 1 мм шкали катетометра за відношенням виходу полімера у відсотках до усадки в поділках шкали катетометра. Одержане значення множили на різницю між наступним і нульовим відліками, отримуючи для кожного відліку конверсію у відсотках.

Розподіл частинок мономерних та полімерних комплексів Er(III) за радіусами в розчині хлороформу визначали методом динамічного розсіювання світла при 25 °С на приладі Zeta Sizer Malvern. Мікрофотографії порошків та плівок записували на просвічуючому електронному мікроскопі Hitachi H-800 (ТЕМ).

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** В ІЧ-спектрах синтезованих комплексів і металополімерів в області 1500–1600 см<sup>-1</sup> присутні смуги, які відповідають валентним коливанням зв'язку  $\nu(\text{C}=\text{O})$  і  $\nu(\text{C}=\text{C})$  (табл. 2). Смуга з більш високою частотою відповідає симетричному валентному коливанню зв'язку  $\text{C}=\text{O}$ , а з меншою частотою — асиметричному валентному коливанню зв'язку  $\text{C}=\text{O}$ . Положення цих смуг у спектрах  $\beta$ -дикарбонільних комплексів свідчить про наявність спряження у  $\beta$ -дикетонатному кільці, внаслідок чого частоти смуг поглинань є проміжними між характеристичними частотами коливань подвійних та одинарних зв'язків  $\text{C}=\text{O}$  та  $\text{C}-\text{C}$ . Форма смуг та їх положення вказує на бідентатно-циклічну координацію  $\beta$ -дикарбонільних лігандів з делокалізованою системою  $\pi$ -зв'язків у хелатному кільці.

Слід відмітити, що в ІЧ-спектрах комплексу Er(III) з alacas смуга  $\nu_s(\text{C}=\text{O})$  розщеплена, що може бути обумовлено відмінністю в координації  $\beta$ -дикарбонільного фрагменту однієї з молекул alacas за рахунок стеричних ускладнень. Зміщення цієї смуги у високочастотну область порівняно з  $\beta$ -дикетонатними комплексами обумовлено перерозподілом електронної густини в молекулах аліацетоацетатних комплексів, що, в свою чергу, обумовлює підвищення їх стійкості.

В ІЧ-спектрах комплексу ербію з диметилгептандіоном смуга, яка відповідає валентному коливанню подвійного зв'язку  $\text{C}=\text{C}$ , відсутня,

Т а б л и ц я 2

Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах комплексів та металополімерів Er(III) з  $\beta$ -дикетонами та аліацетоацетатом (см<sup>-1</sup>)

Комплекс	$\nu(\text{M}-\text{O}) + \delta_{\text{хел. кільця}}$	$\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	$\nu_s(\text{C}=\text{C})$
Er(mphpd) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	414, 438, 455, 470, 556	1556	1597	1650
[Er(dmphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> ·2H <sub>2</sub> O	470, 556	1556	1597	—
Er(alacas) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	420, 436, 586	1520	1524	1636
[Er(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	425, 606	1575	1585	—
[Er(alacas) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	470, 587, 618	1582	1595	—

тобто дана сполука є полімерною. Утворення одразу полімерного комплексу [Er(dmphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> при взаємодії солі металу з dmphpd пов'язано з полімеризацією самого ліганду в процесі його синтезу. Підтвердженням цього є зміщення смуг коливань зв'язків  $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$  та  $\nu_s(\text{C}=\text{O})$  у короткохвильову область відносно відповідних коливань у комплексах Er(mphpd)<sub>3</sub> і Er(alacas)<sub>3</sub>, що обумовлено впливом сусідніх молекул ліганду в полімерній матриці, а також нерозчинність комплексу Er(III) з dmphpd в більшості органічних розчинників, що властиво для зшитих полімерів.

Розщеплена смуга в області 3250–3500 см<sup>-1</sup> ( $\nu \text{H}_2\text{O}$ ) в ІЧ-спектрах всіх синтезованих металокомплексів свідчить про наявність у структурі комплексів як внутрішньо-, так і зовнішньосферно зв'язаних молекул води.

В ІЧ-спектрах полімерів відсутня смуга валентних коливань подвійного зв'язку  $\nu(\text{C}=\text{C})$  і спостерігається розщеплена смуга  $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$  (1585–1595 см<sup>-1</sup>), яка зсунута у високочастотну область відносно аналогічної смуги в спектрах металокомплексів (табл. 2). Це означає, що утворюються полімерні комплекси, в яких присутні тільки кінцеві ненасичені алкільні групи.

Дегідратація комплексів ербію з метакроїлацетофеноном та аліацетоацетатом супроводжується помірними ендоефектами при температурі 120 та 125 °С відповідно. При цьому спостерігається втрата маси зразків на 5.3 % ( $\Delta m_{\text{розр}}=4.7\%$ ) для Er(mphpd)<sub>3</sub> (I) та 4.3 % ( $\Delta m_{\text{розр}}=3.9\%$ ) для Er(alacas)<sub>3</sub> (II), що відповідає відщепленню двох координованих молекул води. Невеликі екзоєфекти при 190 (I) та 170 °С (II) можуть бути зумовлені як процесами полімеризації, так і плавлення комплексів. При подальшому підвищенні температури (>220 °С) в обох ком-

## Енергії переходів (нм) в електронних спектрах поглинання комплексів ербію (III)

Перехід	Er <sub>aq</sub>	Er(mphpd) <sub>3</sub>	[Er(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	Er(alacac) <sub>3</sub>	[Er(alacac) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	[Er(dmhpд) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	375	378	378	378	380	378
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	483	486	488	486	489	487
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$	517	520	522	520	523	527
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	647	652	653	651	654	654
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	795	800	815	801	801	801
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	972	974	976	976	979	975

плексах видаляється одна молекула ліганду (I —  $\Delta m_{\text{експ}}=28\%$ ,  $\Delta m_{\text{розра}}=27\%$ ; II —  $\Delta m_{\text{експ}}=22\%$ ,  $\Delta m_{\text{розра}}=23\%$ ), яке супроводжується екзотермічними ефектами при 248 (I) та 227 °С (II). В інтервалі температур 330–485 °С термодеструкція обох комплексів відбувається з виділенням тепла (екзоефекти при 384, 419, 460, 484 °С для I, 334, 400, 415 °С — для II), що обумовлено розкладом органічних фрагментів молекули.

При утворенні комплексів ербію з β-дикарбонільними сполуками під дією кристалічного поля лігандів в електронних спектрах спостерігаються зміни інтенсивності та положень надчутливих смуг *f-f*-переходів порівняно з акваіоном. Спектр поглинання комплексів Er(III) (рис. 1,а) складається з набору вузьких смуг з лінійчатою структурою у видимій та ультрафіолетовій областях, які відповідають переходам з основного стану  ${}^4I_{15/2}$  на мультиплети збуджених рівнів  ${}^4G_{11/2}$  (~400 нм),  ${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$  (520 нм),  ${}^4F_{7/2,9/2}$  (490, 650 нм відповідно),  ${}^4I_{9/2,11/2}$  (800, 980 нм). При утворенні металокомплексів смуги розщеплюються під дією кристалічного поля ліганду та зміщуються відносно акваіона в довгохвильову область на 3–5 нм (табл. 3), що свідчить про ослаблення іонного зв'язку метал–ліганд та певний внесок ковалентної складової у цей зв'язок [22]. Але величина довгохвильового зміщення для *f-f*-переходів не перевищує 40 нм, тобто координаційне число іона Er<sup>3+</sup> однакове в аква- та β-дикарбонільних комплексах.

В ЕСП металополімерів зменшується інтенсивність поглинання і максимуми поглинання незначно зміщуються у довгохвильову область спектра (рис. 1,а, крива 2) порівняно із металокомплексами, що може свідчити про додаткову взаємодію іона лантаніду з сусідніми молекула-

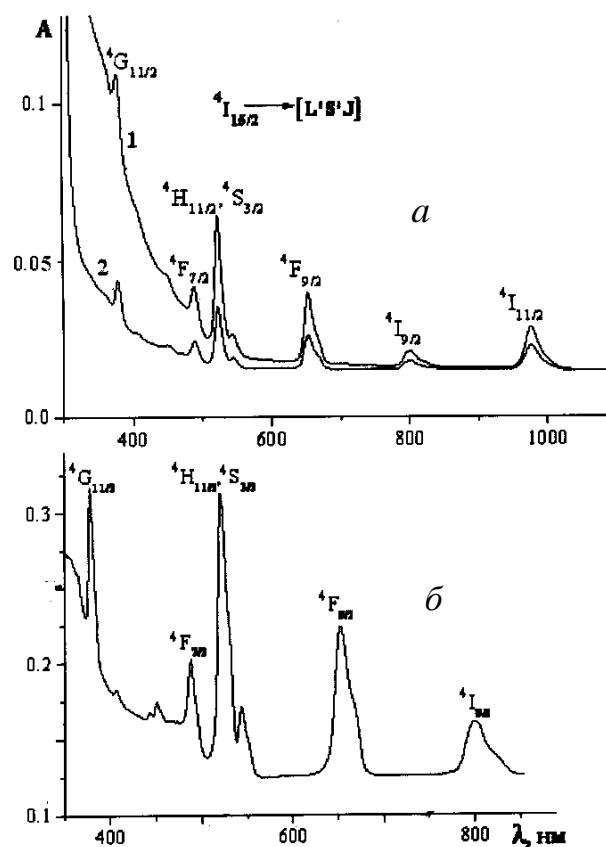


Рис. 1. Електронні спектри поглинання комплексів Er(alacac)<sub>3</sub> (1) і [Er(alacac)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (2) у розчині CHCl<sub>3</sub> (а) та спектр дифузного відбиття комплексу Er(alacac)<sub>3</sub> (б).

ми лігандів, внаслідок чого зв'язок ліганда з центральним іоном дещо послаблений.

Положення максимумів в електронних спектрах поглинання та спектрах дифузного відбиття (рис. 1,б) практично не відрізняється, що говорить про близьке координаційне оточення іона ербію у розчині та в твердому стані.

У довгохвильовій області спектру при 520—527 нм для всіх комплексів присутня інтенсивна Q-смуга, на положення якої слабо впливає поле ліганду. Для характеристики впливу оточення іона  $\text{Er}^{3+}$  у комплексах для цієї смуги, яка є “надчутливою”, були розраховані параметри ковалентності зв’язку: нефелоксетичний параметр ( $\beta$ ), параметр ковалентності ( $b^{1/2}$ ), параметр  $\text{Sin}^2\theta$  ( $\delta$ ) та сили осцилятора ( $P$ ) [23].

Як видно з даних табл. 4, найбільші значення мають сполуки на основі алілацетоацетату, яким відповідають і найменші значення  $b^{1/2}$  та  $\delta$ , що вказує на менший вклад ковалентної складової у зв’язок  $\text{Er}-\text{O}$  для  $\text{Er}(\text{alacac})_3$ , ніж для  $\text{Er}(\beta\text{-dik})_3$  [24, 25]. При переході від  $\beta$ -дикетонатних до алілацетоацетатних комплексів зростають значення сил осциляторів НЧП-смуг поглинання, що вказує на різний ступень впливу поля ліганду на комплексоутворення, а отже, і на різну симетрію координаційного поліедру [25].

Для металополімерів внесок ковалентності істотніший, ніж для мономерів, що говорить про ослаблення іонного зв’язку метал–ліганд і, відповідно, про підвищення люмінесцентних властивостей за рахунок збільшення ефективності переносу енергії збудження з ліганду на метал [23]. Цей висновок підтверджений дослідженнями фотолюмінесценції ербійвмісних комплексів [26].

Методом радикальної полімеризації мономерних комплексів  $\text{Er}(\beta\text{-dik})_3$  отримано їх металополімери та дилатометрично визначено кінетичні параметри полімеризації.

При комплексоутворенні іонів  $\text{Er}^{3+}$  з  $\beta\text{-dik}$  відбувається перерозподіл електронної густини з  $\beta$ -дикарбонільного ліганду на метал, у зв’язку з чим збільшується порядок подвійного зв’язку в молекулі ліганду та знижується активність мономерних комплексів у реакціях полімеризації в порівнянні з лігандом. Для підвищення активності  $\text{Er}(\beta\text{-dik})_3$  при їх полімеризації потрібно компенсувати перерозподіл зарядів у лігандах, що досягається заміною слабодонорних на донорні апротонні розчинники за рахунок часткового відновлення розподілу електронної густини на  $\beta$ -дикарбонілах. Використання ДМФА як розчинника дозволило не тільки провести поліме-

Т а б л и ц я 4

Параметри ковалентності зв’язку М–О у комплексах  $\text{Er}(\text{III})$  з  $\beta$ -дикарбонільними лігандами

Комплекс	$\beta$	$b^{1/2}$	$\delta$	$P, 10^{-6}$
$\text{Er}(\text{mphpd})_3$	0.992	0.0632	0.800	0.79
$[\text{Er}(\text{mphpd})_3]_n$	0.991	0.0670	0.908	0.60
$\text{Er}(\text{alacac})_3$	0.994	0.0548	0.603	1.10
$[\text{Er}(\text{alacac})_3]_n$	0.9998	0.0077	0.020	0.90
$[\text{Er}(\text{dmphd})_3]_n$	0.9917	0.0644	0.830	0.85

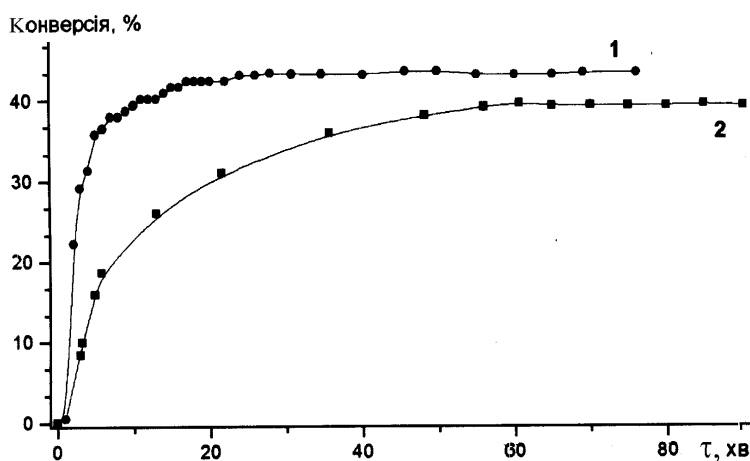


Рис. 2. Кінетичні криві полімеризації комплексів  $\text{Er}(\text{alacac})_3$  (1);  $\text{Er}(\text{mphpd})_3$  (2). Розчинник — ДМФА,  $C_{\text{компл}}=0.05$  моль/л.

ризацію комплексів ербію, але й досягти досить високих швидкостей полімеризації (рис. 2).

За даними кривої полімеризації, використовуючи формули, що наведені в [19], були розраховані кінетичні параметри полімеризації комплексів  $\text{Er}(\text{III})$  з  $\text{alacac}$  та  $\text{mphpd}$  (швидкість полімеризації  $V_p$  (моль/л·с), зредукована швидкість реакції  $V_{зр}$  ( $\text{с}^{-1}$ ), сумарна константа швидкості поліполімеризації  $K_{\Sigma}$  ( $\text{л}^{1/2}/(\text{моль}^{1/2}\cdot\text{с})$ ).

Комплекс	$V_p \cdot 10^4$	$V_{зр} \cdot 10^4$	$K_{\Sigma} \cdot 10^4$
$\text{Er}(\text{mphpd})_3$	0.46	1.52	25.7
$\text{Er}(\text{alacac})_3$	0.97	3.36	51.4

Швидкість полімеризації та вихід металополімерів залежить від природи  $\beta$ -дикарбонілу та змінюється в ряду  $\text{Er}(\text{alacac})_3 > \text{Er}(\text{mphpd})_3$ .

Усі синтезовані  $\beta$ -дикарбонільні комплекси  $\text{Er}(\text{III})$  та металополімери на їх основі були досліджені методом динамічного розсіяння світла в розчині хлороформу з метою визначення роз-

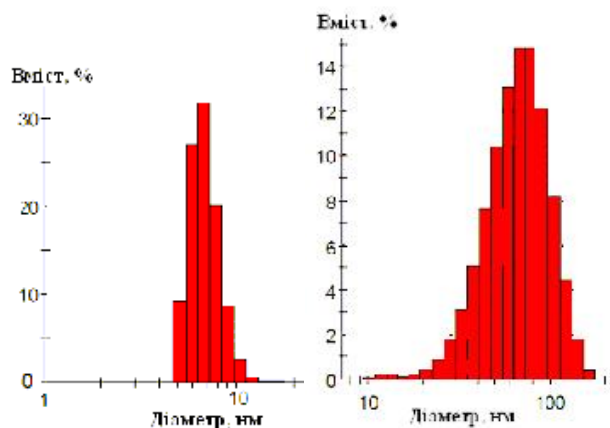


Рис. 3. Розподіл наночастинок  $\text{Er}(\text{mphpd})_3$  (а),  $\text{Er}(\text{alacas})_3$  (б) у розчині хлороформу.

Т а б л и ц я 5

Характеристика розміру наночастинок ( $d$ ) металополімерів на основі метакроїлацетофенону

Комплекс	$d$ , нм	Кількість, %
$\text{Er}(\text{mphpd})_3$	7	32.4
$[\text{Er}(\text{mphpd})_3]_n$	18	28.3
$\text{Er}(\text{alacas})_3$	65–70	16.2
$[\text{Er}(\text{alacas})_3]_n$	85	17.6
$[\text{Er}(\text{dmphd})_3]_n$	65	18.2

міру утворених часток та дисперсності системи (рис. 3, а, б, табл. 5). Як видно з рис. 3, в усіх системах переважають наночастки, причому розподіл часток за фракціями не дуже великий, але розмір частинок для мономерів менший (5–12 нм для  $\text{Er}(\text{mphpd})_3$  і 20–110 нм для  $\text{Er}(\text{alacas})_3$ ), ніж для полімерів (10–30 для  $[\text{Er}(\text{mphpd})_3]_n$ , 30–30 для  $[\text{Er}(\text{alacas})_3]_n$  і 20–110 нм для  $[\text{Er}(\text{dmphd})_3]_n$ ), що пов'язано з молекулярною масою комплексів та їх геометричною будовою.

Слід відзначити, що у сполук на основі метакроїлацетофенону розмір часток значно менший, ніж на основі алілацетоацетату, що обумовлено меншою розчинністю останніх у хлороформі. Усі досліджувані системи є монодисперсними, оскільки пе-

реважна більшість часток мають однаковий розмір, а отже, і однакові властивості.

З метою встановлення рівномірного розподілу металу в полімерній матриці проведено дослідження порошків комплексів та їх металополімерів методом електронної мікроскопії (рис. 4, а–в). Як видно з мікрофотографій, у мономерних та металополімерних сполуках спостерігається рівномірний розподіл металу в полімерній матриці, при цьому розмір часток становить ~50 нм. Для металополімерів з різними лігандами має місце певна подібність: їх структура досить впорядкована і можна прослідкувати послідовне з'єднання мономерних молекул у ланцюги, сітки або глобули. Так, металополімер  $\text{Er}(\text{III})$  з диметилгептендіоном має глобулярну будову (рис. 4, в), що і обумовлює його погану розчинність у більшості органічних розчинників. Утворення таких неупорядкованих структур обумовлено самочинною олігомеризацією ліганду. Для металополімерів  $\text{Er}(\text{III})$  з  $\text{mphpd}$  та  $\text{alacas}$  властиво утворення сітчатих структур (рис. 4, б) з однорідним хімічним складом. Корегування умов полімеризації відповідних металокомплексів (низькі концентрації, температура ~80 °С, розчинник ДМФА) дозволяє одержувати лінійні полімери.

**ВИСНОВКИ.** Синтезовано нові комплекси  $\text{Er}(\text{III})$  з  $\beta$ -дикарбонільними лігандами (метакроїлацетофеноном, диметилгептендіоном, алілацетоацетатом) та одержано металополімери на їх основі. З використанням фізико-хімічних методів аналізу встановлено склад та властивості одержаних сполук. Показано, що в синтезованих комплексах реалізується бідентатно-циклічна координація іона  $\text{Er}^{3+}$   $\beta$ -дикарбонільними лігандами. Проведені дослідження підтвердили, що при полімеризації будова координаційного по-

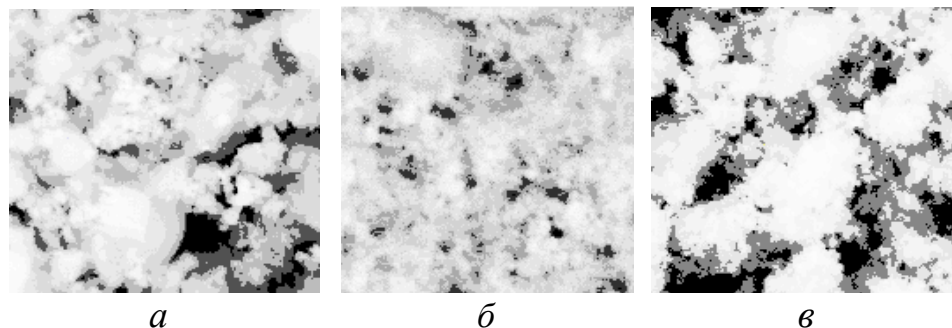


Рис. 4. SEM-мікрофотографії порошків  $\text{Er}(\text{alacas})_3$  (а),  $[\text{Er}(\text{alacas})_3]_n$  (б),  $[\text{Er}(\text{dmphd})_3]_n$  (в); масштабна мітка 500 нм.

лідру залишається незмінною. Встановлено, що в металополімерах реалізується рівномірний розподіл металу в полімерній матриці, а всі одержані сполуки є нанорозмірними.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовані нові координаційні сполуки Er(III) з ненасиченими β-дикарбонільними лігандами. Проведена радикальна полімеризація металокмплесків і дилатометричним методом изучена її кінетика. Установлені склад і строєння мономерних і полімерних сполуків з допомогою методів елементного аналізу, ІК- і електронної спектроскопії, термогравиметрії. Показано, що в мономерних кмплесках іон ербій (III) координує 3 молекули β-дикарбонільного ліганда, а координаційна сфера центрального атома доповнюється двома молекулами води. Рассчитаны параметри ковалентності зв'язи Er–O. Методом динамічного розсіяння світла в розчині хлороформа определено розподілення частин по радіусам і установлена нанорозмірність образуючихся металокмплесків і їх полімерів. Методом електронної мікроскопії установлено рівномірне розподілення металу в полімерній матриці.

**Ключевые слова:** кмплески, ербій, β-дикетони, аллілацетат, металополімери, наночастини.

**SUMMARY.** The new coordination compounds of Er(III) with unsaturated β-dicarbonyl ligands were synthesized. The radical polymerization of metal complexes was carried out and its kinetics was studied by dilatometric method. The composition and structure of monomeric and polymeric compounds were determined by the methods of elemental analysis, IR and electronic spectroscopy, thermogravimetry. It has been shown that in monomeric complexes ion erbium (III) coordinates 3 molecules of β-dicarbonyl ligands, and coordination sphere of the central atom is supplemented with two water molecules. The parameters of covalency of the Er–O were calculated. The method of dynamic light scattering in chloroform solution defined distribution of particle radius and the nanoscale of metal complexes and their polymers was defined. By electron microscopy the uniform distribution of the metal in the polymer matrix was determined.

**Keywords:** complexes, erbium, β-diketones, allil acetate, metallopolymers, nanoparticles.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Katkova M.A., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. // Russ. Chem. Rev. -2005. -74. -P. 1089—1109.

2. Eliseeva S., Bunzli J.-C.G. // Chem. Soc. Rev. -2010. -39. -P. 189—227.
3. Petrovas C., Daskas S.M., Lianidou E.S. // Clin. Biochem. -1999. -32, № 4. -P. 241—247.
4. Tsukube H., Shinoda S., Tamiaki H. // Coord. Chem. Rev. -2002. -226. -P. 227—234.
5. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против воздействия света -Л.: Химия, 1972.
6. Martin-Ramos P., Lavin V., Ramos Silva M. et al. // J. Mater. Chem. -2013. -№ 1. -P. 5701—5710.
7. Ramos P., Coya C., Alvarez A.L. et al. // J. Phys. Chem. -2013. -117. -P. 10020—10030.
8. Martin-Ramos P., Silva M.R., Coya C. et al. // J. Mater. Chem. -2013. -№ 1. -P. 2725—2734.
9. Полуэктов Н.С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
10. Bunzli J.-C., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. -2005. -34, № 12. -P. 1048—1077.
11. Bunzli J.-C., Eliseeva S. // J. Rare Earths. -2010. -28, № 6. -P. 824—842.
12. Русакова Н.В., Мешкова С.Б. // Журн. аналит. химии. -1990. -45, № 10. -С. 1914—1917.
13. Тополова З.М., Мешкова С.Б., Большой Д.В. и др. // Журн. неорган. химии. -2011. -42, № 1. -С. 99—108.
14. Kuz'mina N.P. Eliseeva S.V. // J. Inorg. Chem. -2009. -51, № 1. -P. 73—88.
15. Hubert-Pfalzgraf L.G., Miele-Pajot N., Papiernik R., Vaissermann J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1999. -P. 4127—4130.
16. Godlewska-Zylkewicz B., Zambrzycka E., Lesniewska B., Wilczewska A.Z. // Talanta. -2012. -89. -P. 352—359.
17. Савченко І.О., Бережницька О.С., Федоров Я.В. та ін. // Композит. матеріали. -2012. -№ 1. -С. 52—58.
18. Мищенко А.М., Бережницька О.С., Трунова О.К. // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 10. -С. 80—86.
19. Федоров Я.В., Бережницька О.С., Трунова О.К. Мельник О.В. // Там же. -2013. -79, № 3. -С. 25—32.
20. Шляпінтох В.Я. Фотохімічне превращение и стабилизация полимеров. -М.: Химия, 1979.
21. Рэнби Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фото-стабилизация полимеров / Пер. с англ. Б.Рэнби, Я.Рабек. -М.: Мир, 1978.
22. Костромина Н.А. Комплексоны редкоземельных элементов. - М.: Наука, 1980.
23. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Мищенко В.Т., Лаур Р.С. // Докл. АН СССР. -1972. -206, № 6. -С. 1345—1354.
24. Sinha S.P. // Spectrochim. Acta. -1966. -22. -P. 57—62.
25. Gorller-Walrand C., Binnemans K. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, vol. 25 / Ed. K.A.Gschneidner, Jr., L. Eyring. -Elsevier North-Holland, 1998. -P. 101—264.
26. Savchenko I., Bereznytska O., Smola S. et al. // Funct. materials. -2012. -19, № 4. -С. 551—557.