

Я.В.Федоров, О.С.Бережницька, О.К.Трунова, О.В.Мельник

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСУ ЕУ(III) З МЕТАКРОІЛАЦЕТОФЕНОНОМ ТА МЕТАЛОПОЛІМЕРУ НА ЙОГО ОСНОВІ

Синтезовано новий комплекс європію(III) з метакроїлацетофеноном (2-метил-5-феніл-пентен-1-діоном-3,5) та металополімер на його основі. З використанням фізико-хімічних методів аналізу встановлено склад, будову та симетрію найближчого координаційного оточення іона європію(III) як в мономері, так і в металополімері. На основі зміщень в електронних спектрах поглинання розраховано параметри ковалентності зв'язку метал–ліганд, які свідчать про значний внесок ковалентної складової в зв'язок Me–O. Досліджено кінетику радикальної полімеризації та визначено основні кінетичні параметри, зокрема швидкість $v_p = 2.72 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) та константу полімеризації $K_\Sigma = 77.7 \cdot 10^{-4}$ л^{1/2}/(моль^{1/2}·с). Показано, що одержані сполуки є однорідними та нанодисперсними, з рівномірним розподілом металу в полімерній матриці. Розрахована ефективність люмінесценції (0,031 та 0,038) для мономеру та металополімеру відповідно свідчить про можливість використання даних сполук як вихідних матеріалів в електролюмінісцентних пристроях.

ВСТУП. Актуальною проблемою на сьогоднішній день є синтез сполук із заданими властивостями. Значну увагу дослідників привертають до себе металополімерні сполуки, які знаходять широке застосування як функціональні матеріали з електропровідними і напівпровідними властивостями, каталізатори багатьох типів хімічних реакцій, люмінесцентні матеріали [1–6]. Інтерес до цих систем обумовлює розвиток досліджень з розробки нових методів синтезу металополімерів, по дослідженню їх будови та пошуку факторів, які впливають на фізико-хімічні характеристики матеріалів і дозволяють цілеспрямовано їх змінювати.

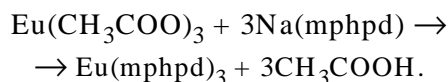
Як відомо, β-дикетонатні комплекси європію(III) проявляють люмінесценцію в видимій області спектра і є ефективними люмінофорами. Вони можуть бути використані в якості джерела білого світла, кольорових екранів телевізорів та мобільних телефонів [6–9]. На жаль, застосування низькомолекулярних комплексів для створення органічних електролюмінісцентних матеріалів дещо обмежено, що пов'язано з низькою інтенсивністю люмінесценції, яка, в свою чергу, обумовлена агрегацією чи кристалізацією плівки. У зв'язку з цим постає питання необхідності синтезу макромолекулярних металокомплексів, в яких усі функціональні групи були б зв'язані з іонами металу.

Метою роботи є синтез, полімеризація та

дослідження будови та властивостей мономерного та металополімерного комплексів європію(III) з 2-метил-5-фенілпентен-1-3,5-діоном (mphpd, метакроїлацетофенон) як потенціальних матеріалів в електролюмінісцентних пристроях.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез 2-метил-5-фенілпентен-1-3,5-діону було проведено відповідно до методики [10]. Вихід кінцевого продукту становив 72 %. Отримана за цією методикою натрієва сіль C₁₂H₁₁O₂Na ненасиченого β-дикетону — кристалічна речовина жовтого кольору з $t_{пл} = 216$ °C. Чистоту синтезованого β-дикетону встановлювали методом ЯМР ¹H (CDCl₃), δ (м.д.): 0.97–1.45 (мульти., шир., 2H, –C–CH₂–); 3.28 (синглет, 3H, CH₃); 3.55–3.62 (синглет, ушир. 1H, =CH–); 7.05–7.96 (мульти. шир., 5H, Ph).

Комплекс одержано за реакцією обміну між еквімолярними кількостями ацетату європію та натрієвою сіллю метакроїлацетофенону у водно-спиртовому розчині (рН 9–9.5) при незначному надлишку ліганду, за кімнатної температури:



Для синтезу комплексів використано ацетат європію(III) (ч.д.а.) та гідроксид натрію NaOH (х.ч.).

Одержані осадки комплексу відокремлювали від маточного розчину центрифугуванням, п'ятикратно промивали водою та висушували в вакуумному ексікаторі над безводним CaCl₂. От-

риманий комплекс жовтого кольору. Елементний аналіз на вміст металу проводили на приладі ICPE 9000 фірми Shimadzu. Результати елементного аналізу $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: знайдено $\text{Eu} — 20.18 \%$; розраховано $\text{Eu} — 20.29 \%$.

Полімеризацію мономеру $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ проводили при 80°C у розчині диметилформаміду при концентрації комплексу 0.05 моль/л та концентрації ініціатора 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрилу) 0.0005 моль/л у термостаті протягом 20 год. Одержаний металополімер висаджували з розчину пропанолом-2. Кінетику полімеризації досліджували дилатометричним методом, за цих самих умов, протягом 3 год. Схему полімеризації наведено на рис. 1.

Синтезовані комплекси досліджено методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, ЕСП, СДВ, тер-

мічним та хімічним аналізом, електронною мікроскопією, методом динамічного розсіяння світла.

З метою встановлення гідратного складу комплексів та особливостей їх поведінки при нагріванні було проведено ДТА. Термограми записували на дериватографі Q-1500 D системи Paulik–Paulik–Erdely в інтервалі температур $20—500^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагріву $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ у платиновому тиглі за присутності носія безводного Al_2O_3 . Спосіб координації металу з функціональними групами ліганду встановлювали за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри синтезованих сполук записували на приладі Spectrum BX II FT-IR фірми Perkin-Elmer в області $4000—400\text{ см}^{-1}$ у таблетках з КВг. Для встановлення симетрії отриманих сполук були зняті електронні спектри поглинання та спектри дифузного від-

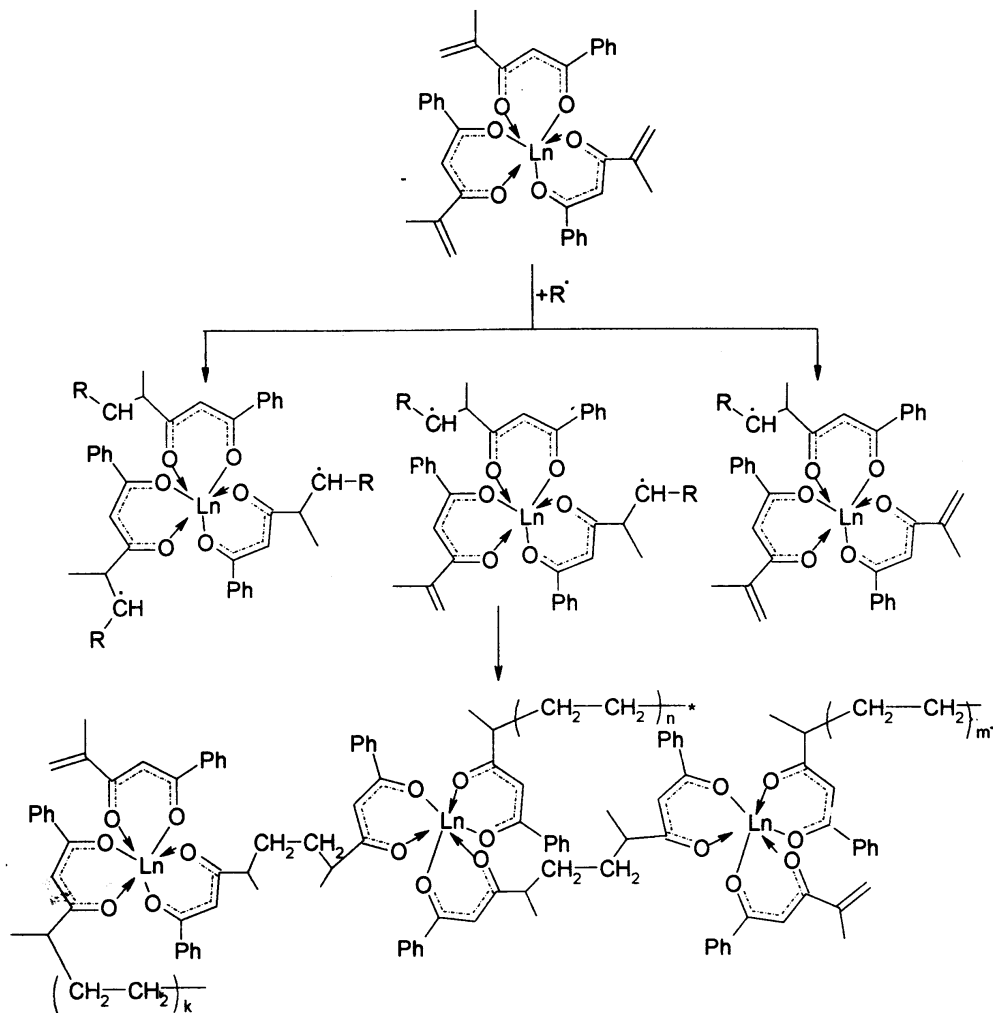


Рис. 1. Схема полімеризації мономеру $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$.

биття на спектрофотометрі UV-VIS-IR Shimadzu UV-3600 в області 300—700 нм. Розподіл частинок мономерних та полімерних комплексів гольмію за радіусами в розчині хлороформу визначали методом динамічного розсіювання світла при 25 °С на приладі Zeta Sizer Malvern.

Спектри збудження та люмінесценції твердих зразків та розчинів (10^{-3} М, CHCl_3) реєстрували на спектрофлуориметрі Fluorolog FL 3-22, Horiba Jobin Yvon (Xe-лампа 450 W) з використанням світлофільтра ОС 11. В якості приймача випромінювання для ІЧ-області використовували фотоопір InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems, Inc, США), що охолоджувався до температури рідкого азоту. Спектри були скореговані з урахуванням розподілу випромінювання ксенонової лампи і чутливості ФЕУ.

Мікрофотографії записані на просвічуючому електронному мікроскопі Hitachi H-800 (ТЕМ).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Для встановлення кінетичних параметрів полімеризації необхідно розрахувати конверсію полімеру. Розрахунок конверсії проводився гравіметричним методом. Фільтр з полімером зважували на аналітичних терезах з точністю до 0.0001 г. Обчислювали усадку, що припадає на 1 мм шкали катетометра, за відношенням виходу полімеру 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, і будували кінетичну криву полімеризації (рис. 2).

За даними кривої полімеризації були розраховані кінетичні параметри.

Швидкість полімеризації на початковій прямолінійній ділянці кінетичної кривої обчислювали відповідно до формули:

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{10U \cdot g_m}{M_m V} \cdot \frac{1}{t}, \quad (1)$$

де v_p — швидкість полімеризації на початковій прямолінійній ділянці кінетичної кривої; U — конверсія, % за час t ; g_m — наважка мономеру, г; M_m — молярна маса мономеру; V — об'єм дилатометра, мл; t — час полімеризації, с.

Розрахунок зредукованої швидкості реакції полімеризації проводився за формулою:

$$v_{зр} = v_p / [M], \quad (2)$$

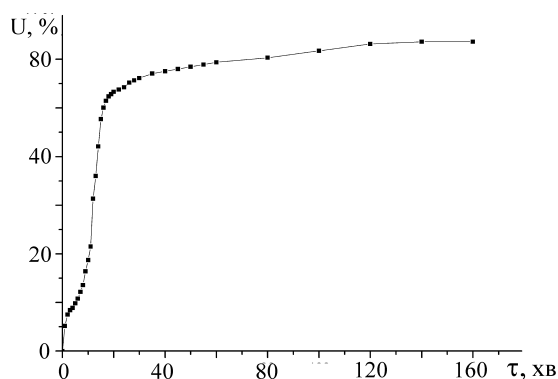


Рис. 2. Кінетична крива полімеризації комплексу $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$.

де $v_{зр}$ — зредукована швидкість реакції.

Сумарну константу швидкості полімеризації обчислювали за рівнянням:

$$K_{\Sigma} = \frac{v_p}{[M][I]^{1/2}}, \quad (3)$$

де K_{Σ} — сумарна константа швидкості полімеризації; $[M]$ — початкова концентрація мономеру; $[I]$ — початкова концентрація ініціатора.

Розраховані за формулами (1)—(3) кінетичні параметри полімеризації $v_p = 2.72 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), $v_{зр} = 5.43 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$, $K_{\Sigma} = 77.7 \cdot 10^{-4}$ л $^{1/2}$ /(моль $^{1/2}$ ·с) досить добре корелюють з літературними даними [11], проте константа швидкості дещо завищена. Оскільки в літературі відсутні дані щодо полімеризації комплексів лантанідів, одержані результати порівнювали з аналогічними комплексами 3d-металів. Ймовірно, зростання константи швидкості обумовлено високою стійкістю полімерних комплексів лантанідів порівняно з металополімерами 3d-металів.

З метою встановлення способу координації іона європію з функціональними групами метакроїлацетофенону були зняті ІЧ-спектри для мономерного і полімерного зразків. Смуги валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ і $\nu(\text{C}=\text{C})$ β -дикетонатів металів лежать у діапазоні 1500—1600 см $^{-1}$, оскільки є проміжними між валентними коливаннями одинарного та подвійного зв'язку (табл. 1). В ІЧ-спектрі мономерного комплексу присутні коливання зв'язків $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ та $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ при 1554 та 1594 см $^{-1}$, що характерно для бідентатно-координованих β -дикетонатних лігандів з делокалізованою системою π -зв'язків у хелатному кільці. Попри це, в спектрі $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ при

Т а б л и ц я 1

Віднесення частот в ІЧ-спектрах

Комплекс	$\nu(\text{M-O}) + \delta_{\text{хел. кільця}}$	$\nu_{\text{ас}}(\text{C-C})$	$\nu_{\text{с}}(\text{C-O})$	$\nu_{\text{с}}(\text{C=C})$
$\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	410, 420, 473, 518	1554	1594 _{плл}	1670
$[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$	410, 415, 480, 532	1560	1600 _{плл}	1660 _{плл}

1660 cm^{-1} присутня смуга валентного коливання подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$, що свідчить про ненасиченість мономеру. В ІЧ-спектрах металополімеру $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$, у порівнянні з мономерним комплексом, спостерігається одна розщеплена смуга з максимумами при 1565 та 1580 cm^{-1} , крім цього, значно зменшується їх інтенсивність, особливо інтенсивність коливання подвійного зв'язку при 1665 cm^{-1} , яка спостерігається у вигляді плеча. Такий результат може бути свідченням утворення полімерного комплексу, а незначне довгохвильове зміщення смуг дозволяє припустити ослаблення зв'язку метал-ліганд у полімері порівняно з мономерним комплексом.

З метою встановлення гідратного складу комплексу записували термогравірами. Для комплексу $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ дегідратація відбувалась при температурі 140 $^{\circ}\text{C}$ і супроводжувалась незначним ендоефектом та втратою маси 4.55 % ($\Delta m_{\text{теор}}=4.8\%$), що відповідає відщепленню двох координованих молекул води. Незначний ендоефект при температурі 200 $^{\circ}\text{C}$ обумовлений плавлінням комплексу (втрата маси при цьому становить 2.3 %). Подальше зростання температури супроводжувалося невеликим екзоефектом (225 $^{\circ}\text{C}$) та незначною втратою маси, що, ймовірно, відповідає полімеризації комплексу. Значний екзоефект та втрата маси 27 % ($\Delta m_{\text{теор}}=24.8\%$)

Т а б л и ц я 2

Енергії переходів в електронних спектрах комплексу $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та металополімеру на його основі

Комплекс	${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$	Δ_1^*	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	Δ_2^*	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	Δ_3^*	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	Δ_4^*
$\text{Eu}^{3+}_{\text{аqua}}$	31450	—	25250	—	21500	—	18700	—
$\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31420	30	25180	70	21280	220	18550	150
$[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$	31400	50	25160	90	21260	240	18600	100

* Зсув максимуму порівняно з аква-іоном, cm^{-1} .

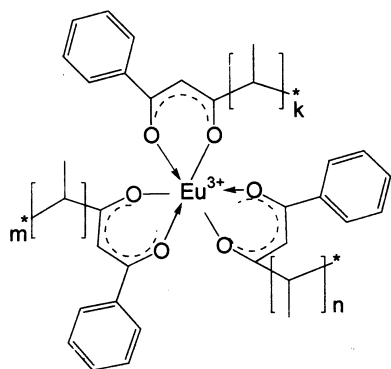
відповідає відщепленню однієї молекули ліганду [12]. При подальшому нагріванні спостерігався ряд екзоефектів (377, 442 $^{\circ}\text{C}$) і відбувався повний розклад комплексу, при цьому $\Delta m=18\%$. Загальна втрата маси в досліджуваному інтервалі температур складала 70 %. Таким чином, результати термічного аналізу показали, що до складу внутрішньої координаційної сфери входять 2 молекули води, а утворений комплекс відповідає формулі $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Термограма металополімеру в цілому аналогічна до термограми мономерного комплексу. Значний ендоефект при 152 $^{\circ}\text{C}$, ймовірно, свідчить про відщеплення координаційної води. Подальше нагрівання супроводжується доволі значним екзоефектом при 371 $^{\circ}\text{C}$ та суттєвою втратою маси ($\Delta m \approx 30\%$), що може бути пов'язано з відщепленням як молекули ліганду, так і однієї елементарної ланки металополімеру. Істотний ендоефект при 430 $^{\circ}\text{C}$ може бути пов'язаний з перегрупуваннями в полімерній структурі. Подальше нагрівання супроводжується екзоефектами при 480 та 490 $^{\circ}\text{C}$ практично без зміни маси зразка, що вказує на стійкість полімеру при високих температурах і відсутність руйнування полімерної структури.

В електронних спектрах поглинання комплексу Європію з β -дикетоном є набір смуг поглинання з 7F_0 основного стану (табл. 2). Зміщення основних смуг у довгохвильову область, порівняно зі спектрами аква-іона Eu^{3+} , та незначне збільшення їх інтенсивності свідчать про комплексоутворення. В порівнянні з положенням смуг поглинання в спектрі аква-іона, в спектрах як мономерного комплексу, так і металополімеру відбувається зсув "надчутливих" переходів (7F_0

$\rightarrow {}^5D_2, {}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$) в область низьких частот, що може бути доказом утворення сполук з більшим координаційним числом, ніж у неорганічної солі європію [13]. Положення максимумів $f-f$ -переходів для $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Eu}(\text{mp-hpd})_3]_n$ залишається майже незмінним, що свідчить про близьке координаційне оточення центрального іона як в мономерному, так і в полімерному комплексі. При цьому полімеризація не приводить до суттєвої зміни геометрії координаційного поліедру, а в металополімері відбувається лише незначне ослаблення зв'язку метал–кисень.

Орієнтована будова металополімеру:



Як відомо, зміщення переходів в електронних спектрах дозволяє розрахувати параметри ковалентності зв'язку, а саме нефелоксетичний параметр (β), параметр ковалентності ($b^{1/2}$) та параметр Sinha (δ) (табл. 3). Вказані параметри розраховували за наступними формулами:

$$\beta = \frac{v_{\text{компл}}}{v_{\text{аква}}}; \quad (4)$$

$$b^{1/2} = \sqrt{(1-\beta)/2}; \quad (5)$$

$$\delta = \frac{1-\beta}{\beta} \cdot 100\%. \quad (6)$$

Аналіз розрахованих параметрів свідчить про значний вклад ковалентної складової в зв'язок метал–кисень, причому від мономерного до металополімерного комплексу ковалентність зв'язку зростає. Такий результат підтверджує зроблене раніше припущення про ослаблення зв'язку металу з лігандом для металополімеру порівняно з мономерним комплексом.

Підсилення донорної здатності β -дикетонатного ліганду і, відповідно, підсилення зв'язку метал–кисень знижує ефективність переносу енергії збудження з ліганду на метал, і, як наслідок, зни-

Т а б л и ц я 3

Параметри ковалентності для $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$

Комплекс	β	$b^{1/2}$	δ
$\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.9897	0.0717	1.04
$[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$	0.9888	0.0748	1.13

жує інтенсивність люмінесценції [13]. Тому ослаблення зв'язку європію з лігандом порівняно з акваіоном та полімерного комплексу у порівнянні з мономерним дає можливість припустити, що в одержаних сполуках ефективність люмінесценції буде зростати від мономеру до полімеру.

Сpektри збудження та люмінесценції мономерного і полімерного комплексів записували у твердому стані та в розчині хлороформу. Сpektри люмінесценції обох сполук аналогічні, що свідчить про подібну будову координаційних поліедрів. Для обох комплексів спостерігається інтенсивна червона люмінесценція, в спектрах якої найбільшу інтенсивність мають смуги з максимумом в області 612–616 нм, що відповідають електро-дипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Крім того, смуги значно меншої інтенсивності відповідають ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (577–578 нм) переходу, магнітно-дипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (589–593 нм) та електро-дипольним переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (648–653 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (691–700 нм) (рис. 3). За результатами спектрального дослідження розраховано квантові виходи люмінесценції розчинів мономеру та металополімеру, які становлять 0.031 та 0.038 відповідно.

Найближче оточення слабо впливає на положення рівнів $4f^n$ -електронної конфігурації іонів лантанідів, однак під дією кристалічного поля ліганду ці рівні розщеплюються. На основі аналізу величин розщеплення можна визначити симетрію оточення центра люмінесценції. Тип симетрії якісно оцінюється без визначення параметрів кристалічного поля за експериментальними даними щодо величин штарківського розщеплення [14, 15]. У спектрах люмінесценції при 77 К (рис. 4) спостерігається невелика кількість ліній для переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (2 компоненти), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (2 компоненти), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (3 компоненти), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (3 компоненти). Співставлення експериментальних результатів з літературними

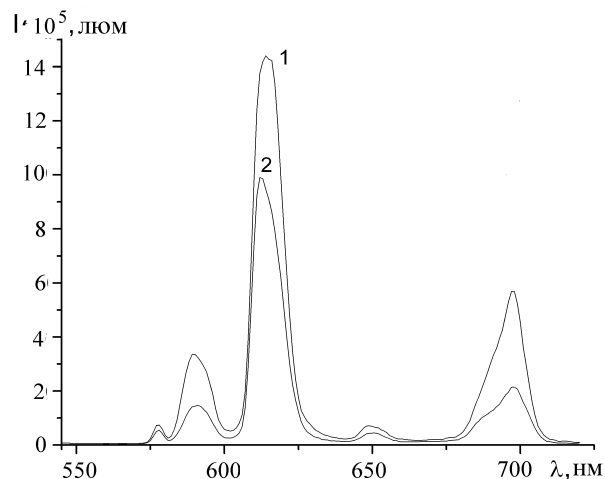


Рис. 3. Спектр люмінесценції комплексів: 1 — $\text{Eu}(\text{mphrd})_3$; 2 — $[\text{Eu}(\text{mphrd})_3]_n$ у розчині хлороформу CHCl_3 . $T = 298 \text{ K}$, $\lambda = 362 \text{ nm}$.

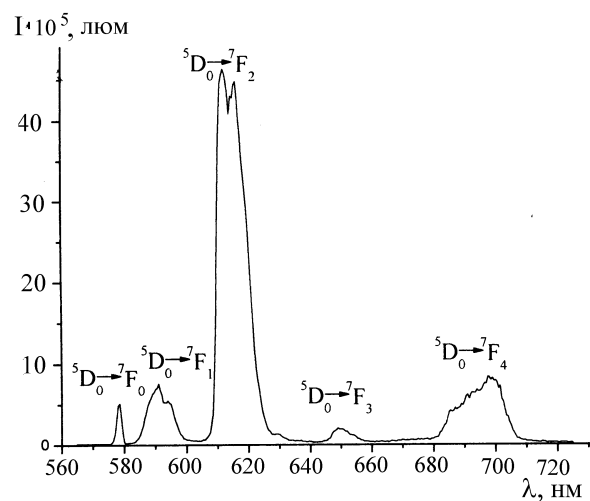


Рис. 4. Спектр люмінесценції металополімеру $[\text{Eu}(\text{mphrd})_3]_n$ у розчині хлороформу CHCl_3 . $T = 77 \text{ K}$, $\lambda = 362 \text{ nm}$.

[16, 17] дозволяє припустити тригональне оточення центрів симетрії люмінесценції C_{3v} , тобто координаційний поліедр є тригональною двохшпоровою призмою.

Зважаючи на те, що метою дослідження є синтез нових матеріалів, які можуть бути використані в якості органічних шарів в електролюмінесцентних пристроях, необхідною умовою є одержання однорідних плівок на їх основі. У зв'язку з цим методом електронної мікроскопії було проаналізовано плівку та порошкоподіб-

ний зразок $[\text{Eu}(\text{mphrd})_3]_n$. Як свідчить аналіз мікрофотографій (рис. 5, *a-b*), одержана система є нанодисперсною з рівномірним розподілом частинок дисперсної фази у дисперсійному середовищі, що підтверджує однорідність хімічного складу металополімеру. Наведена на рис. 5, *z* електроннограма свідчить про відсутність дальнього порядку, тобто підтверджує рентгеноаморфність полімерного комплексу.

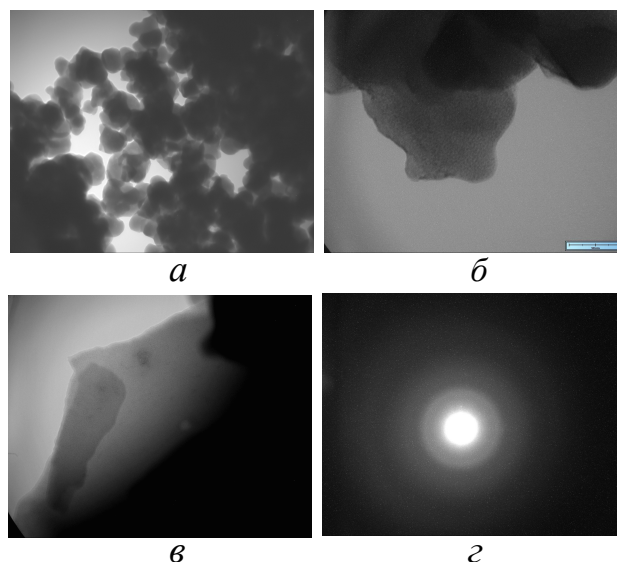


Рис. 5. ТЕМ-мікрофотографії порошку (*a,b*), плівки (*c*) та електроннограма (*z*) $[\text{Eu}(\text{mphrd})_3]_n$. $U = 150 \text{ kV}$, масштабна мітка – 50 nm (*b*).

З метою встановлення розмірності мономерної та полімерної систем комплекси було досліджено методом динамічного розсіювання світла у розчині хлороформу. Як видно з діаграм розподілу (рис. 6, *a,b*), у розчині хлороформу розмір часток мономеру і полімеру практично не відрізняється, що свідчить про відсутність сольватації молекул розчинника до мономеру. На перший погляд розмірність полімерних систем повинна бути вищою, ніж відповідних мономерних. Проте, як відомо, в полімерних молекулах мономерні ланки з'єднані в довгі ланцюги, що обумовлює досить жорстку структуру, а відповідно, і низьку ентропію. Саме з цієї причини полімерні системи схильні до саморганізації. Тому залежно від форми молекули вони будуть мати різний розмір: якщо полімер скручений у клубок, його розмірність становить $\sim 100 \text{ nm}$, якщо

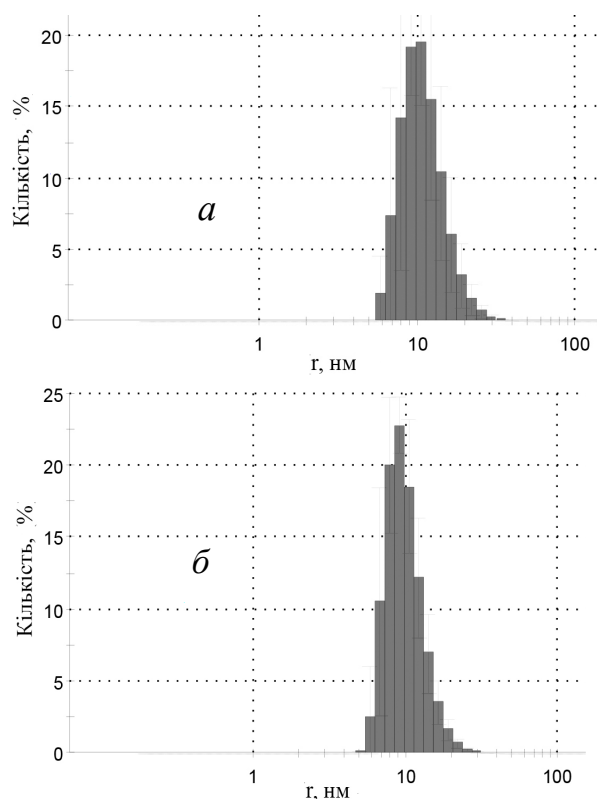


Рис. 6. Діаграми розподілу частинок у системах $\text{Eu}(\text{mphrd})_3$ (а) і $[\text{Eu}(\text{mphrd})_3]_n$ (б) у розчині хлороформу.

ж звертається в глобулу — ~ 10 нм. У зв'язку з вищесказаним можемо припустити, що металополімер $[\text{Eu}(\text{mphrd})_3]_n$ має глобулярну структуру.

ВИСНОВКИ. Синтезовано новий β -дикетонатний комплекс європію(III) та одержано металополімер на його основі. З використанням фізико-хімічних методів аналізу встановлено склад, симетрію, будову координаційного поліедру та властивості мономерного та полімерного комплексів. Проведені дослідження показали, що при полімеризації будова координаційного поліедру залишається незмінною. Розрахований нефлоксетичний ефект, параметр ковалентності, свідчить про суттєвий вклад ковалентної складової в зв'язок центрального атома з функціональними групами ліганду. Дослідження фотолюмінесценції комплексів та розраховані квантові виходи свідчать про можливість застосування даних сполук як потенціальних об'єктів в електролюмінесцентних пристроях. Результати електронної мікроскопії підтверджують однорідність металополімеру, а електронограма свідчить про його рент-

геноаморфність. Дослідження дисперсності вивчених сполук показує утворення монодисперсних систем розміру близько 10 нм, з рівномірним розподілом дисперсної фази у дисперсійному середовищі.

Автори висловлюють подяку співробітникам Фізико-хімічного інституту ім. А.В.Богатського НАН України Н.В.Русаківій та С.С.Смолі за реєстрацію та обрахунок спектрів люмінесценції, а також ТОВ "Наномедтех" за надану можливість використання приладів.

РЕЗЮМЕ. Синтезирован новый комплекс европия(III) с метакроилацетофеноном (2-метил-5-фенилпентен-1-дионом-3,5) и металлополимер на его основе. С использованием физико-химических методов анализа установлены состав, строение и симметрия ближайшего координационного окружения иона европия(III) как в мономере, так и в металлополимере. С учетом смещений в электронных спектрах поглощения рассчитаны параметры ковалентности связи металл-лиганд, которые свидетельствуют о значительной ковалентной составляющей в связи $\text{Me}-\text{O}$. Исследована кинетика радикальной полимеризации и определены основные кинетические параметры, в частности скорость $V_p=2.72 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) и константа скорости полимеризации $K_\Sigma=77.7 \cdot 10^{-4}$ л^{1/2}/(моль^{1/2}·с). Показано, что полученные соединения являются нанодисперсными, с равномерным распределением металла в полимерной матрице. Достаточно высокая эффективность люминесценции (квантовый выход составил 0.031 и 0.038 для мономера и полимера соответственно) свидетельствует о возможности использования данных соединений в качестве исходных материалов в электролюминесцентных приборах.

SUMMARY. The new complex of europium(III) with methacroylaceto phenone (2-methyl-5-phenyl-penten-1-dione-3,5) and metal polymers based on it were synthesized. Composition and structure as well as symmetry of nearest coordination environment of europium(III) ion for monomers and in metal polymers were investigated by physical and chemical methods of analysis. The covalence parameters of the metal-ligand were calculated basing on electronic absorption spectra shifts. This parameters indicating a significant contribution of covalent component in the relationship $\text{Me}-\text{O}$. The kinetics of radical polymerization and the main kinetic parameters were studied, particular rate $V_p=2.72 \cdot 10^{-5}$ mole/(l·s) and constant of polymerization $K_\Sigma=77.7 \cdot 10^{-4}$ l^{1/2}/(mole^{1/2}·s). The obtained compounds are nanosystems, with a uniform distribution of the metal in the polymer matrix has been shown. The luminescence spectra of the monomer and metal-polymer complexes were

recorded and then analyzed. The luminescence efficiency calculated 0.031 for monomer and 0.038 for metapolymer, indicates the possibility of usage these compounds as a materials in electroluminescence devices.

ЛІТЕРАТУРА

1. Li X., Wu Y., Gu D., Gan F. // *Dyes and Pigments*. -2010. -**86**, № 2. -P. 182—189.
2. Hasegawa Y., Kawai H., Nakamura K. et al. // *J. Alloys Compd.* -2006. -**408—412**. -С. 669—674.
3. Kiriko Masachika, Jun-Sang Cho, Masayoshi Higuchi, Kimihisa Yamamoto // *Chem. Mater.* -2004. -**16**, № 26. -P. 5706—5712.
4. Naiying Du, Qunbo Mei, Mangeng Lu // *Synth. Met.* -2005. -**149**, № 2—3. -P. 193—197.
5. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Klapshina L.G. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* -2009. -**79**, № 9. -P. 1802—1810.
6. Wang Z., Samuel I. D.W. // *J. Lumin.* -2005. -**111**, № 3. -P. 199—203.
7. Guedes M.A., Paolini T.B., Felinto M.C.F.C. et al. // *Ibid.* -2011. -**131**, № 1. -P. 99—103.
8. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // *Успехи химии*. -2005. -**74**, № 12. -С. 1193—1215.
9. Crislene R.S., Morais C.G., Gameiro P.A. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* -2007. -**87**, № 2. -P. 887—891.
10. Уфлянд И.Е., Ильченко И.А., Стариков А.Г. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* -1990. -С. 451—453.
11. Zub V.Ya., Berezhnitskaya A.S., Savchenko I.A. et al. // *Russ. J. Coordinat. Chem.* -2004. -**30**, № 10. -С. 709—712.
12. Мовчан Т.И., Соловьева Т.И., Петрова Л.А. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* -1994. -№ 1. -С. 43—47.
13. Давиденко Н.К., Яцимирский К.Б. // *Теорет. и эксперимент. химия*. -1970. -**6**, № 5. -С. 620—628.
14. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. *Спектры люминесценции европия*. -М.: Наука, 1974.
15. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др. *Химия комплексных соединений редкоземельных элементов*. -Киев: Наук. думка, 1966.
16. Петроченков Н.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // *Координац. химия*. -2002. -**28**, № 1. -С. 67—73.
17. Vicentini G., Zinner L.B., Zukerman-Schopector J., Zinner K. // *Coord. Chem. Rev.* -2000. -**196**, № 1. -P. 353—382.

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

Надійшла 10.12.2012