

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО

ІВАХА НАДІЯ БОРИСІВНА



УДК 541.49:546.(74+562+657+666+668):[547.442]:-386

**СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ МОНО- ТА ПОЛІМЕРНИХ
 β -ДИКАРБОНІЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu(II), Ni(II), Nd(III), Er(III), Yb(III).**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України

Науковий керівник: доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник
Трунова Олена Костянтинівна,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
завідувач відділу гетерофазного синтезу неорганічних сполук
та матеріалів

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
Амірханов Володимир Михайлович,
Київський національний університет ім. Т.Г. Шевченка МОН України,
професор кафедри неорганічної хімії

доктор хімічних наук, професор,
Марцинко Олена Едуардівна,
Одеський Національний університет ім. І.І. Мечникова МОН України,
професор кафедри загальної хімії та полімерів

Захист відбудеться «18» жовтня 2018 р. о 10⁰⁰ годині на сесії спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ-142, просп. Палладіна, 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ-142, просп. Палладіна, 32/34.

Автореферат розісланий «13» вересня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат хімічних наук



Г.Г. Яремчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Стрімкий розвиток сучасної хімії зумовлює підвищений інтерес до вивчення комплексних сполук лантанідів, викликаний унікальністю їх спектроскопічних, зокрема люмінесцентних, властивостей. Слід зазначити, що $4f$ -люмінесценція комплексів з органічними лігандами, насамперед з насиченими β -дикетонами, вивчена, перш за все, для іонів, які випромінюють у видимій області спектру - Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} . Координаційні сполуки Nd(III) , Er(III) та Yb(III) , що випромінюють в ближньому ІЧ-діапазоні, викликають не менший інтерес. Це обумовлено можливістю їх застосування як прекурсорів для світлоперетворюючих молекулярних та лазерних пристроїв, оптоволоконних підсилювачів, сенсорів, захисту грошових знаків та цінних паперів, приладах нічного бачення, біомедичному аналізі. У зв'язку з цим важливим завданням є пошук нових гомо- та гетероядерних лантанідвмісних комплексів, які матимуть високі люмінесцентні характеристики в ІЧ-спектральному діапазоні. При цьому, координаційні сполуки Ln(III) повинні мати високу хімічну, термічну стійкість та плівкоутворюючі властивості. Низькомолекулярні комплекси не відповідають перерахованим характеристикам. Натомість металовмісні полімери дозволяють об'єднати люмінесцентні властивості металів з технологічністю (пластичність і оптична прозорість) і дешевизною полімерів.

На даний час ІЧ-люмінесценція іонів Ln(III) найбільш вивчена для комплексів з ациклічними насиченими β -дикетонами, виявлені кореляції їх люмінесцентних характеристик з такими параметрами лігандів, як природа та величини поляризуємості замісників в радикалі, констант кислотної дисоціації, тощо. Досить ґрунтовно досліджені полімерні композиції на основі іонів лантанідів, отримані диспергуванням солей або β -дикетонатів лантанідів в полімерну матрицю (полівінілкарбазолу, полістиролу або поліметилметакрилату та ін.). Проте дані щодо дослідження β -дикарбонільних комплексів лантанідів, які містять ненасичені замісники, дуже обмежені, хоча перспективність таких сполук є цілком очевидною – вони можуть виступати мономерами в реакціях полімеризації.

Практично відсутні дані стосовно металополімерних сполук лантанідів, одержаних полімеризацією чи кополімеризацією металохелатів. Невисока дентантність лігандів та висока координаційна ємність лантанідів дозволяє створювати на їх основі багатокomпонентні системи, що відкриває можливість цілеспрямованого керування характеристиками одержаних сполук. Також важливими аспектами дослідження є встановлення взаємозв'язку між складом, будовою комплексів, природою лігандів та спектрально-люмінесцентними властивостями синтезованих сполук.

Тому синтез і дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей координаційних β -дикарбонільних сполук лантанідів з кратними зв'язками, отримання на їх основі нових полімерів (макромолекулярних металохелатів) є актуальним завданням хімічної науки як з фундаментальної, так і з практичної точки зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України відповідно до плану науково-дослідних робіт: «Направлений стимульований синтез (хімічний, механохімічний, темплатний та ін.) нових координаційних сполук (дикетонати та їх N-похідні, формиати та пропіонати, комплексонати та алкілтіокарбомінати 3-*d* та 4-*d* металів) та неорганічних матеріалів» державний (282Е) (№ Держ. реєстрації 0108U000591, 2008-2011 рр.), «Гетерофазний синтез (CVD-, темплатний) нових лігандів і координаційних сполук Ge, Mo, Gd, Yb-прекурсорів функціональних матеріалів» державний (296Е) (№ Держ. реєстрації 0112U002294, 2012-2014 рр.), «Нові типи нанокompatитних систем поліфункціональної дії на основі лантанідвмісних інфрачервоних випромінювачів», Розділ 2 «Відпрацювання технологічних аспектів одержання створених інфрачервоних випромінювачів» в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010-2014 роки», (№ Держ. реєстрації 0110U004670, 2010-2014 рр.); «Синтез, дослідження та властивості металополімерних комплексів *d*- та *f* – металів» (Ф54./165-2013) в рамках спільного проекту Державного фонду фундаментальних досліджень «ДФФД – БРФФД –2013» (№ Держ. реєстрації 0113U005367, 2013-2014 рр.), «Створення нових гетерополіядерних та різнолігандних комплексів 3*d*- та 4*f*-металів з фосфор та тівмісними комплексонами, β -дикетонами для отримання композитних та гібридних матеріалів з біохімічними, електропровідними, люмінесцентними властивостями», державний (304Е), (№ Держ. реєстрації 0115U002223, 2015-2018рр.).

Мета і задачі дослідження. *Мета роботи* полягала у синтезі, дослідженні будови і спектрально-люмінесцентних властивостей β -дикарбонільних моно-, змішанолігандних та гетерометалічних комплексів 3*d*- та 4*f*-металів, металополімерів та кополімерів на їх основі як прекурсорів функціональних наноматеріалів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- синтезувати комплекси 3*d*-металів (*Cu(II)*, *Ni(II)*, *Zn(II)*) та лантанідів (*Nd(III)*, *Er(III)*, *Yb(III)*) на основі β -дикарбонільних лігандів;
- синтезувати змішанолігандні комплекси лантанідів з фенатроліном;
- синтезувати гетерометалічні 3*d*-4*f*-комплекси;
- дослідити склад та будову всіх синтезованих комплексів 3*d*-металів та лантанідів з ненасиченими β -дикарбонільними лігандами;
- одержати металополімери та кополімери на основі мономерних комплексів;
- дослідити склад, будову та властивості макромолекулярних металохелатів;
- дослідити спектрально-люмінесцентні властивості всіх синтезованих комплексів;

– на основі критичного аналізу одержаних результатів вибрати металовмісні полімери, перспективні для застосування в якості прекурсорів люмінесцентних наноматеріалів.

Об'єкти дослідження – координаційні сполуки нікелю (II), купруму (II), неодиму(III), ербію(III), ітербію(III) з β -дикарбонілами, які містять ненасичені α -замісники, змішанолігандні, гетерометалічні, полімерні та кополімерні комплекси на їх основі.

Предмет дослідження – синтез, будова та властивості комплексів та металополімерів нікелю (II), купруму (II), неодиму(III), ербію(III), ітербію(III) з ненасиченими β -дикарбонільними сполуками

Методи дослідження: Для встановлення хімічного і гідратного складу синтезованих сполук використано елементний та диференціально-термічний аналізи. Визначення складу і будови комплексів проведено за допомогою методів ІЧ- ЕПР-спектроскопії, електронної спектроскопії поглинання та спектроскопії дифузного відбиття. Фотофізичні властивості досліджено за допомогою люмінесцентного аналізу. Методами динамічного розсіювання світла, ТЕМ- та SEM-електронної мікроскопії досліджено нанорозмірність та однорідність хімічного складу синтезованих сполук.

Наукова новизна одержаних результатів. Синтезовано та виділено в твердому стані 62 координаційні сполуки $3d$ - та $4f$ -металів з ненасиченими β -дикарбонільними лігандами – 2-метил-5-феніл-пентен-1-діоном-3,5 (метакроїлацетофеноном, mphpd), аліл-3-оксобутаноатом (алілацетоацетатом, alacas), з них 54 одержано вперше. Досліджено змішанолігандні (ЗЛК) та гетерометалічні (ГМК) комплекси Ni(II), Cu(II), Nd(III), Er(III) та Yb(III) складу $M(Ln)L_n \cdot nH_2O // LnL_3 \cdot Phen, // MLnL_5 \cdot nH_2O, L = mphpd, alacas, M = Cu(II), Ni(II), Ln(III) = Nd, Er, Yb$. Показано, що β -дикарбонільні ліганди координовані до центрального атома бідентатно-циклічно незалежно від природи ліганду та металу. На основі всіх синтезованих мономерних комплексів одержано металополімери складу: $[M(Ln)L_3]_n, [LnL_3 \cdot Phen]_n, [LnL_3]_n \cdot [Styrene]_m, [LnL_3]_n \cdot [MMA]_m, [LnL_3]_n \cdot [VK]_m, [LnL_3 \cdot Phen]_n \cdot [MMA]_m, [MLnL_5 \cdot nH_2O]_n, [ML_2]_n [LnL_3]_m$. Показано, що при полімеризації координаційне оточення іону металу не змінюється.

Встановлено координаційне число та будову координаційного поліедру синтезованих комплексів. Показано, що комплекси $Ln(mphpd)_3 \cdot nH_2O / Phen$ мають вищу симетрію (c_{4v}) у порівнянні з $Ln(alacas)_3 \cdot 2H_2O$ (c_4). При полімеризації будова координаційного вузла залишається незмінною. Вперше одержано металополімери на основі комплексів Nd(III), Er(III), Yb(III) з метакроїлацетофеноном та алілацетоацетатом та досліджено кінетику їх радикальної полімеризації. Методом електронної мікроскопії встановлено, що синтезовані металополімери мають однорідну будову, а саме рівномірний розподіл іону металу в усій полімерній матриці.

Вперше досліджено спектрально-люмінесцентні властивості всіх одержаних металокомплексів, полімерів та кополімерів на їх основі. Встановлено, що сполуки проявляють ефективну $4f$ -люмінесценцію. Показано, що полімерним металохелатам властива значно вища відносна інтегральна

інтенсивність люмінесценції ($I_{\text{люм.}}$). Встановлено основні закономірності зміни люмінесцентних властивостей залежно від природи ліганду, електронної будови центрального атома, наявності гетероатома для гетерометалічних комплексів, впливу донорного ліганду для ЗЛК та стеричної будови промислового мономеру, який використовується при кополімеризації.

Практичне значення одержаних результатів. Вдосконалено методику синтезу координаційних сполук на основі alacas , що дозволило виділити трикомплекси лантанідів в твердому стані. Метод радикальної полімеризації дозволив одержати однорідні за хімічним складом металополімери. На метод синтезу металополімерів лантанідів отримано патент України на корисну модель №100305 від 27.07.2015р.

Розроблено методику синтезу гетерометалічних комплексів складу $\text{MLnL}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}=\text{mphpd}$, alacas ; $\text{M}=\text{Cu(II)}$, Ni(II) , Zn(II) ; $\text{Ln} = \text{Nd(III)}$, Yb(III)) та одержано гетерополімери на їх основі.

Встановлено основні фактори впливу на люмінесцентні властивості сполук, що дозволяє цілеспрямовано змінювати склад комплексів, тобто одержувати сполуки заданого складу з заданими властивостями. Одержані сполуки здатні утворювати тонкі рівномірні плівки, що дозволяє запропонувати їх як ефективні прекурсори люмінесцентних матеріалів.

Особистий внесок здобувача. Основний об'єм експериментальної роботи (синтез комплексів, спектральні дослідження, полімеризація) і обробка результатів експерименту виконані здобувачем особисто. Постановка теми, основної ідеї та задач дослідження, інтерпретація і аналіз одержаних результатів роботи проведено разом з науковим керівником д.х.н., ст.н.с. Труною О.К. та к.х.н. Бережницькою О.С. Методика проведення процесів полімеризації та кополімеризації і їх результати обговорено з д.х.н. Савченко І.О. (Київський національний університет ім. Т.Г. Шевченка). Спектри люмінесценції були записані та обговорені з д.х.н. Русаковою Н.В. та к.х.н. Смолою С.С. (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України).

Апробація роботи. Матеріали дисертації були представлені та обговорені на вітчизняних та міжнародних конференціях: міжнародної науково-практичної конференції «Современные направления теоретических и прикладных исследований» (15-28.03.2011г., Одеса, Україна), XVIII та XIX Українських конференціях з неорганічної хімії (27.06. – 1.07.2011р., Харків, Україна, 7-11.09.2014р., Одеса, Україна), I та II International conference «Applied physico-inorganic chemistry» (2-7.10.2011, Sevastopol, Ukraine; 23-26.09.2013, Sevastopol, Ukraine), VII International Chemistry Conference «Kyiv-Toulouse» (2-7.06.2013, Kyiv, Ukraine), The international summer school nanotechnology: From fundamental research to innovations and international research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Nano-2013) (25.08.-1.09.2013, Bukovel, Ukraine), International Research practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO – 2016, NANO 2017) (26 – 29.08.2016, Lviv, Ukraine; 23-26.08.2017, Chernivtsi, Ukraine), Наукових конференціях молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (17 – 18.11.2015 р., Київ, Україна; 17 – 18.11.2016 р.; Київ, Україна, 16 – 17.11.2017, Київ, Україна), XIX Науковій

молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (26 – 28.04.2017р. Одеса, Україна), Scientific and Professional conference «Advances in the Natural Sciences and Engineering – 2017» (25.06.2017, Budapesht, Hungary), 11–th International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (ICEROM–11) (21 – 25.05.2018, Ivano-Frankivsk, Ukraine).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 10 статей, з них 8 у фахових наукових журналах (4 англomовні, 2 з яких у міжнародній наукометричній базі Scopus), 12 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях, отримано 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 основних розділів, висновків, списку використаних джерел (247 найменувань) та додатків. Матеріали дисертації викладені на 162 сторінках, включають 26 таблиць і 70 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано її мету, визначено основні завдання дослідження, вибір об'єктів дослідження, викладено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

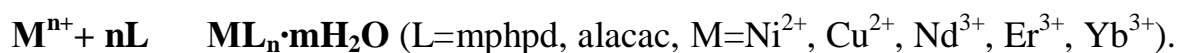
У **першому розділі** проведено аналіз наукової літератури щодо сучасного стану досліджень по синтезу, будові та властивостях β -дикарбонільних координаційних сполук $3d$ -металів та лантанідів, узагальнено інформацію про можливості одержання полімерів та кополімерів на їх основі. Приведено відомості щодо спектрально-люмінесцентних характеристик лантанідних комплексів та можливі способи підвищення ефективності люмінесценції. На підставі критичного аналізу літературних даних сформульовано основні задачі роботи.

В **другому розділі** наведено перелік використаних в роботі реактивів та опис експериментальних методів синтезу моно-, змішанолігандних та гетерометалічних координаційних сполук Cu(II), Ni(II), Nd(III), Er(III) та Yb(III) з β -дикарбонільними лігандами, які містять ненасичені замісники в α -положенні: (метакроїлацетофеноном та алілацетоацетатом, рис.1), методики синтезу металополімерів і кополімерів, а також використані в роботі фізико-хімічні методи дослідження.



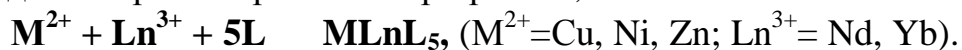
Рисунок 1 – Схематична будова β -дикарбонільних лігандів.

Синтез комплексів $3d$ -металів та Ln(III) з mphpd та alacas проводили за реакціями обміну у водно-спиртових розчинах між еквімолярними кількостями солей металів та натрієвої солі mphpd (pH=8-8,5), або Halacas (pH=8) відповідно до схеми:



Синтез ЗЛК з Phen проводили у спиртових розчинах при співвідношенні $\text{LnL}_3:\text{Phen}=1:1$. Розчини залишали на 3-5 год. до встановлення рівноваги і проходження комплексоутворення.

Розроблено методику синтезу гетерометалічних $3d-4f$ -комплексів, які одержано з водно-спиртових розчинів при рН 8-8,5 за схемою:



Склад синтезованих комплексів $\text{MLn}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{LnL}_3\cdot\text{Phen}$, $\text{LnML}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ встановлювали за даними елементного аналізу з урахуванням результатів ДТА.

Полімеризацію металокомплексів проводили при 80°C в розчині ДМФА при $C_{\text{компл.}}=0,3\text{M}$ та ініціатора 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрилу)(AIBN) $C_{\text{AIBN}}=0,003\text{M}$ в термостаті протягом 20 год. Одержані металополімери висаджували з розчину ізопропанолом. Кінетику радикальної полімеризації вивчали дилатометричним методом протягом 3 год. при 80°C в ДМФА.

Кополімеризацію синтезованих β -дикарбонільних комплексів з вінілкарбазолом (VK), стиролом (Steyrene) та метилметакрилатом (ММА) проводили в аналогічних умовах при співвідношенні комплекс:промисловий мономер (ПМ)=5:95(% мас.), $\tau_{\text{кополім.}}=28$ год.

Гетерометалічні полімери синтезовано двома шляхами: радикальною полімеризацією ГМК та радикальною кополімеризацією двох монокомплексів. Умови полімеризації ідентичні до гомополімеризації монометалічних комплексів.

У третьому розділі представлено результати дослідження металокомплексів Cu(II) , Ni(II) , Nd(III) , Er(III) та Yb(III) з mphpd та alacac у розчині та твердому стані..

В ІЧ-спектрах β -дикарбонілів $3d$ -металів в області $1400-1450\text{ cm}^{-1}$ присутні смуги валентних коливань $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ і $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$. Щодо інтенсивних характеристичних смуг в області $1500-1600\text{ cm}^{-1}$, які відповідають $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ і $\nu_s(\text{C}=\text{O})$, смугу з більш високою частотою віднесено до симетричного валентного коливання зв'язку $\text{C}=\text{O}$ (табл.1). Для β -дикарбонільних комплексів з ненасиченими замісниками є характерною наявність в ІЧ-спектрах в області $1620 - 1680\text{ cm}^{-1}$ середньої за інтенсивністю смуги валентних коливань подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$.

Таблиця 1 – Основні коливальні частоти в ІЧ-спектрах комплексів $3d$ -металів з β -дикарбонілами (cm^{-1}).

Сполука	$(\text{MO})+\delta_{\text{хел.кіл}}$	$\nu_s(\text{CC})$	$\nu_{as}(\text{CO})$	$\nu_{as}(\text{CC})$	$\nu_s(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
Na(mphpd)	-	1459	1411	1568	-	1677	
Halacac	-	1360	1410	-	-	1650	
Cu(mphpd)_2	406, 417, 474, 506, 518	1460	1416	1554	1592	1680	-
Cu(alacac)_2	420, 435, 473, 530	1459	1414	1529	1589	1635	-
$\text{Ni(mphpd)}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	419, 472, 495, 530	1480	1450	1554	1592	1670	3235
$\text{Ni(alacac)}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	425, 455, 474, 490	1452	1410	1545	1580	1625	3282

В області 400-600 cm^{-1} в спектрах спостерігаються смуги валентного коливання зв'язку М-О та деформаційні коливання хелатного кільця. Форма та положення смуг в ІЧ-спектрах металокомплексів свідчить про те, що ліганди координовані до іону метала бідентатно-циклічно з делокалізованою системою π -зв'язків в хелатному кільці.

Наявність в ІЧ-спектрах комплексів Ni(II) широкої смуги при $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ свідчить про наявність в їх структурі внутрішньосферних аксіально-координованих молекул H_2O , що узгоджується з даними ДТА (2 молекули води).

Визначення геометрії координаційного поліедра синтезованих комплексів $\text{Cu}(\text{Ni})\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{mphpd}$, alacas) зроблено на підставі аналізу положення максимумів поглинання $d-d$ переходів, характерних для кожного $3d$ -металу в електронних спектрах поглинання (розчин) та спектрах дифузного відбиття (тверді зразки).

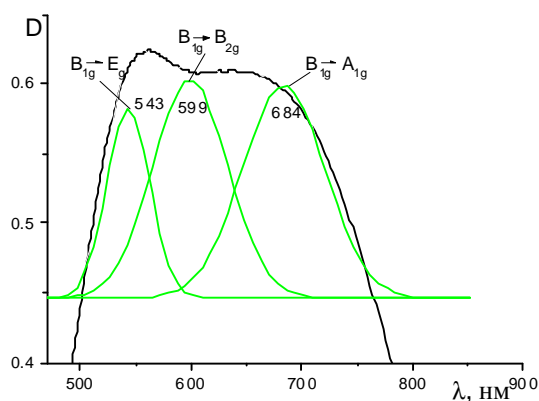


Рисунок 2 – СДВ $\text{Cu}(\text{alacas})_2$ та його розклад на Гаусові компоненти

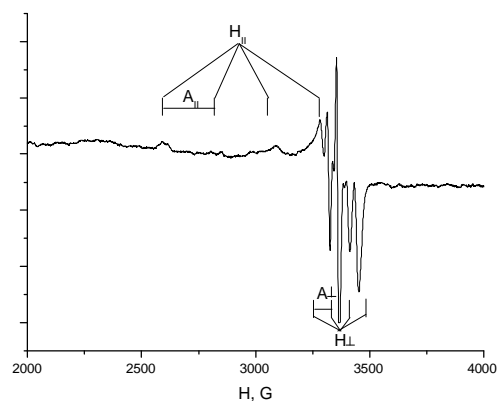


Рисунок 3 – Спектр ЕПР розчину $\text{Cu}(\text{mphpd})_2$ в CHCl_3 при 293К

ЕСП та СДВ комплексів купруму з досліджуваними β -дикарбонілами аналогічні та містять дві широкі смуги $d-d$ -переходів (562 нм $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{E}_g$, 654 нм $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{B}_{2g}$), характерних для іонів Cu^{2+} в плоско-квадратному оточенні (рис.2) Розклад спектрів ДВ комплексу $\text{Cu}(\text{alacas})_2$ на Гаусові компоненти дозволив виділити в спектрах смугу $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{A}_{1g}$ з частотою 684 нм, що підтверджує утворення моноядерних комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ з плоско-квадратною будовою координаційного вузла. Спектри ЕПР синтезованих β -дикарбонільних комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ з ненасиченими замісниками в розчині хлороформу при 293 К (рис.3) мають аксіально-симетричну форму, характерну для ромбічно-деформованих плоско-квадратних комплексів купруму(II) з $d_{x^2-y^2}$ основним станом, про що свідчить чітко розділена надтонка структура від ядра купруму і в паралельній, і в перпендикулярній орієнтації та наявність додаткового піку поглинання в області високих полів.

Форма та положення максимумів поглинання в електронних спектрах комплексів $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл.2) свідчить про тетрагонально викривлену октаедричну конфігурацію іона Ni^{2+} .

Таблиця 2 – Енергії переходів в ЕСП β -дикарбонільних комплексів Ni(II), cm^{-1} .

Комплекс	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow \text{E}_g$
$\text{Ni}(\text{mphpd})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25600	14880	13280
$\text{Ni}(\text{alacas})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25760	15300	13100

ІЧ-спектри лантанідних комплексів ($\text{Ln(III)} = \text{Nd, Er, Yb}$) (рис.4) аналогічні до ІЧ-спектрів комплексів $3d$ -металів: смуги коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ і $\nu(\text{C}=\text{C})$ знаходяться у діапазоні $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, а смуги $\nu(\text{M}-\text{O})$ в інтервалі $410-650 \text{ cm}^{-1}$, що вказує на бідентатно-циклічну координацію лігандів до іонів Ln^{3+} з утворенням шестичленних металоциклів (табл. 3).

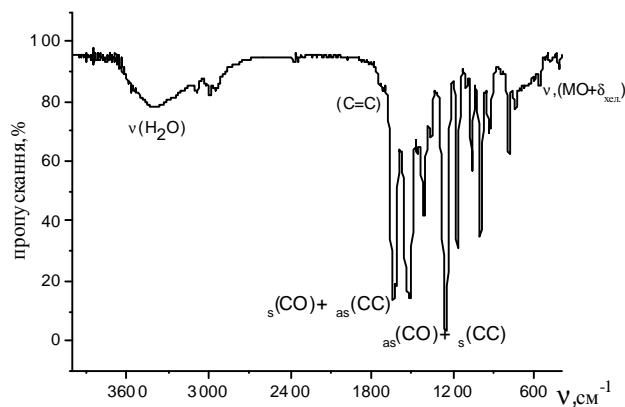


Рисунок 4 – ІЧ-спектр комплексу $\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В ІЧ-спектрах всіх синтезованих лантанідних металокомплексів присутні коливання молекул води ($3250-3500 \text{ cm}^{-1}$), кількість яких визначено методом ДТА (табл.3). Розщеплення смуги (H_2O) свідчить про наявність в структурі комплексів як внутрішньо-, так і зовнішньосферно-зв'язаної води.

Таким чином, в комплексах $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln(III)} = \text{Nd, Er, Yb}$; $\text{L} = \text{mphpd, alacac}$; $n=2-3$) іони лантанідів координують три молекули лігандів, а їх координаційна сфера доповнюється 2-3 молекулами H_2O .

Таблиця 3 – Дані ІЧ-спектрів і ДТА для β -дикарбонільних комплексів Ln(III) .

Комплекс	ІЧ-спектроскопія, cm^{-1}				ДТА-аналіз	
	$\nu(\text{M}-\text{O}) + \delta_{\text{хел.кіл.}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$t_{\text{дестр.}}^{\circ\text{C}}$
$[\text{Nd}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	422,455,486, 510, 555	1555	1595	1655	3	227-457
$\text{Er}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	414,438,455, 470,556	1556	1597	1650	2	235-460
$\text{Yb}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	415,420,435, 450,470,555	1538, 1555	1580	1655	2	230-425
$\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	415,450,484, 519, 560	1518	1622	1639	2	200-430
$\text{Er}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	415,451,482, 520, 560,576	1520	1610	1633	2	225-415
$\text{Yb}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	408,417,454, 485, 521,560	1526	1615	1620	2	215-420

В ЕСП комплексів Nd(III) (рис.5, а) спостерігається набір смуг, які відповідають $f-f$ переходам іону неодиму з $^4\text{I}_{9/2}$ основного стану на мультиплети збуджених рівнів. Зміщення основних смуг поглинання в довгохвильову область, у порівнянні зі спектрами аква-іонів, і збільшення їх інтенсивності свідчить про утворення металокомплексів.

В СДВ метакроїлацетофеноату неодиму перехід $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ ($\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$) є синглетним (рис.5, б), а для $\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ смуга даного переходу розщеплена на 2 компоненти (рис.6), що свідчить про наявність одного оптичного центра у випадку $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ та двох – для аліацетоацетатного комплексу. Зважаючи на довгохвильове зміщення смуг поглинання НЧП для комплексу $\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відносно їх положення в спектрі акваіона та розщеплення

спектральних ліній на декілька компонент (2 для переходу ${}^4I_{9/4} \rightarrow {}^2S_{3/2}$, ${}^4F_{7/2}$, 7 - для переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ та 3 - для ${}^4I_{9/4} \rightarrow {}^4F_{3/2}$) можна говорити про некубічну симетрію поля ліганда.

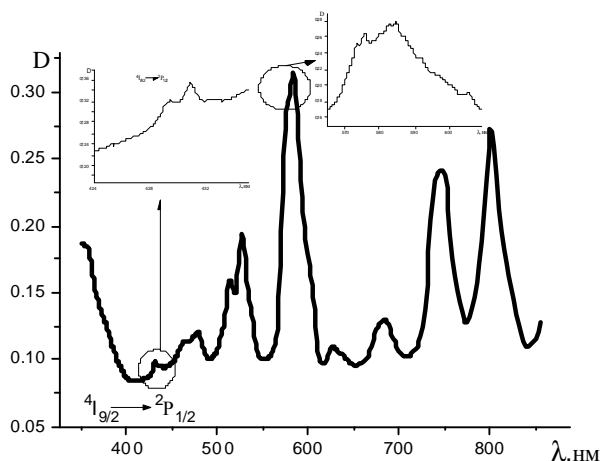
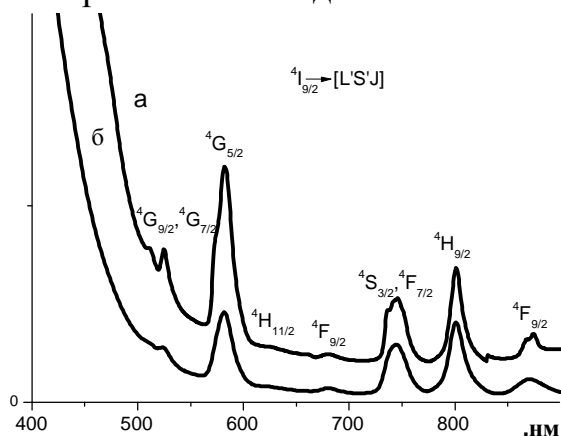


Рисунок 5 – ЕСП (а) та СДВ (б) Рисунок 6 – СДВ комплексу $[Nd(mphpd)_3 \cdot 2H_2O] \cdot H_2O$ комплексу $Nd(alacas)_3 \cdot 2H_2O$

Співвідношення інтенсивностей смуг НЧП ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4H_{9/2} + {}^4F_{5/2}$ (12470 cm^{-1}) та ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2} + {}^4G_{5/2}$ (17150 cm^{-1}) у спектрах твердих f -дикарбонільних комплексів $Nd(III)$ становить 0,57 для $[Nd(mphpd)_3 \cdot 2H_2O] \cdot H_2O$ та 1,15 для $Nd(alacas)_3 \cdot 2H_2O$, тоді як для нітрату неодиму таке співвідношення дорівнює 1,07, що дозволяє припустити підвищення симетрії у випадку комплексу $[Nd(mphpd)_3 \cdot 2H_2O] \cdot H_2O$ та зниження або аналогічну симетрію для $Nd(alacas)_3 \cdot 2H_2O$ порівняно з вихідною сіллю лантаніду. Проте, форма та положення смуг НЧП ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ в ЕСДВ комплексів $[Nd(mphpd)_3 \cdot 2H_2O] \cdot H_2O$ і $Nd(alacas)_3 \cdot 2H_2O$ дозволяють припустити, що координаційним поліедром для обох сполук є квадратна антипризма. Слід відзначити, що положення максимумів основних $f-f$ -переходів $Nd(III)$ в електронних спектрах поглинання та спектрах дифузного відбиття, незалежно від типу лігандів, практично не відрізняються, що свідчить про близьку будову неодим-вмісних комплексів у розчинах і в твердому стані.

При утворенні β -дикарбонільних комплексів $Er(III)$ під дією кристалічного поля лігандів в ЕСП спостерігаються зміни інтенсивності та положень надчутливих смуг $f-f$ -переходів Er^{3+} порівняно з аква-іоном (табл.4).

Таблиця 4 – Енергії переходів в ЕСП комплексів $Er(III)$, cm^{-1} .

Перехід	Er^{3+}	$Er(mphpd)_3$	$Er(alacas)_3$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$	38897	-	38240
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$	27629	-	27410
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	26585	26309	26420
${}^4I_{15/2} \rightarrow ({}^2G, {}^4F)_{9/2}$	24744	24520	24530
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$	22378	22270	22296
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	20709	20538	20490
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$	19334	19190	19157
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	18570	18450	18400
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	15452	15324	15313
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	12567	12488	12477

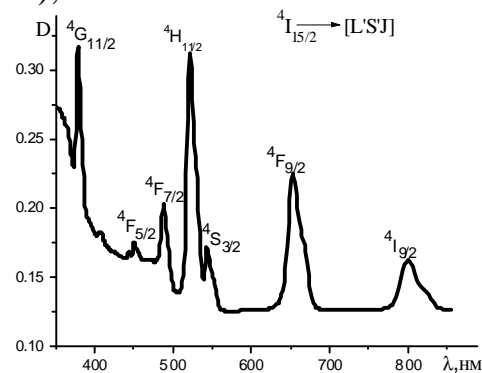
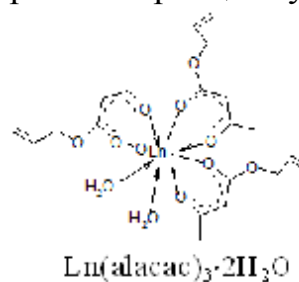


Рисунок 7 – СДВ комплексу $Er(alacas)_3 \cdot 2H_2O$.

Спектр поглинання комплексів ербію (III) (рис. 7) складається з набору вузьких смуг з лінійчатою структурою у видимій та УФ-областях, які відповідають переходам з основного стану $^4I_{15/2}$ іону Er^{3+} на мультиплети збуджених рівнів. Причому, в ЕСП $Er(alacac)_3 \cdot 2H_2O$ ці смуги зазнають значного розщеплення порівняно зі спектром $Er(mphpd)_3 \cdot 2H_2O$, що може свідчити про зниження симетрії аліацетоацетатного комплексу порівняно з метакроїлацетофеноатним.

В ЕСП β -дикарбонільних комплексів ітербію присутня єдина смуга, яка відповідає $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ переходу іона Yb^{3+} . Максимум цієї смуги для $Yb(mphpd)_3 \cdot 2H_2O$ зміщений в довгохвильову область спектру, тоді як для $Yb(alacac)_3 \cdot 2H_2O$ λ_{max} зазнає гіпсохромного зсуву порівняно з акваіоном. Але для обох комплексів $\Delta\lambda$ невелике ($\sim 20 \text{ см}^{-1}$), що свідчить лише про незначну деформацію координаційного вузла внаслідок комплексоутворення. При цьому симетрія найближчого координаційного оточення іону $Yb(III)$ не зазнає суттєвих змін порівняно з неорганічною сіллю.

Аналізуючи дані ЕСП синтезованих лантанідних комплексів можна зробити висновок, що координаційним поліедром для всіх LnL_3 ($Ln(III)=Nd, Er, Yb$) є квадратна антипризма.



Четвертий розділ присвячений вивченню процесів полімеризації синтезованих металокомплексів та дослідженню спектральних та термічних властивостей металополімерів і кополімерів з вінілкарбазолом, стиролом та метилметакрилатом.

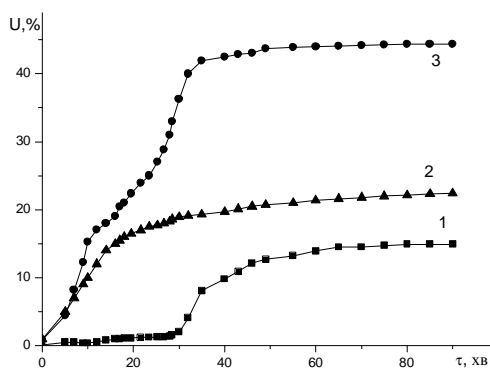


Рисунок 8 – Кінетичні криві полімеризації комплексів: 1 – $Cu(alacac)_2$ (0,15M), 2 – $Cu(mphpd)_2$ (0,15M), 3- $Cu(alacac)_2$ (0,3M)

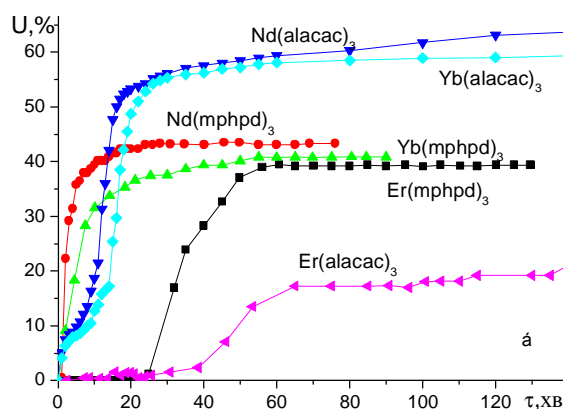


Рисунок 9 – Кінетичні криві полімеризації металокомплексів $Nd(III)$, $Er(III)$, $Yb(III)$, $C_{компл.} = 0,3M$

Експериментальним шляхом встановлено, що оптимальною концентрацією металокомплексів для дослідження кінетики радикальної полімеризації для комплексів $Ni(II)$ та $Cu(alacac)_2$ є 0,3M, оскільки при $C_{Cu(alacac)_2} = 0,15M$ спостерігається низький вихід металополімерів, що призводить до значного зниження основних кінетичних параметрів полімеризації, а при $C_{компл. Ni} = 0,5M$ утворюється гелеподібний нерозчинний осад $[Ni(mphpd)_2]_n$. Кінетику полімеризації $Cu(mphpd)_2$ досліджували при $C_{компл.} = 0,15M$, оскільки при 0,3M

відбувалося відновлення Cu(II) до Cu(I), що ускладнює розрахунки параметрів (рис.8). Кінетику полімеризації лантанідвмісних комплексів досліджували при $C_{\text{компл.}}=0,3\text{M}$ (рис.9.). З рис.9 видно, що для алілацетоацетатних комплексів спостерігається більш низька реакційна здатність в реакціях полімеризації, ніж для комплексів з mphpd, що зумовлено перерозподілом електронної густини в β -дикарбонільному фрагменті, зокрема делокалізацією електронної густини на атомі кисню оксоалільного замісника.

Розраховані кінетичні параметри (табл. 5) свідчать, що швидкість полімеризації V_p металокомплексів залежить від природи β -дикарбонільного ліганду та змінюється в ряду $\text{NampHPd} > \text{M(mphpd)}_n > \text{M(alacac)}_n > \text{Halacac}$ ($\text{M}=\text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}; \text{Nd(III)}, \text{Er(III)}, \text{Yb(III)}$).

Таблиця 5 - Кінетичні параметри реакцій полімеризації комплексів $3d$ -металів та Ln(III) з mphpd та alacac.

Комплекс	$V_p \cdot 10^4, \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$	$V_{\text{зред.}} \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$	$K_{\Sigma} \cdot 10^4, \text{ л}^{1/2}/(\text{моль}^{1/2} \cdot \text{с})$
$\text{Cu(mphpd)}_2 (0,15\text{M})$	0,31	1,2	1,88
$\text{Ni(mphpd)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,34	6,38	8,16
Cu(alacac)_2	0,47	1,56	2,84
$\text{Ni(alacac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,04	3,46	6,33
$[\text{Nd(mphpd)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,15	10,5	19,2
$\text{Nd(alacac)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,57	8,56	15,6
$\text{Er(mphpd)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,46	1,52	2,57
$\text{Er(alacac)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,97	3,36	5,14
$\text{Yb(mphpd)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,45	8,22	14,7
$\text{Yb(alacac)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,95	6,4	12,7

Також суттєвий вплив на швидкість полімеризації виявляє і природа металів: для комплексів $3d$ -металів V_p суттєво менша порівняно з аналогічними комплексами лантанідів, що обумовлено наявністю більшої кількості активних центрів (ненасичених фрагментів) у молекулах лантанідних комплексів. Імовірно, зростання константи швидкості полімеризації комплексів LnL_3 пов'язано з вищою стійкістю лантанідвмісних полімерів порівняно з металополімерами $3d$ -металів. Незалежно від ліганду реакційна здатність металокомплексів в реакціях полімеризації для досліджуваних комплексів зменшується в рядах: $\text{Ni} > \text{Cu}$; $\text{Nd} > \text{Yb} > \text{Er}$. Це може бути пов'язано як з електронною будовою металу, так і зі стійкістю комплексів та стеричними факторами, які виникають при полімеризації.

Положення основних смуг поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих полімерних комплексів $[\text{M}(\text{Ln})\text{L}_3]_n$ близькі між собою та з положенням аналогічних смуг в спектрах мономерних β -дикарбонілів: $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})=1535-1560 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})=1590-1620 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})=1415-1430 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})=1450-1460 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{M}-\text{O})=410-420 \text{ см}^{-1}$, що свідчить про збереження будови внутрішньої координаційної сфери комплексів при полімеризації. Проте в ІЧ-спектрах металополімерів в області $1610-1680 \text{ см}^{-1}$ практично відсутні смуги валентних коливань подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ алкенових замісників, а незначне зміщення ν коливання зв'язків $\text{M}-\text{O}$ в низькочастотну область ($\sim 20 \text{ см}^{-1}$) обумовлено лише

деформацією координаційного вузла внаслідок полімеризації, що призводить до ослаблення зв'язку метал-оксиген. Відсутність суттєвих структурних змін найближчого оточення іона-комплексоутворювача при переході від мономерного до полімерного комплексу підтверджено електронними спектрами поглинання гомополімерів *3d*- та *4f*-металів, які аналогічні до ЕСП металокомплексів (рис.10, 11).

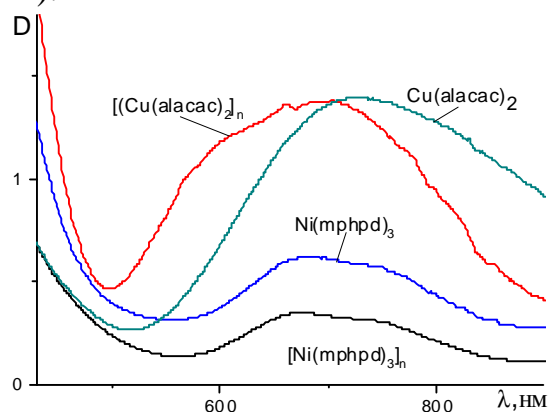


Рисунок 10 – ЕСДВ моно- та металополімерних комплексів Ni(II) і Cu(II).

Для полімерних комплексів неодиму з *trhpd* та *alacas* (рис.11) в обох сполуках максимуми смуг *f-f*-переходів з $^4I_{9/2}$ основного стану іону Nd^{3+} у порівнянні зі спектрами монокомплексу, зазнають довгохвильового зміщення на 10 – 190 cm^{-1} , що свідчить про ослаблення зв'язку металу з лігандом в полімері.

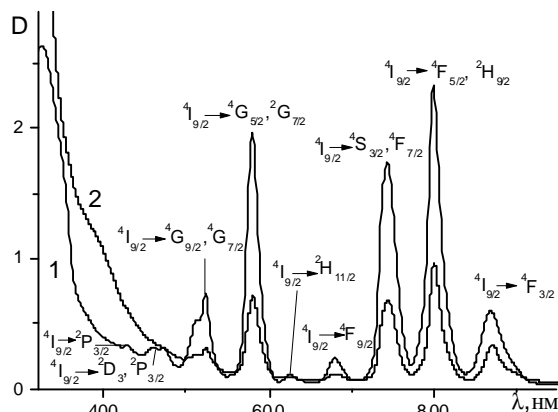


Рисунок 11 – ЕСДВ полімерних комплексів $[Nd(mphpd)_3]_n$ (1) та $[Nd(alacas)_3]_n$ (2)

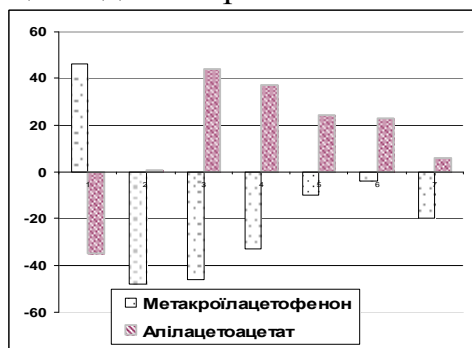


Рисунок 12 – Діаграма зсувів в СДВ полікомплексів ербію(III) (cm^{-1})

В ЕСДВ металополімерів $[Er(mphpd)_3]_n$ і $[Er(alacas)_3]_n$ максимуми основних *f-f*-переходів в спектрах СДВ практично співпадають, а їх незначне зміщення ($\sim 50 cm^{-1}$) (рис.12) у порівнянні з СДВ комплексів $ErL_3 \cdot 2H_2O$ не виявляють суттєвого впливу на будову та найближче координаційне оточення іону Er^{3+} в металополімерах та свідчать про незмінність симетрії металокомплексів при полімеризації.

У спектрах металополімерів ітербію (рис.13) спостерігається одна смуга з $\lambda_{max} \sim 970 nm$ (перехід $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2} Yb^{3+}$), яка для $[Yb(alacas)_3]_n$ уширена, розщеплена та має значно меншу інтенсивність у порівнянні з $[Yb(mphpd)_3]_n$. Це може свідчити про зниження симетрії або про наявність кількох оптичних центрів в полімерному алілацетоацетатному комплексі.

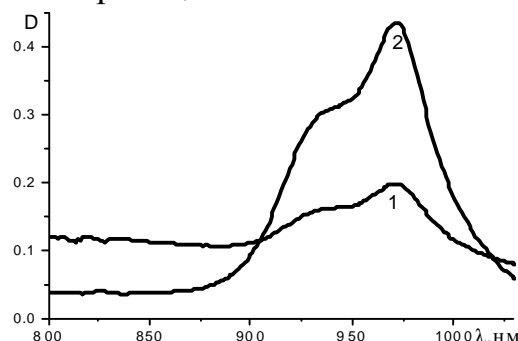


Рисунок 13 – ЕСДВ $[Yb(alacas)_3]_n$ (1) та $[Yb(mphpd)_3]_n$ (2)

На основі металокомплексів лантанідів з *trhpd* та *alacas* синтезовано кополімери з вінілкарбазолом, стиролом та метилметакрилатом, які були

досліджені аналогічно металополімерам. Аналіз даних ДТА показав, що для кополімерів характерно підвищення термічної стійкості на 50-60°C порівняно з гомополімерами, а подібність ІЧ-спектрів металохелатних мономерів, полікомплексів та кополімерів дозволяє припустити близькість лігандного оточення іонів металів в цих сполуках.

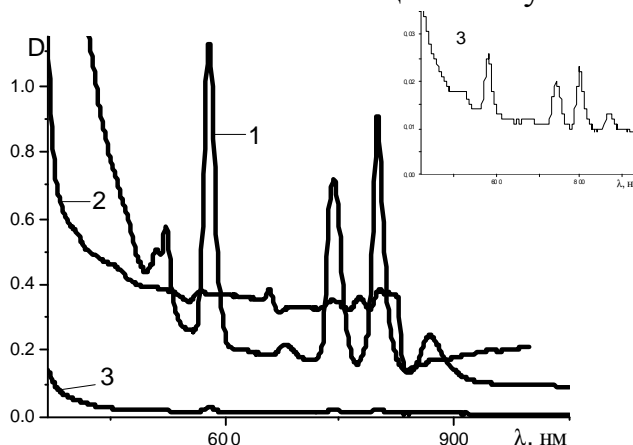


Рисунок 14 – ЕСДВ кополімерів: $[\text{Nd}(\text{L})_3]_n[\text{MMA}]_m$ (1), $[\text{Nd}(\text{L})_3]_n[\text{VK}]_m$ (2) $[\text{Nd}(\text{L})_3]_n[\text{Styrene}]_m$ (3), (L=mphpd) врізка – деталізований спектр $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n[\text{Styrene}]_m$

Порівнюючи СДВ гомо- та кополімерів на основі mphpd та alacas (рис.14) слід відмітити, що форма та положення максимумів смуг поглинання в спектрах практично не відрізняється, а їх зміщення в СДВ кополімерів можуть свідчити, як про формування кополімерної структури, так і про незначні деформації координаційного поліедра внаслідок структурних перегрупувань.

Значно нижча інтенсивність λ_{max} кополімерного комплексу у порівнянні з λ_{max} гомополімеру пов'язана з низьким вмістом металокомплексу у кополімері (5%).

П'ятий розділ присвячений дослідженню змішанолігандних та гетерометалічних сполук, а також спектрально-люмінесцентних характеристик металокомплексів, гомо- та кополімерів.

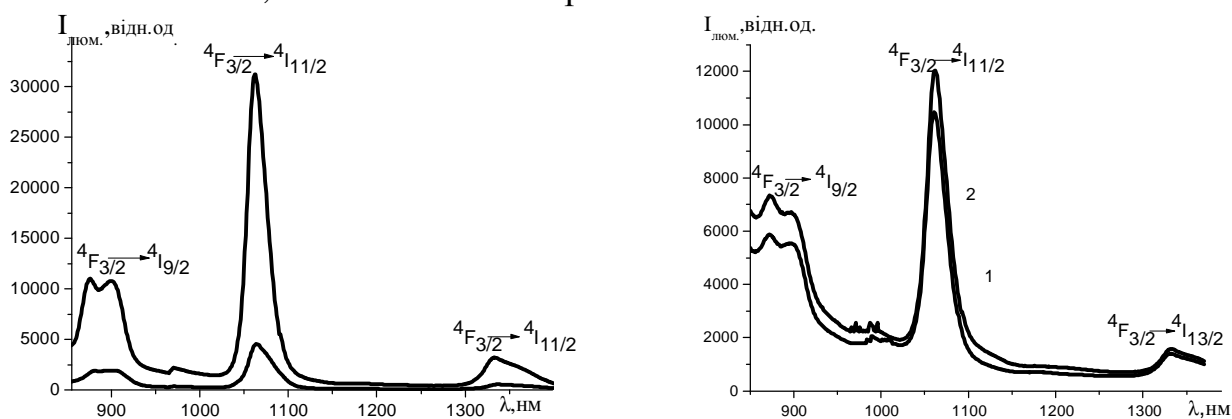


Рисунок 15 – СЛ $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n$ (а), $\text{Nd}(\text{alacas})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Nd}(\text{alacas})_3]_n$ (б) в твердому стані ($T=293\text{K}$, $\lambda_{36.} = 362\text{nm}$ (а), $\lambda_{36.} = 355\text{nm}$ (б)).

В спектрах люмінесценції (СЛ) неодимвмісних моно- та полікомплексів з обома лігандами (рис.15) спостерігаються всі три смуги власної люмінесценції іону Nd(III), які відповідають переходам зі збудженого рівня $^4\text{F}_{3/2}$ на мультиплети основного рівня $^4\text{I}_j$: $^4\text{I}_{9/2}$ ($\lambda_{\text{max}} \sim 875\text{-}902\text{ nm}$), $^4\text{I}_{11/2}$ ($\lambda_{\text{max}} \sim 1061\text{-}1062\text{ nm}$), $\text{I}_{13/2}$ ($\lambda_{\text{max}} \sim 1330\text{-}1333\text{ nm}$) (рис.15). Відсутність розщеплення найбільш інтенсивної смуги, яка відповідає лазерному переходу $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, свідчить про наявність одного випромінюючого центру для всіх комплексів. Інтенсивність люмінесценції гомополімерів $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n$ і $[\text{Nd}(\text{alacas})_3]_n$ вища (в 5 та в 1,2 рази відповідно), ніж мономерних комплексів, що обумовлено наявністю більшої

кількості випромінюючих центрів. Відносно невелике збільшення інтенсивності люмінесценції для алілацетоацетатного полімеру може бути обумовлено як стеричним фактором, так і низьким ступенем полімеризації $[\text{Nd}(\text{alacac})_3]_n$. Форма та положення максимумів та розщеплення відповідних переходів Nd^{3+} в металополімерах неодиму(III) залишаються незмінними порівняно з монокомплексами, що свідчить про однакове координаційне оточення центрального іона в обох сполуках.

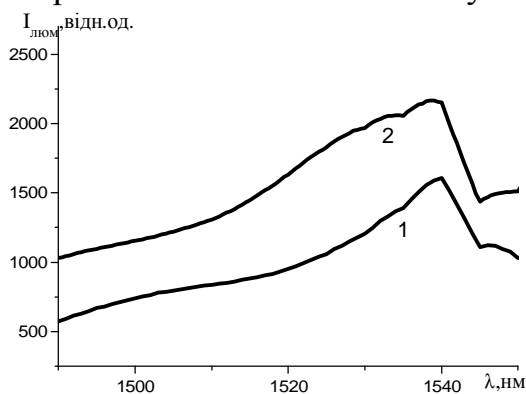


Рисунок 16 – Спектр люмінесценції $\text{Er}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) та $[\text{Er}(\text{mphpd})_3]_n$ (2) в твердому стані ($\lambda_{365} = 362 \text{ нм}$, $T = 298 \text{ К}$)

метал, оскільки занадто великі зазори між E_T та E_S є причиною безвипромінювальних втрат люмінесцентного випромінювання іона-комплексоутворювача.

У спектрах люмінесценції комплексів $\text{Yb}(\text{III})$ з метакроїлацетофеноном (рис. 17) та алілацетоацетатом єдиний перехід іону $\text{Yb}(\text{III})$ зі збудженого рівня $^2F_{5/2}$ на основний рівень $^2F_{7/2}$ проявляється у формі смуги з λ_{max} при 978-979 нм незалежно від природи ліганду та типу сполуки, що свідчить про відсутність суттєвих структурних змін найближчого координаційного оточення іона $\text{Yb}(\text{III})$ при переході від монокомплексу до металополімеру.

Аналіз даних стосовно люмінесцентних властивостей лантанідних комплексів, що випромінюють в ближній ІЧ-області, показав, що найбільшою 4f-люмінесценцією характеризуються сполуки на основі метакроїлацетофенону, а в залежності від металу інтенсивність люмінесценції зростає в ряду $\text{Er}(\text{III}) < \text{Yb}(\text{III}) < \text{Nd}(\text{III})$.

Для підвищення люмінесцентних властивостей досліджуваних комплексів було синтезовано ЗЛК з фенатроліном, який витісняє з внутрішньої координаційної сфери молекули води, що, як відомо, чинять гасійну дію на люмінесценцію іонів $\text{Ln}(\text{III})$. Методами ІЧ-спектроскопії та термогравиметрії

Спектри люмінесценції комплексів $\text{ErL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та їх металополімерів аналогічні (рис. 16). В обох сполуках спостерігається смуга, яка відповідає переходу $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ іону Er^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 1542 \text{ нм}$ для $\text{Er}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\lambda_{\text{max}} = 1540 \text{ нм}$ для $[\text{Er}(\text{mphpd})_3]_n$). Інтенсивність люмінесценції ербієвих сполук є низькою, що пов'язано з великою різницею між енергією триплетних рівнів лігандів та резонансним рівнем іона Er^{3+} ($E_S = 6500 \text{ см}^{-1}$) - $\Delta E \sim 13000 - 14000 \text{ см}^{-1}$. Це унеможливує ефективний переніс енергії з ліганду на

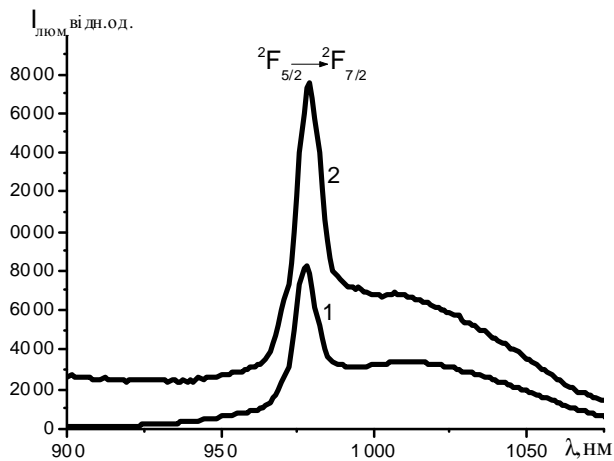


Рисунок 17 – Спектри люмінесценції $\text{Yb}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Yb}(\text{mphpd})_3]_n$ (2) ($\lambda_{365} = 360 \text{ нм}$, $T = 298 \text{ К}$)

встановлено, що молекула Phen заміщує дві молекули H_2O в координаційному оточенні іонів лантанідів, при цьому будова координаційного вузла ЗЛК не зазнає істотних змін у порівнянні з $LnL_3 \cdot nH_2O$ ($Ln(III)=Nd, Er, Yb$; $L=mphpd, alacas, n=2-3$).

В СДВ ЗЛК $Ln(III)$ присутні смуги, які відповідають переходам іонів лантанідів з основних станів, форма та положення яких аналогічне до відповідних смуг в СДВ монолігандних мономерних прототипів, що свідчить про близьку будову координаційного вузла для монокомплексів та ЗЛК.

Дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей змішанолігандних комплексів (рис.18, 19) показали, що введення до молекули металокомплексу другого ліганду Phen збільшує ефективність молекулярної флуоресценції лантаніда як за рахунок витіснення залишкової води з координаційної сфери центрального іону, так і внаслідок додаткового переносу енергії і збільшення сенсibilізації флуоресценції.

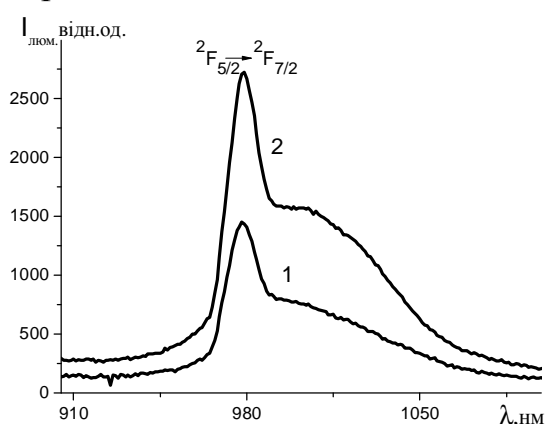


Рисунок 18 – Спектри люмінесценції $[Yb(mphpd)_3]_n$ (1), $[Yb(mphpd)_3 \cdot Phen]_n$ (2) в розчині ($\lambda_{зб.} = 360$ нм, $T = 293$ К).

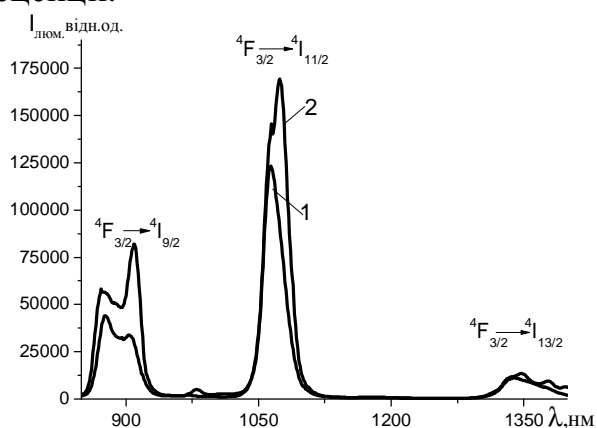


Рисунок 19 – Спектри люмінесценції $Nd(mphpd)_3 \cdot Phen$ (1), $Nd(alacas)_3 \cdot Phen$ (2) ($\lambda_{зб.} = 362$ нм, $T = 293$ К).

Вища відносна інтенсивність люмінесценції ЗЛК на основі $alacas$ обумовлена як відсутністю молекул розчинника в зовнішній координаційній сфері іонів Ln^{3+} , так і зростанням кількості $-CH-$ зв'язків у метакроїлацетофеноатів порівняно з алілацетоацетатами. Нижча $I_{люм.}$ координаційних сполук неодиму порівняно з комплексами $Yb(III)$ пов'язана з розщепленням основного резонансного рівня $4F_{3/2}$ іона Nd^{3+} , що обумовлює додаткову безвипромінювальну дезактивацію збуджених станів.

З метою одержання комплексів лантанідів, що випромінюють в ІЧ-області, заданого складу з керованими люмінесцентними властивостями розроблено методики синтезу та одержано гетерометалічні $3d-4f$ -комплекси на основі Cu, Ni, Zn та Nd, Yb . Одержано ГМ-полімери двома шляхами: радикальною полімеризацією ГМК та радикальною кополімеризацією двох монокомплексів.

Про утворення ГМК свідчать зміни інтенсивності та положень смуг переходів в електронних спектрах відбиття твердих зразків (рис.20).

Так, в СДВ $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ смуги - * переходів ліганду зміщені на 25 нм та 5 нм порівняно з монокомплексами $\text{Cu}(\text{alacac})_2$ і з $\text{Nd}(\text{alacac})_3$ відповідно, крім того, змінюється їх форма та розщеплення. В спектрах гетерометалічних сполук спостерігаються смуги в області одного і того ж електронного переходу для обох металів. При цьому λ_{max} більш сильні за інтенсивністю та суттєво зміщені в короткохвильову область відносно λ_{max} в спектрах моноядерних комплексів.

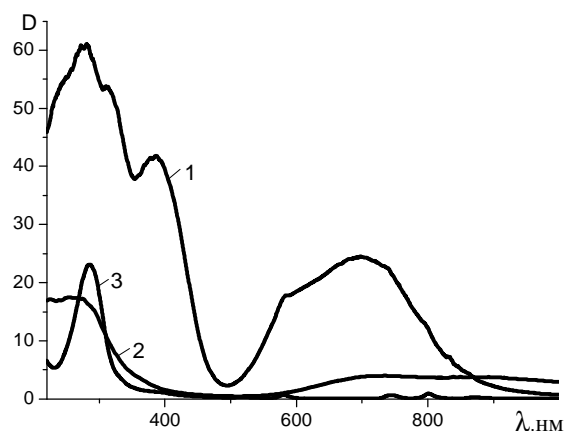


Рисунок 20 – Спектри дифузного відбиття $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) $\text{Cu}(\text{alacac})_2$ (2), $\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3).

Дослідження люмінесцентних характеристик гетеросполук показало, що наявність у складі ГМ-комплексу іону Zn^{2+} (рис. 21, 22) сприяє підвищенню ефективності люмінесценції іону лантаніду(III) в ~1,5 рази. При цьому відносна інтенсивність люмінесценції цинку значно зменшується, що вказує на його сенсibiliзуючу дію по відношенню до іонів $\text{Nd}(\text{III})$ та $\text{Yb}(\text{III})$. Збільшення інтенсивності люмінесценції іонів $\text{Ln}(\text{III})$ у цинкових ГМК, імовірно, пов'язано з безвипромінювальним перенесенням енергії між двома металоцентрами, в якому іон $\text{Zn}(\text{III})$ виступає в ролі донора, а іон $\text{Ln}(\text{III})$ – в ролі акцептора. Іони Cu^{2+} і Ni^{2+} гасять люмінесценцію у всіх синтезованих гетерокомплексах.

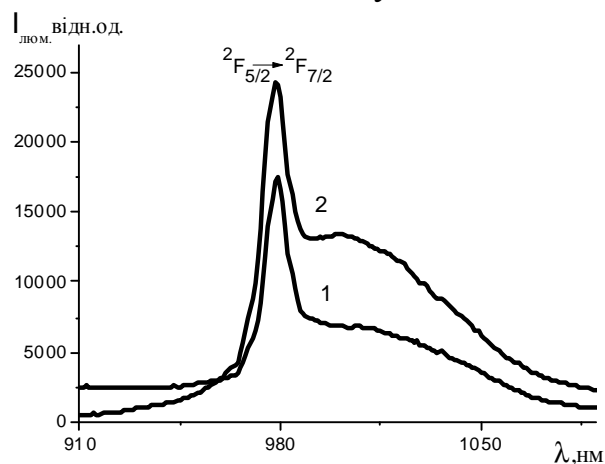


Рисунок 21 – СЛ комплексів ітербію: 1- $[\text{Yb}(\text{mphpd})_3]_n$, 2- $[\text{ZnYb}(\text{mphpd})_5]_n$.

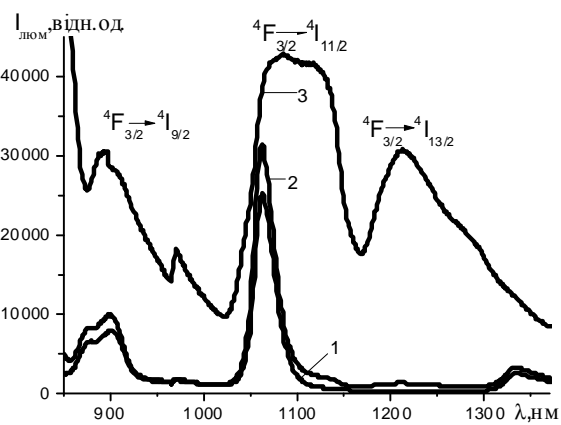


Рисунок 22 – СЛ комплексів неодиму: 1- $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n$, 2- $[\text{ZnNd}(\text{mphpd})_5]_n$, 3 - $[\text{Zn}(\text{mphpd})_2]_n[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_m$ (кополімер);

Відносна інтенсивність люмінесценції неодимвмісного гетерополімеру на основі метакроїлацетофенону, одержаного методом кополімеризації (рис. 22, крива 3), зростає в 1,7 рази, при цьому має місце значне уширення (в 4 рази), зміщення (20 нм) та розщеплення на 2 компоненти смуги основного лазерного переходу іона Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$), що може свідчити про наявність в кополімері двох центрів випромінювання.

Оптимальним методом одержання ГМ полімерів є радикальна полімеризація, оскільки гетерополімеризація здебільшого відбувається з утворенням зшитих металополімерів, які майже не розчинні в органічних

розчинниках, що унеможливило їх подальше застосування як прекурсорів люмінесцентних матеріалів.

Дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей лантанідвмісних кополімерів зі Styrene, VK та MMA показали, що $I_{\text{люм.}}$ цих сполук залежить від типу промислового мономера, на основі якого їх було одержано. Інтегральна інтенсивність кополімерів є досить високою, що обумовлено як абсолютною відсутністю води у внутрішній та зовнішній координаційних сферах, так і утворенням жорстких полімерних структур та значним зростанням молекулярних мас, що зменшує кількість безвипромінювальних втрат і сприяє ефективному переносу енергії з молекулярних рівнів полімеру на випромінюючі рівні іону лантаніду.

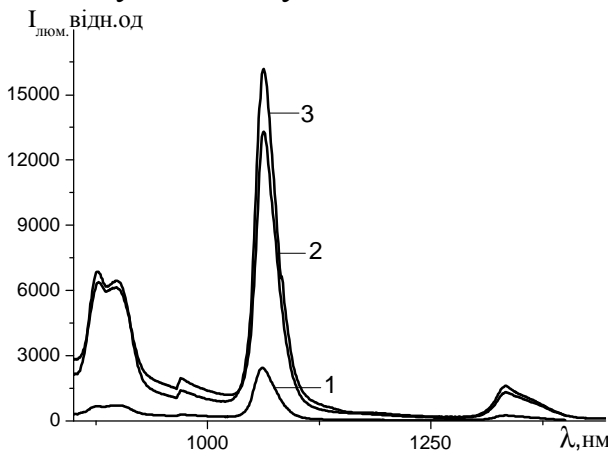


Рисунок 23 – Спектри люмінесценції $[\text{NdL}_3]_n \cdot [\text{VK}]_m$ (1), $[\text{NdL}_3]_n \cdot [\text{Styrene}]_m$ (2), $[\text{NdL}_3]_n \cdot [\text{MMA}]_m$ (3), $L=\text{mphpd}$, ($\lambda_{\text{зб.}}=350 \text{ нм}$).

ційно зростанню розгалуженості ПМ. З використаних ПМ найбільш об'ємним є вінілкарбазол, для кополімерів якого $I_{\text{люм.}}$ є найменшою.

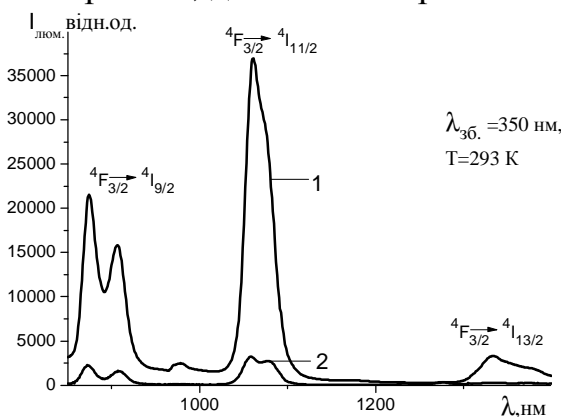


Рисунок 24 – Спектр люмінесценції $[\text{Nd}(\text{alacas})_3]_n \cdot [\text{MMA}]_m$ (1) $[\text{Nd}(\text{alacas})_3]_n \cdot \text{Phen} \cdot [\text{MMA}]_m$ (2).

екранування молекулами фенатроліну випромінювальних центрів іона Nd(III).

Структура СЛ металополімеру і кополімерів на основі $\text{Nd}(\text{mphpd})_3$ (рис.23) практично однакова, що свідчить про подібне оточення іона лантаніда в сполуках. Проте інтенсивність люмінесценції металополімеру в кілька разів вища за інтенсивність кополімерних зразків (в 12 разів для VK, 2-2,5 для Styrene і MMA). Для сполук $\text{Yb}(\text{III})$ на основі mphpd спостерігається подібна залежність. Зменшення $I_{\text{люм.}}$ кополімерів обумовлено екрануванням випромінюючих центрів лантанідів об'ємними молекулами промислових мономерів пропор-

Для кополімеру $[\text{Nd}(\text{alacas})_3]_n \cdot [\text{MMA}]_m$ інтенсивність ІЧ-емісії підвищується у 3 рази порівняно з гомополімером $[\text{Nd}(\text{alacas})_3]_n$, що обумовлено меншими стеричними труднощами при утворенні кополімерів на основі alacas (рис.24). В той же час $I_{\text{люм.}}$ $[\text{Nd}(\text{alacas})_3]_n \cdot \text{Phen} \cdot [\text{MMA}]_m$ зменшується в 4 рази, при цьому перехід $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ розщеплений на дві практично однакові за інтенсивністю компоненти (з $\lambda_{\text{max1}}=1058$, $\lambda_{\text{max2}}=1084 \text{ нм}$) що, очевидно, обумовлено складною структурою кополімеру та екрануванням молекулами фенатроліну випромінювальних центрів іона Nd(III).

Слід відзначити, що $I_{\text{люм}}$ синтезованих кополімерів в розчині хлороформу значно нижча порівняно з твердими зразками, що пов'язано з гасійною дією молекул розчинника.

Таким чином, інтенсивність випромінювання металополімерів залежить як від природи ліганду, так і типу полімера. За однакових зовнішніх умов (температури, розчинника, агрегатного стану) за зміною інтенсивності люмінесценції полімерні сполуки лантанідів можна розмістити у наступні ряди: $[\text{LnL}_3]_n[\text{VK}]_m < [\text{LnL}_3]_n[\text{Styrene}]_m < [\text{LnL}_3]_n[\text{MMA}]_m < [\text{LnL}_3]_n$; $[\text{Ln}(\text{alacac})_3]_n < [\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n[\text{MMA}]_m < [\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n < [\text{Ln}(\text{alacac})_3]_n[\text{MMA}]_m$; $[\text{Ln}(\text{alacac})_3]_n < [\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Nd}, \text{Yb}$; $\text{L} = \text{mphpd}, \text{alacac}$).

За результатами електронної мікроскопії встановлено, що всі синтезовані металокомплекси та полімери на їх основі є нанорозмірними системами з розмірами частинок 10-40 нм та 50-100 нм відповідно, та мають однорідний хімічний склад (рис.25, а-г).

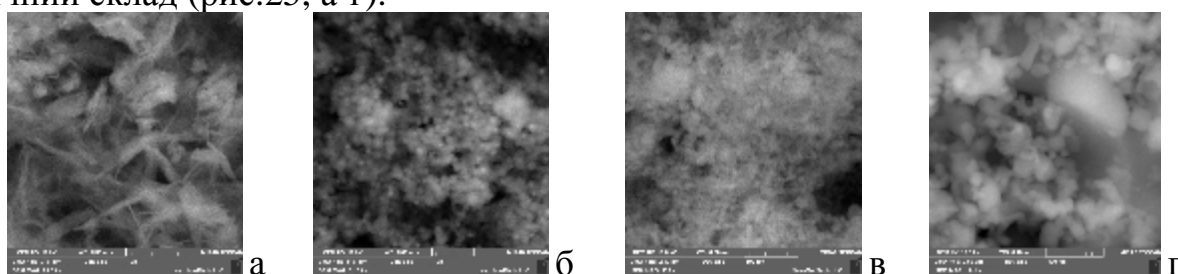


Рисунок 25 – SEM мікрофотографії комплексів $\text{Cu}(\text{alacac})_2$ (а), $[\text{Cu}(\text{alacac})_2]_n$ (б), $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в), $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n$ (г), масштабна мітка 500нм.

Для комплексів 3d-металів мікрофотографії мономерів нагадують класичні солі, а в їх металополімерах вже чітко видно сферичні полімерні нанорозмірні молекули. У випадку лантанідних комплексів як мономерні, так і металополімерні сполуки є більш впорядкованими наносистемами, причому у випадку сполук на основі mphpd розмір наночасток значно менший, ніж на основі alacac, що обумовлено як меншою розчинністю останніх, так і менш впорядкованою структурою металополімерів на їх основі.

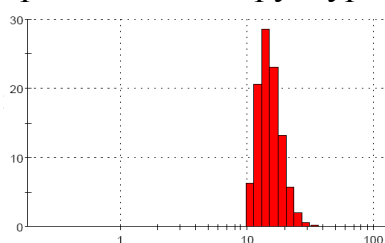


Рисунок 26 - Діаграма розподілу частинок $[\text{Er}(\text{mphpd})_3]_n$ за розміром в розчині хлороформу.

Методом динамічного розсіювання світла визначено розподіл наночастинок за радіусами для мономерних і полімерних систем у розчині хлороформу. Як виявилось, для всіх синтезованих сполук, виходячи з диференціальної кривої розподілу часток за радіусами, в системах переважають наночастки 10-50 нм, причому розподіл часток за фракціями не дуже великий (рис. 26).

ВИСНОВКИ

У роботі розв'язано важливе науково-практичне завдання щодо цілеспрямованого синтезу металокомплексів, полімерів та кополімерів 3d- та 4f-

металів з ненасиченими β -дикарбонільними сполуками, що надає можливість їх використання в якості прекурсорів для одержання нових люмінесцентних наноматеріалів, які випромінюють в ІЧ-області.

1. Вперше синтезовано 24 нових моно-, гетерометалічних та змішанолігандних комплексів Cu(II), Ni(II), Nd(III), Er(III), Yb(III) з β -дикарбонільними лігандами (метакроїлацетофеноном та алілацетоацетатом) загального складу: $M(Ln)L_n \cdot nH_2O$, $L_nL_3 \cdot Phen$, $ML_nL_5 \cdot nH_2O$ $L = mphpd$, $alacas$, $M = Cu(II)$, $Ni(II)$, $L_n(III) = Nd$, Er , Yb , $n = 2-3$. Показано, що β -дикарбонільні ліганди координовані до центрального атома бідентатно-циклічно незалежно від природи ліганду та металу. Встановлено, що комплекси Cu(II) мають плоско-квадратну будову, Ni(II) – деформовано-октаедричну, іонам Ln(III) властива некубічна симетрія поля лігандів, а форма координаційного поліедру відповідає деформованій квадратній антипризмі.

2. На основі мономерних комплексів методом радикальної полімеризації та кополімеризації зі стиролом, метилметакрилатом та вінілкарбазолом одержано 30 нових макромолекулярних металокомплексів складу: $[M(Ln)L_3]_n$, $[LnL_3 \cdot Phen]_n$, $[LnL_3]_n \cdot [Styrene]_m$, $[LnL_3]_n \cdot [MMA]_m$, $[LnL_3]_n \cdot [VK]_m$, $[LnL_3 \cdot Phen]_n \cdot [MMA]_m$.

3. Вивчено кінетику радикальної полімеризації синтезованих металополімерів. Показано, що:

- комплексоутворення знижує реакційну здатність метакроїлацетофеноатів в реакціях полімеризації у порівнянні з вільним лігандом, оскільки подвійний зв'язок кон'югований з металоциклом, що, в свою чергу, виключає утворення граничних структур та зниження стабільності радикалів, що ростуть, та, як наслідок, викликає обрив ланцюга;

- для алілацетоацетатних сполук комплексоутворення сприяє зростанню реакційної здатності мономерів у порівнянні з вільним лігандом, що обумовлено ентропійним ефектом та напруженістю структури;

- швидкість полімеризації та вихід металополімерів залежить від природи β -дикарбонільного ліганду та змінюється в ряду $Namphpd > M(mphpd)_3 > M(alacas)_3 > Halacas$, $M = Cu(II)$, $Ni(II)$; $Nd(III)$, $Er(III)$, $Yb(III)$;

- показано, що при полімеризації координаційне оточення центрального атома не змінюється.

4. Встановлено, що лантанідні металокомплекси, гомо- і кополімери проявляють ефективну 4f- люмінесценцію в ІЧ-області спектру. Доведено, що:

- інтенсивність люмінесценції металополімерів в кілька разів вища, ніж мономерних комплексів, що обумовлено як відсутністю молекул води в найближчому координаційному оточенні іону лантаніду, так і зростанням молекулярної маси металополімеру;

- люмінесцентні характеристики сполук на основі $mphpd$ вищі, ніж для сполук з $alacas$, що обумовлено менш жорсткою будовою останніх;

- змішанолігандні алілацетоацетатні комплекси з фенантроліном мають вищу інтенсивність люмінесценції, ніж відповідні метакроїлацетофеноати внаслідок ослаблення зв'язку іону Ln(III) з донорними атомами кисню $alacas$, що підвищує ефективність перенесення енергії з триплетного рівня ліганду на резонансний рівень металу.

5. Показано, що в гетерометалічних біядерних $f-d$ -комплексах в залежності від електронної будови $3d$ -металу спостерігається як гасіння (Cu, Ni), так і сенсibiliзація (Zn) люмінесценції.

6. Встановлено, що кополімери метакроїлацетофеноатних комплексів зі стиолом, вінілкарбазолом та метилметакрилатом проявляють нижчу люмінесценцію, ніж гомополімери. При цьому $I_{\text{люм.}}$ кополімерів зменшується пропорційно зростанню розгалуженості промислового мономеру за рахунок екранування випромінюючих центрів громіздкими молекулами ПМ.

7. Встановлено, що всі синтезовані металополімери є нанодисперсними системами з рівномірним розподілом дисперсної фази в дисперсійному середовищі (розчин) та металу в полімерній матриці (порошок, плівка), що дозволяє запропонувати їх в якості прекурсорів люмінесцентних матеріалів, що випромінюють в ІЧ-області спектру.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бережницькая А.С. Новые прекурсоры для получения наноматериалов на основе комплекса неодима / Бережницькая А.С., Савченко И.А., Трунова Е.К., Роговцов А.А., **Иваха Н.Б.** // Доповіді НАН України. – 2012. – №11. – С.132-138. (*Особистий внесок здобувача*: синтез та полімеризація комплексу Nd(III) з $\text{trhp}d$, дослідження синтезованих сполук, участь у обробці експериментальних результатів та підготовці рукопису статті).

2. Savchenko I. Synthesis and Characterization of Copolymers of Lanthanide Complexes with styrene / I. Savchenko, O. Berezhnytska, S. Smola, **N. Ivakha** // French-Ukrainian Journal of Chemistry – 2013. – V.1, №1. – P.94-99. (*Особистий внесок здобувача*: участь у синтезі кополімерів ітербію(III), дослідження синтезованих сполук в розчинах та твердому стані, обробка експериментальних результатів та участь у підготовці рукопису статті).

3. Savchenko I.A. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs / I.A. Savchenko, A.S. Berezhnytska, **N.B. Ivakha**, E.K. Trunova // In book Springer Proceedings in Physics «Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications». – 2015. – V.156. – P.85-94. (*Особистий внесок здобувача*: синтез та полімеризація комплексів Er(III) з $\text{trhp}d$ та alacas , дослідження синтезованих сполук, обробка експериментальних результатів).

4. Трунова О.К. Мономерні та полімерні комплекси ербію(III) з β -дикарбонільними лігандами / Трунова О.К., Бережницька О.С., **Иваха Н.Б.**, Роговцов О.О., Савченко І.О. // Український хімічний журнал. – 2015. – №9. – С.12-19 (*Особистий внесок здобувача*: синтез комплексів Er(III) та полімерів на їх основі, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті).

5. Berezhnytska O. Synthesis, characterization and luminescent properties of polymer complexes of Nd(III) with β -dicarbonyl ligands / O. Berezhnytska, I. Savchenko, **N. Ivakha**, O. Trunova, N. Rusakova, S. Smola and O. Rogovtsov // Nanoscale Research Letters. – 2017. – V.12. – P.338 (1–8). (*Особистий внесок здобувача*: синтез комплексів неодиму та кополімерів на їх основі, участь у фізико-хімічних дослідженнях та підготовці рукопису статті, участь у формулюванні висновків).

6. **Іваха Н.Б.** Синтез і дослідження моно- та гетероядерних алілацетоацетатів Cu(II) та Nd(III) / **Н.Б. Іваха**, О.С. Бережницька, О.К. Трунова, Н.В. Русакова, І.О.Савченко // Український хімічний журнал. – 2017. – Т.83, №6. – С.73-81 (*Особистий внесок здобувача: синтез гетерометалічних комплексів, участь у дослідженні одержаних сполук, обробка експериментальних результатів та підготовка рукопису статті*).

7. Berezhnytska O.S. Cu(II) and Ni(II) β -dycarbonyl complexes as precursors of functional materials / O.S. Berezhnytska, **N.B. Ivakha**, I.O. Savchenko, L.I. Zheleznova, E.K. Trunova // Science and education a new dimension Natural and Technical Sciences – 2017 – V.14 – Is.132 – P.51-56 (*Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, участь у дослідженні процесів полімеризації та фізико-хімічних властивостей, обробка результатів експерименту, участь у підготовці рукопису статті*).

8. **Іваха Н.Б.** Лантанідні комплекси та полімери алілацетоацетатів Nd (III), Er (III), Yb (III) як прекурсори люмінесцентних матеріалів / **Н.Б. Іваха**, О.С. Бережницька, О.К. Трунова, І.О.Савченко, Смола С.С., Н.В. Русакова // Український хімічний журнал. – 2018. – Т.84, №3. – С.3-12 (*Особистий внесок здобувача: синтез моно- та змішанолігандних комплексів Nd(III), Er(III), Yb(III), участь у полімеризації і кополімеризації сполук, дослідження синтезованих сполук, участь в обговоренні результатів, підготовка рукопису статті*).

9. Бережницкая А.С. Комплексообразование некоторых 3d-металлов с метакроилацетофеноном / А.С. Бережницкая, **Н.Б. Іваха**, А.М. Мищенко // Тезисы докладов международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований». – Одесса, Украина. – 15-28 марта 2011г. – С.48-49.

10. Бережницька О.С. Мономерний та полімерний комплекси міді з метакроїлацетофеноном / О.С. Бережницька, **Н.Б. Іваха**, А.О. Гудима, А.М. Міщенко // Тези доповідей XVIII Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених в рамках міжнародного року хімії ООН. – Харків, Україна. – 27 червня-1 липня 2011р. – С.67.

11. Бережницкая А.С. Синтез, исследование комплексов Nd(III) и Er(III) с метакроилацетофеноном / А.С. Бережницкая, **Н.Б. Іваха**, Е.К. Трунова, И.А. Савченко, Е.А. Мазуренко, А.О. Гудима // International conference «Applied physico-inorganic chemistry». – Sevastopol, Ukraine – 2-7 October 2011. – С.146.

12. Berezhnytska O. The compounds of Cu(II) and Ni(II) as precursors for functional materials / O. Berezhnytska, **N. Ivakha**, O. Trunova, I. Savchenko, O. Rogovtsov, A. Gudima // VII International Chemistry Conference «Kyiv-Toulouse». – Kyiv, Ukraine. – 2-7 June 2013. – P.63.

13. **Ivakha N.B.** New nanomaterials based on monomeric and polymer complexes of Erbium (III) / **N.B. Ivakha**, O.S. Berezhnytska, O.O. Rogovtsov, E.K. Trunova // II International Conference «Applied Physico-Inorganic chemistry». – Sevastopol, Ukraine. – 23-26 September 2013. – P.158.

14. **Іваха Н.Б.** Синтез молекулярних асоціатів ацетилацетонатів міді і ербія, як прекурсора при осадженні з газової фази / **Н.Б. Іваха**, Л.І.

Железнова, Е.К. Трунова // тези доповідей XIX Української конференції з неорганічної хімії. – Одеса, Україна. – 7-11 вересня 2014р. – С.47.

15. Savchenko I.O. Synthesis, characterization and luminescent properties of polymer bimetallic β -diketone complexes / Savchenko I.O. Berezhnytska O.S., E.K. Trunova, **N.B. Ivakha** // International Research practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO - 2016). – Lviv, Ukraine. – 26 - 29 August 2016. – P.212.

16. **Іваха Н.Б.** Нові гетерометалічні полімери на основі β -дикарбонільних комплексів Cu(II) та Nd(III). / **Н.Б. Іваха**, О.С. Бережницька, О.К. Трунова // Тези доповідей наукової конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України. – Київ, Україна. – 17 – 18 листопада 2016 р. – С.42-43.

17. **Іваха Н.Б.** Комплекси Yb(III) як ефективні випромінювачі в ІЧ-області / **Н.Б. Іваха** // Тези доповідей XIX наукової молодіжної конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – Одеса, Україна. – 26-28 квітня 2017р. – С. 72.

18. Berezhnytska O.S. Nanomaterials based on β -dycarbonil complexes of some lanthanides(III) / O.S. Berezhnytska, **N.B. Ivakha**, Yu.Yu. Bacherikov, I.O. Savchenko, O.K. Trunova // International research and practice conference: «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO 2017). – Chernivtsi, Ukraine. – 23-26 August 2017. – P.135.

19. **Іваха Н.Б.** Порівняння спектрально-люмінесцентних властивостей полімерів та кополімерів на основі β -дикарбонільних координаційних сполук Ln(III) / **Н.Б. Іваха**, О.С. Бережницька, О.К. Трунова // Тези доповідей наукової конференції молодих учених ІЗНХ НАН України. – Київ, Україна. – 16-17 листопада 2017. – С.13.

20. Berezhnytska O. New luminescent materials based on coordination compounds of lanthanides / O.Berezhnytska, **N.Ivakha**, I.Savchenko, N.Rusakova, O.Trunova // 11-th International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (ICEROM-11). – Ivano-Frankivsk, Ukraine. – 21 - 25 May, 2018 – P.150.

Список публікацій здобувача, які додатково відображають наукові результати дисертації.

21. Бережницька О.С. Спосіб одержання нового нанорозмірного металополімеру неодиму / О.С. Бережницька, О.К. Трунова, **Н.Б. Іваха**, І.О. Савченко, О.О. Роговцов, А.О. Гудима / Патент України на корисну модель №100305 від 27.07.2015р. Україна, u2014 13194 МПК C01F 17/00, C08F 2/00 (2015.01), заявлено 09.12.14, опубліковано 27.07.15, Бюл. № 14, 2015 р.

22. Савченко І.О. Металополімери на основі ненасичених дикетонатів рідкоземельних елементів – матеріали для електролюмінесцентних пристроїв І.О. Савченко, О.С. Бережницька, **Н.Б. Іваха** // У збірнику «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – 2014. – С.113-122.

23. **Іваха Н.Б.** Нові β -дикарбонільні комплекси Nd, Er, Yb, що випромінюють в ІЧ-області / **Н.Б.Іваха**, О.С. Бережницька, О.К.Трунова, Н.В.Русакова, С.С.Смола, Л.І.Железнова // Укр.хім.журнал – 2015 – Т.81, №12. – С.104-110.

АНОТАЦІЯ

Іваха Н.Б. Синтез і властивості моно- та полімерних β -дикарбонільних комплексів Cu(II), Ni(II), Nd(III), Er(III), Yb(III).

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена синтезу та дослідженню властивостей моно-, змішанолігандних, гетерометалічних комплексів Cu(II), Ni(II), Nd(III), Er(III) та Yb(III) з β -дикарбонільними лігандами (2-метил-5-феніл-пентен-1-діон 3,5; аліл-3-оксобутаноат) та металополімерів і кополімерів на їх основі з перспективою їх подальшого застосування як прекурсорів люмінесцентних матеріалів. В роботі синтезовано 62 координаційні сполуки 3d- та 4f-металів, з них 54 одержано вперше.

Досліджено будову та спектрально-люмінесцентні властивості всіх синтезованих сполук. Показано, що у всіх отриманих комплексах реалізується бідентатно-циклічна координація β -дикарбонільних лігандів до іонів металів, незалежно від природи центрального атома та β -дикарбоніла. Іони Ln(III) координують три молекули лігандів, а їх координаційна сфера доповнюється 2-3 молекулами H₂O. Встановлено, що координаційним поліедром для сполук Cu(II) є плоский квадрат, сполукам Ni(II) відповідає деформовано-октаедрична будова, іонам Ln³⁺ властива некубічна симетрія поля лігандів, а форма координаційного поліедру – деформована квадратна антипризма.

Досліджено процеси полімеризації та кополімеризації синтезованих металокомплексів, показано, що при полімеризації спосіб координації лігандів, найближче координаційне оточення іонів металів і форма координаційного поліедру не змінюється, відбувається лише незначна його деформація.

Аналіз спектрально-люмінесцентних властивостей всіх синтезованих сполук показав, що відносна інтенсивність та ефективність люмінесценції металополімерів в кілька разів вища, ніж мономерних комплексів, заміщення молекул води молекулою Phen сприяє значному зростанню $I_{\text{люм.}}$, а при утворенні гетерометалічних комплексів в залежності від електронної будови 3d-металу спостерігається як гасіння (Cu, Ni), так і сенсibilізація (Zn) люмінесценції. Дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей лантанідвмісних кополімерів зі Styrene, VK та MMA показали, що $I_{\text{люм.}}$ цих сполук залежить від типу промислового мономеру, на основі якого їх було одержано.

Показано, що всі синтезовані металополімери є нанодисперсними системами з рівномірним розподілом дисперсної фази в дисперсійному середовищі (розчин) та металу в полімерній матриці (порошок, плівка).

Одержані результати свідчать про принципову можливість застосування досліджених координаційних сполук лантанідів, що випромінюють в ІЧ-спектральному діапазоні, та металополімерів на їх основі як прекурсорів люмінесцентних наноматеріалів різного функціонального призначення.

Ключові слова: β -дикарбонільні комплекси, лантаніди, ІЧ-область, полімеризація, кополімери, гетерометалічні сполуки, люмінесценція

АННОТАЦИЯ

Иваха Н.Б. Синтез и свойства моно- и полимерных β -дикарбонильных комплексов Cu (II), Ni (II), Nd (III), Er (III), Yb (III).

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. - Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2018.

Диссертационная работа посвящена синтезу и исследованию свойств моно-, смешаннолигандных, гетерометаллических комплексов Cu (II), Ni (II), Nd (III), Er (III) и Yb (III) с β -дикарбонильными лигандами (2-метил-5 фенил-пентен-1-дионом 3,5; аллил-3-оксобутаноатом), металлополимеров и сополимеров на их основе с перспективой их применения в качестве прекурсоров люминесцентных материалов. В работе синтезировано 62 координационных соединения 3d- и 4f-металлов, из них 54 получено впервые.

Исследовано строение и спектрально-люминесцентные свойства всех синтезированных соединений. Показано, что во всех комплексах реализуется бидентатно-циклическая координация лигандов к M^{n+} , независимо от природы центрального атома и β -дикарбонила. Установлено, что координационным полиэдром соединений Cu(II) является плоский квадрат, комплексам Ni(II) соответствует деформированно-октаэдрическое строение, ионам Ln^{3+} отвечает некубическая симметрия поля лигандов, а форма координационного полиэдра - искаженная квадратная антипризма.

Показано, что при полимеризации и сополимеризации металлокомплексов способ координации лигандов, ближайшее координационное окружение ионов металлов и форма координационного полиэдра не изменяется, происходит лишь незначительная его деформация.

Анализ спектрально-люминесцентных свойств всех синтезированных соединений показал, что относительная $I_{\text{люм.}}$ металлополимеров в несколько раз выше, чем мономерных комплексов, замещение молекул воды молекулой Phen способствует значительному возростанию $I_{\text{люм.}}$. При образовании гетерометаллических комплексов в зависимости от электронного строения 3d-металла наблюдается как тушение (Cu, Ni), так и сенсбилизация (Zn) люминесценции. Исследование люминесцентных свойств сополимеров со Styrene, VK и MMA показали, что $I_{\text{люм.}}$ этих соединений зависит от типа промышленного мономера.

Показано, что все синтезированные металлополимеры являются нанодисперсными системами с равномерным распределением дисперсной фазы в дисперсионной среде (раствор) и металла в полимерной матрице (порошок, пленка).

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности применения исследованных координационных соединений лантанидов, излучающих в ИК-спектральном диапазоне, и металлополимеров на их основе как прекурсоров люминесцентных наноматериалов различного функционального назначения.

Ключевые слова: β -дикарбонильные комплексы, лантаниды, ИК-область, полимеризация, сополимеры, гетерометаллические соединения, люминесценция.

SUMMARY

Ivakha N.B. Synthesis and properties of mono- and polymeric β -dicarbonyl complexes of Cu (II), Ni (II), Nd (III), Er (III), Yb (III).

Thesis for a Ph.D. degree in specialty 02.00.01 – Inorganic chemistry – V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

Thesis is devoted to the synthesis and research of the properties of mono-, mixed-ligand, hetero-metallic complexes of Cu (II), Ni (II), Nd (III), Er (III) and Yb (III) with β -dicarbonyl ligands (2-methyl-5- phenylpentene-1-dione 3,5, allyl-3-oxobutanoate) and polymers and copolymers based on them, with the prospect of their further use as precursors of luminescent materials. 62 coordinating compounds of $3d$ - and $4f$ -metals were synthesized, 54 of them were obtained firstly.

The structure and spectral-luminescent properties of all synthesized compounds are investigated. It is shown, that in all synthesized complexes bidentate-cyclic coordination of β -dicarbonyl ligands to metal ions is realized, regardless of the nature of the central atom and β -dicarbonyl. Ions Ln (III) coordinate three molecules of ligands, and their coordination sphere is supplemented by 2-3 molecules of H₂O. It is established, that the coordination polyhedron for compounds of Cu (II) is a flat square, the Ni (II) compounds correspond to a deformed-octahedral structure, ions Ln³⁺ are characterized by non-cubic symmetry of the ligand field, and the shape of the coordination polyhedron is deformed square antiprism.

The processes of polymerization and copolymerization of synthesized metal complexes have been investigated. It has been shown, that during polymerization, the method of coordination of ligands and the closest coordination environment of metal ions and the form of coordination polyhedra does not change, there is only a slight deformation.

The analysis of the spectral luminescence properties of all synthesized compounds showed, that the relative intensity and efficiency of the luminescence of metal-polymers is several times higher, than that of monomeric complexes, the replacement of water molecules by the Phen molecule contributes to a significant increase $I_{lum.}$, in heterometal complexes, depending on the electronic structure of $3d$ -metal both extinction (Cu, Ni) and sensitization (Zn) luminescence are observed. Investigation of spectral-luminescent properties of lanthanide-containing copolymers with Styrene, VK and MMA showed, that $I_{lum.}$ of these compounds depends on the type of industrial monomer which was used.

It is shown, that all synthesized metal polymers are nano-dispersed systems with a uniform distribution of the disperse phase in a dispersion medium (solution) and a metal in a polymer matrix (powder, film).

The obtained results testify to the fundamental possibility of using the investigated coordination compounds of lanthanides emitting in the IR-spectral range and metal-polymers based on them as precursors of luminescent nanomaterials of various functional applications.

Key words: β -dicarbonyl complexes, lanthanides, IR-region, polymerization, copolymers, heterometal compounds, luminescence.