



УДК 546.657:54-386

© 2012

А. С. Бережницкая, И. А. Савченко, Е. К. Трунова,
А. А. Роговцов, Н. Б. Иваха

Новые прекурсоры для получения наноматериалов на основе комплекса неодима

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. М. Огенко)

Впервые синтезирован комплекс неодима с 2-метил-5-фенилпентен-1-дионом-3,5. Путем радикальной полимеризации в присутствии в качестве инициатора азобисизобутиронитрила получен новый металлополимер на его основе. С использованием физико-химических методов анализа ИК спектроскопии, ЭСП, ДТА установлены состав, свойства и симметрия (C_{4v}) синтезированного комплекса и металлополимера. Методом динамического рассеяния света определен размер частиц мономерного (12 нм) и полимерного (72 нм) комплексов. В процессе осаждения из раствора получена пленка на основе металлополимера. Методом электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа "Hitachi H-800" (ТЕМ) подтверждена однородность распределения металла в полимерной матрице синтезированного металлополимера.

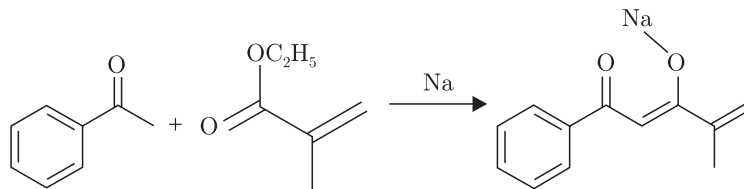
В настоящее время внимание исследователей привлекают функциональные наноматериалы с набором различных физико-химических свойств (электропроводных, полупроводниковых, люминесцентных и др.). С учетом способности металлополимеров изменять оптические, электрические и магнитные свойства под действием внешних электромагнитных полей и излучений стало возможным получение материалов для магнитооптики, информационных сред, жидкокристаллических структур, анизотропных оптических сред, пленочных структур в солнечных элементах, что и обуславливает развитие исследований в данном направлении [1, 2].

Координационные соединения лантанидов с β -дикетонами являются перспективными с точки зрения создания оптических материалов. Поскольку они обладают высокой термостабильностью, монохромностью излучения и высокой квантовой эффективностью, их можно использовать в качестве эмиссионных слоев в органических электролюминесцентных устройствах (ОЭЛУ) [3–10]. Как известно, низкомолекулярные комплексы нетехнологичны, так как при нанесении пленок часто происходит кристаллизация или агрегация вещества.

Для получения современных полифункциональных металлополимеров необходимо рассмотреть новые подходы к синтезу полимерных соединений на основе металлокомплексов, исследовать их строение и свойства, найти параметры, варьируя которыми можно целена-

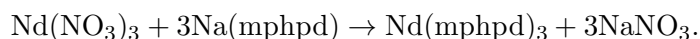
правленно изменять физико-химические характеристики материалов, большинство из которых зависят как от однородности химического состава, так и от фазовой структуры. В связи с этим необходимо синтезировать такие макромолекулярные металлохелаты, в которых все функциональные группы будут связаны с ионами металлов [7, 8].

Результаты и их обсуждение. Синтез натриевой соли 2-метил-5-фенилпентен-1-диона-3,5 (метакроилацетофенона — МАФ, mphpd) проводили в трехгорлом реакторе, оснащенном мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, по схеме:



Выход конечного продукта 72%. Полученная натриевая соль $C_{12}H_{11}O_2Na$ ненасыщенного β -дикетона — кристаллическое вещество желтого цвета с $t_{пл} = 216$ °С. По данным элементного анализа содержание С составляет 68,45% (расчетное 68,57%); Н — 5,20% (расчетное 5,24%); Na — 11,02% (расчетное 10,95%).

Синтез комплекса Nd(III) с mphpd проводили в водно-спиртовом растворе путем взаимодействия нитрата неодима с натриевой солью лиганда при мольном соотношении компонентов 1 : 3 соответственно по схеме.



Выпавший при этом осадок промывали спиртом и высушивали в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 .

Полученные соединения были исследованы методами ИК спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения (ЭСП), спектроскопии диффузного отражения (СДО), дифференциального термического анализа (ДТА). Содержание Nd(III) определяли на атомно-эмиссионном спектрометре Shimadzu ICPE-9000. Результаты анализа показали, что содержание Nd(III) составляет 18,89% (расчетное 18,99%). Для установления гидратного состава комплексов и особенностей его поведения при нагревании был проведен ДТА. Термограммы регистрировали на дериватографе “Q-1500°D” системы Paulik–Paulik–Erdey в интервале температур от 20 до 500 °С со скоростью нагрева 5 град/мин в платиновом тигле в присутствии носителя Al_2O_3 (безводный).

Как известно, температура дегидратации непредельных β -дикетонатных комплексов значительно выше, чем в случае ацетилацетонатов [11]. Анализ полученных термограмм показывает, что дегидратация комплекса происходит при 130 °С и сопровождается незначительным эндоэффектом и потерей массы 7% ($\Delta m_{теор} = 7,13\%$), что соответствует отщеплению трех координированных молекул воды. Слабый эндоэффект при 210 °С, вероятно, обусловлен температурой плавления комплекса, наблюдаемая при этом потеря массы незначительна (2%). Дальнейшее повышение температуры сопровождается слабым экзоэффектом при 225 °С, что соответствует началу процесса полимеризации комплекса. Значительный экзоэффект и потеря массы 25,5% ($\Delta m_{теор} = 25\%$) при 285 °С отвечает потере одной молекулы лиганда. Последующее нагревание сопровождается экзоэффектами при таких температурах, °С: 340, 360, 385, 425, 457, что приводит к полному разложению комплекса, при этом $\Delta m = 18\%$. Общая потеря массы в исследуемом интервале температур

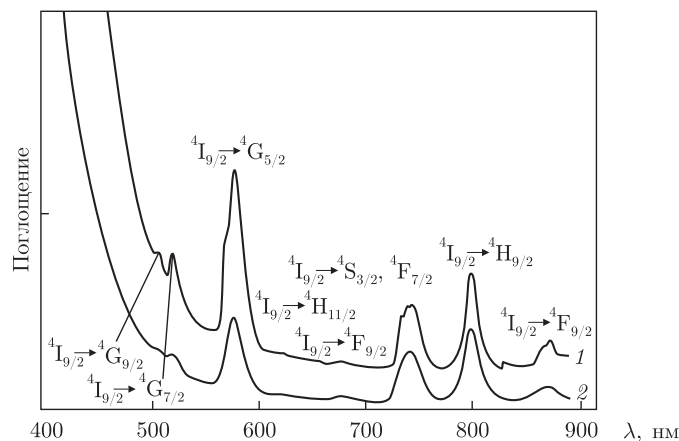


Рис. 1. Электронная спектроскопия поглощения (1) и спектроскопия диффузного отражения (2) комплекса $\text{Nd(mphpd)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

составляет 76%. Полученные результаты позволяют предположить, что состав комплекса соответствует формуле $\text{Nd(mphpd)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

С целью установления способа координации иона неодима с функциональными группами mphpd были получены ИК-спектры синтезированных соединений. ИК-спектры записывали на приборе “Spectrum BX II FT-IR” фирмы “Perkin-Elmer” в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr. Анализ спектров показал, что в диапазоне частот от 1500 до 1600 см^{-1} присутствуют валентные колебания связей C–O и C–C. Полоса с более высокой частотой ($\sim 1580\text{ см}^{-1}$) относится к валентному колебанию связи C–C, а с меньшей частотой ($\sim 1560\text{ см}^{-1}$) — к ν -колебанию связи C–O [12]. Незначительное смещение основных полос поглощения комплекса по сравнению с натриевой солью β -дикетона в длинноволновую область указывает на ослабление связи металла с лигандом, что, вероятно, связано с увеличением доли ковалентности связи. Невысокая по интенсивности полоса при 1660 см^{-1} соответствует валентному колебанию двойной связи $\nu(\text{C}=\text{C})$. В интервале $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ присутствует широкая полоса координированных молекул воды. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о бидентатно-циклической координации молекул mphpd в комплексе.

ЭСП и СДО позволяют установить симметрию полученных соединений. Спектры в области $300\text{--}900\text{ нм}$ регистрировали на спектрофотометре “UV-VIS-IR Shimadzu UV-3600”. В электронных спектрах (рис. 1) комплекса Nd(III) в β -дикетоне присутствует набор полос, соответствующих иону Nd^{3+} с $4\text{I}_{9/2}$ основным состоянием (табл. 1). Полосы поглощения комплекса по сравнению с акваионом незначительно сдвинуты в длинноволновую область, что свидетельствует об ослаблении связи металла с лигандом. Смещение основных полос поглощения в длинноволновую область по сравнению со спектрами акваионов, а также увеличение их интенсивности указывают на образование металлокомплексов, что косвенно подтверждает увеличение ковалентности связи металла с лигандом. Максимумы переходов, а также форма спектра соответствуют 9-координированному комплексу симметрии C_{4v} . Сходство ЭСП и СДО свидетельствует об аналогичном строении комплекса в растворе и поликристаллическом состоянии.

Полимеризацию комплекса проводили при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в растворе донорного апротонного растворителя — ДМФА, в термостате в течение 8 ч. Концентрация комплекса составля-

Таблица 1. Энергия переходов в ЭСП соединений неодама (III)

Энергетический переход	Nd_{aq}^{3+} , см^{-1}	$\text{Nd}(\text{mphpd})_3$, см^{-1}	Δ , см^{-1}	$[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n$	Δ , см^{-1}
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$	23064	23255	200	—	—
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2}$	19560	19520	40	19520	—
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$	19160	19050	90	19040	10
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$	17360	17150	200	17150	—
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	14720	14700	20	14590	110
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$	13480	13400	80	13400	—
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{H}_{9/2}$	12560	12470	90	12400	70
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$	11560	11430	130	11415	15

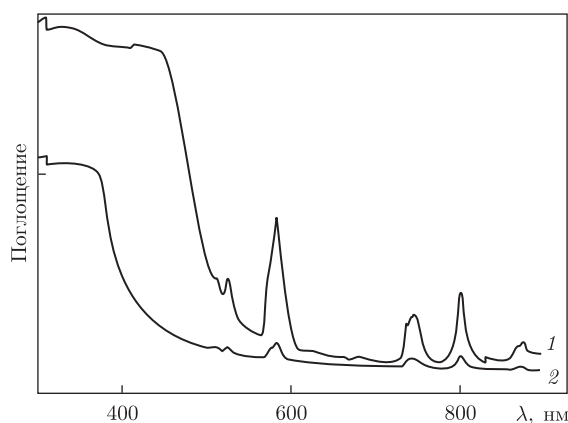
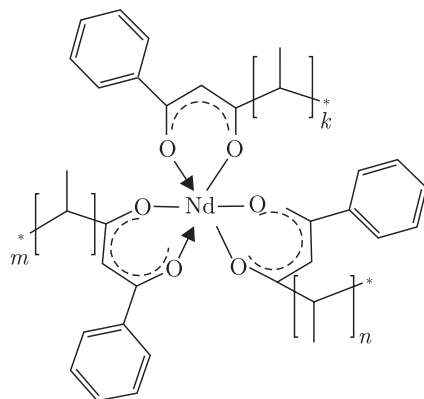


Рис. 2. Электронная спектроскопия поглощения комплекса $\text{Nd}(\text{mphpd})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) и металлополимера $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n$ (2)

ла 0,3 моль/л, а концентрация инициатора — азобис(изобутиронитрила) — 0,003 моль/л. Полученный металлополимер высаливали из раствора пропанолом-2. Очистку полимера проводили путем пересадки из ДМФА в пропанол-2.

В ИК-спектре металлополимера $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n$ (по сравнению с мономерным металлокомплексом) положения основных полос поглощения смещены в коротковолновую область спектра, при этом их интенсивность значительно ниже, особенно уменьшается интенсивность полосы, соответствующей валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$ (1660 см^{-1}). Представленные результаты подтверждают образование полимерного комплекса.

ЭСП металлополимера аналогичны ЭСП монокомплекса $\text{Nd}(\text{III})$ (табл. 1). Однако по сравнению с комплексом $\text{Nd}(\text{mphpd})_3$ полосы поглощения, соответствующие переходам $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{H}_{9/2}$, претерпевают длинноволновое смещение на $10\text{--}110 \text{ см}^{-1}$, что указывает на ослабление связи металла с лигандом в полимере. Уменьшение интенсивности всех полос поглощения для металлополимера и их bathochromic shift по сравнению со спектрами мономера свидетельствует об образовании полимерной структуры. Сходство ЭСП мономера и полимера (рис. 2) дает право предположить одинаковое координационное окружение иона Nd^{3+} в обоих случаях. Вероятно, строение металлополимера можно представить следующим образом:



Поскольку основная цель данных исследований связана с получением новых наноматериалов, которые могут быть использованы в качестве эмиссионных слоев в ОЭЛУ, были проведены исследования размера частиц мономерного и полимерного комплексов.

Исследования размера частиц проводили при 25 °С на приборе “Zeta Sizer Malvern” в диметилформамиде. Результаты исследования (рис. 3, *a*) показали, что в случае металлополимера $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n$ преобладают частицы размером 72 нм, а для мономерного металлокомплекса $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]$ — 12 нм. Такое различие в размерах наночастиц связано, по всей видимости, с молекулярной массой комплексов и геометрическим строением молекулы. В полимере мономерные звенья соединены в длинные цепи. У них нет свободы независимого трансляционного движения, поэтому для полимерных систем свойственна низкая энтропия. Именно из-за пониженной энтропии в результате упорядоченности системы полимеры способны к самоорганизации. Если полимер находится в виде клубка, его размер составляет порядка 100 нм, если сворачивается в глобулу — равен 10 нм. В данном случае полимер находится в виде клубка, а не глобулы, что обусловлено стерическим фактором — объемной структурой хелатного узла. Полимерные соединения способны агломерировать, следовательно, их размеры должны быть больше даже в случае сворачивания. Более того, показано, что если в случае мономерного комплекса в системе явно преобладают частицы одного размера, т. е. система монодисперсна, то в полимерном соединении наблюдается полидисперсное распределение частиц по размеру (см. *a* на рис. 3), что характерно для синтетических полимеров.

Пленка на основе полимера $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n$ была исследована с использованием просвечивающего электронного микроскопа “Hitachi H-800” (ТЕМ). Как видно из микрофотографии, в пленке сохраняется наноразмерность данного металлополимера. Установлено, что полученный полимер равномерно распределяется по подложке, образует однородную пленку и соответственно все функциональные группы лиганда связаны с ионами металла (см. *b* на рис. 3).

Таким образом, нами получен новый металлополимер на основе β -дикетонатного комплекса неодима. Совокупностью физико-химических методов установлены состав, симметрия и свойства синтезированного полимерного комплекса. Проведенные предварительные исследования показали, что полимер обладает высокими люминесцентными свойствами ($\varphi = 0,00172$). Достаточно высокий квантовый выход люминесценции, способность образовывать тонкие однородные аморфные пленки позволяет предложить данное соединение в качестве прекурсора для наноматериала при создании эмиссионных слоев в органических электролюминесцентных устройствах.

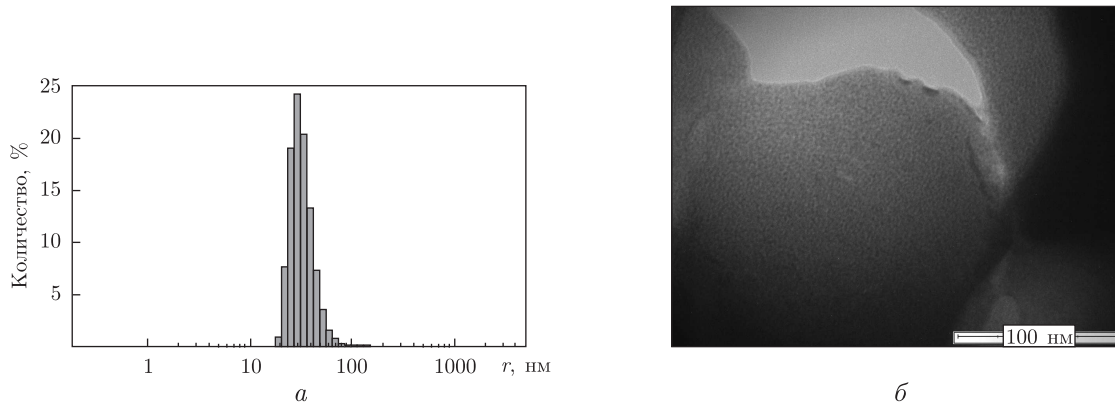


Рис. 3. Диаграмма распределения частиц в системе $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n$ (а); ТЕМ микрофотография, полученная из раствора полимера в диметилформамиде, напряжение 150 кВ, масштабная метка — 100 нм (б)

Авторы выражают благодарность ТОВ “Наномедтех” за предоставленную возможность использования приборов и оказанную при этом техническую помощь.

1. Alkan C., Aras L., Gündüz G. Synthesis and characterization of 1, 4-diazophenylene-bridged Cu-phthalocyanine polymer // *e-Polymers*. – 2004. – **70**. – P. 1–10.
2. Nanasawa M., Nishiyama T., Kamogawa H. Synthesis and Photoregulated Metal Coordination of Azobenzene Polymer Having Ion Binding Sites // *Polym. J.* – 1991. – **23(2)**. – P. 127–134.
3. Li X., Wu Y., Gu D., Gan F. Spectral, thermal and optical properties of metal(II)-azo complexes for optical recording media // *Dyes and Pigments*. – 2010. – **86**. – P. 182–189.
4. Ghedini M., Morrone S., Carus U., Roviello A. Synthesis and characterisation of main-chain oligomeric cyclopalladated azobenzene complexes // *Inorg. Chim. Acta.* – 1999. – **292**. – P. 163–171.
5. Masachika K., Cho J.-S., Higuchi M., Yamamoto K. Synthesis and Electroluminescence Properties of Novel Main Chain Poly(p-phenylenevinylene)s Possessing Pendant Phenylazomethine Dendrons as Metal Ligation Sites // *Chem. Mater.* – 2004. – **16**. – P. 5706–5712.
6. Du N., Mei Q., Lu M. Quinolate aluminum and zinc complexes with multi-methyl methacrylate end groups: synthesis, photoluminescence, and electroluminescence characterization // *Synth. Metals*. – 2005. – **149**. – P. 193–197.
7. Уфлянд И. Е., Вайнштейн Э. Ф., Помогайло А. Д. Хелатный эффект в металлополимерных системах // *Журн. орган. химии*. – 1991. – **61**, вып. 8. – С. 1791–1797.
8. Zub V. Ya., Berezhnitskaya A. S., Savchenko I. A. et al. Synthesis and polymerization in unsaturated Co β -diketonates // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2004. – **30**, No 10. – P. 709–712.
9. Semenov V. V., Zolotareva N. V., Klapshina L. G., Kurskii Yu. A. et al. Synthesis of C-Functionalized Acetylacetonate and Its Europium Complex. Preparation and Study of Luminescence of Europium-Containing Sol-Gel Films // *Russ. J. General Chem.* – 2009. – **79**, No 9. – P. 1802–1810.
10. Crislene R. S., Moraes, C. G., Gameiro P. A. et al. Thermal decomposition of lanthanide(III) complexes with 4, 4, 4-trifluoro - 1-phenyl - 1, 3-butanedione. Photoluminescent properties and kinetic study // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2007. – **87**, No 3. – P. 887–891.
11. Мовчан Т. И., Соловьева Т. И., Петрова Л. А. и др. Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщ. 36*. Термическая устойчивость метакроилацетонатов и полиметакроилацетонатов переходных металлов // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1994. – № 1. – С. 43–7.
12. Накамото К. Инфракрасная спектроскопия неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.

Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 23.04.2012

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

Нові прекурсори для отримання наноматеріалів на основі комплексу неодиму

Вперше синтезовано комплекс неодиму з 2-метил-5-фенілпентен-1-діоном-3,5. Шляхом радикальної полімеризації у присутності як ініціатора азобісізобутиронітрилу отримано новий металополімер на його основі. Сукупністю фізико-хімічних методів аналізу, ІЧ спектроскопії, ЕСП, ДТА встановлено склад, властивості та симетрію (C_{4v}) синтезованого комплексу та металополімеру. Методом динамічного розсіяння світла визначено розмір частинок мономерного (12 нм) та полімерного (72 нм) комплексів. У процесі осадження з розчинів отримано плівку на основі металополімеру. Методом електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопа "Hitachi H-800" (ТЕМ) підтверджено однорідність розподілу металу в полімерній матриці синтезованого металополімеру.

O. S. Berezhnytska, I. O. Savchenko, O. K. Trunova, O. O. Rogovtsov,
N. B. Ivaha

New precursors for nanomaterials on the base of a neodymium complexes

A new complex of neodymium with 2-methyl-5-phenyl-penten-1-dione-3,5 is synthesized. By the method of radical polymerization, with azobisisobutyronitrile as an initiator, a new metallopolymer is obtained. The composition, structure, and symmetry (C_{4v}) of the synthesized compound are determined by the physical-chemical methods of analysis such as IR-spectroscopy, ESP, DTA. By dynamic light scattering, particle sizes of the monomer (12 nm) and polymer (72 nm) complexes are defined. By the precipitation from a solution, the film based on the metallopolymers is obtained. With an electron microscope Hitachi H-800 (TEM), the homogeneity of the metal distribution in the polymer matrix of the synthesized metallopolymers is confirmed.