

УДК 541.49:546.659+547.442-54-386

*О.К. Трунова<sup>а</sup>, О.С. Бережницька<sup>а</sup>, Я.В. Федоров<sup>а</sup>, Н.В. Русакова<sup>б</sup>, С.С. Смола<sup>б</sup>***СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ Sm(III) З НЕНАСИЧЕНИМИ  $\beta$ -ДИКЕТОНАМИ**<sup>а</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ<sup>б</sup> Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, м. Одеса

В даній роботі синтезовано та досліджено у розчинах і твердому стані нові монометалні, змішанолігандні та полімерні комплекси Sm(III) з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами (2-метил-5-феніл-пентен-1-діон-3,5 та 2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5) та фенатроліном, визначено їх будову та спектрально-люмінесцентні характеристики. Показано, що в комплексах  $\beta$ -дикетонатні ліганди координовані до іону лантаніда бідентатно-циклічно і при полімеризації координаційне оточення катіону залишається незмінним, але спостерігається підвищення симетрії поліедру. Встановлено, що металокомплекси та полімери проявляють ефективну 4f-люмінесценцію у видимій області спектру, причому для змішанолігандних комплексів інтенсивність люмінесценції вища, а люмінесцентні характеристики комплексів Sm(dmhpd)<sub>3</sub> нижчі, ніж для Sm(mrhpд)<sub>3</sub>, але близькі різниці енергій між триплетними рівнями лігандів і резонансним рівнем лантаніду обумовлюють однакове внутрішньомолекулярне перенесення енергії від  $\beta$ -дикетонатного фрагменту до іону самарію. Здійснено порівняння спектрофотометричних і люмінесцентних характеристик металокомплексів і полімерів на їх основі і доведено, що основні показники 4f-люмінесценції (інтегральна інтенсивність, квантовий вихід) у металополімерах значно збільшуються порівняно з мономерними аналогами.

**Ключові слова:** комплекси, ненасичені  $\beta$ -дикетони, самарій(III), металополімери, люмінесценція.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-163-171

**Вступ**

Координаційні сполуки лантанідів (Ln) з органічними лігандами різної природи мають унікальні люмінесцентні властивості, завдяки чому інтенсивно використовуються при створенні функціональних матеріалів, в тому числі для створення оптичних світлодіодів, нових джерел світла, біомеркерів, тощо [1,2]. Значна увага при цьому приділяється вивченню спектрально-люмінесцентних властивостей іонів Ln, випромінюючих у видимій області спектра (Sm(III), Eu(III), Tb(III)), комплекси яких є одними з найбільш ефективних прекурсорів для електролюмінесцентних пристроїв завдяки специфіці механізму люмінесценції, що дозволяє забезпечити монохроматичне ефективне випромінювання та досягти тривалого строк строку слугування OLED [3–6]. Одним з найбільш вивчених класів координаційних сполук Sm(III), Eu(III)

є  $\beta$ -дикетонати, що містять насичені аліфатичні та ароматичні замісники [7–9], в той час як відомості по синтезу та дослідженню  $\beta$ -дикетонатів лантанідів з ненасиченими замісниками в  $\alpha$ -положенні хелатного кільця в літературі дуже обмежені [2,10–12]. Наявність в молекулах металокомплексів замісника з кратними зв'язками сприяє одержанню на їх основі однорідних зі хімічним складом металополімерів, що приводить до збільшення кількості випромінюючих центрів, а, відповідно, і до зростання ефективності люмінесценції. Слід відмітити, що використання полімерних сполук, як емісійних матеріалів, які мають власну електронну провідність, дозволить зменшити кількість шарів при формуванні світловипромінюючих діодів, запобігти кристалізації та порушенню агрегативної стійкості плівок, що відкриває можливості для створення ультратонких гетеропланарних

структур. Це, в свою чергу, обумовлює розвиток досліджень з розробки методів синтезу, як лігандів, що містять ненасичені фрагменти, так і металокомплексів і металополімерів на їх основі.

Метою даної роботи є синтез і дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей металокомплексів і полімерів Sm(III) з ненасиченими β-дикетонами (2-метил-5-феніл-пентен-1-діон-3,5 та 2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5).

#### Методика експерименту

Синтез 2-метил-5-феніл-пентен-1-діону-3,5 (метакроїлацетофенону, Hmphpd) та 2,6-диметил-гептен-1-діону-3,5 (Hdmhpd) здійснено за методикою [12] (рис. 1).

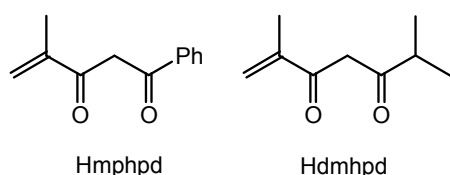
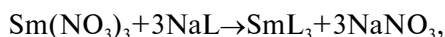


Рис. 1. Будова ненасичених β-дикетонів

β-Дикетонати Sm(III) синтезовано взаємодією водних розчинів нітрату самарію з водним розчином натрієвої сілі відповідного ліганду при мольному співвідношенні реагентів 1:3,3 при pH 8–9 за кімнатної температури:



де L=mphpd, dmhpd.

Одержані осадки комплексів відокремлювали від маточного розчину центрифугуванням, п'ятикратно промивали водою та висушували в вакуумному ексікаторі над безводним CaCl<sub>2</sub>.

Елементний та гідратний склад синтезованих комплексів встановлено за даними хімічного та диференціально-термічного аналізів відповідно (табл. 1).

Визначення вмісту елементів (C, H) виконано на аналізаторі Perkin-Elmer CHN 2400, вміст металу визначено трилонометричним титруванням з індикатором арсеназо I та на приладі ICPE 9000 фірми Shimadzu. Термограми записано на дериватографі Q-1500 D систе-

ми F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в інтервалі температур 20–500°C зі швидкістю нагрівання 5°C/хв у платиновому тиглі за присутності носія (безводного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Синтезовані комплекси розчинні у ДМФА, хлороформі, ацетоні, лугах, нерозчинні у воді, етанолі.

Дослідження комплексоутворення у водних розчинах здійснювали методами електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) при еквімолярному співвідношенні компонентів ( $C_{\text{Sm(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М). Електронні спектри записано на спектрофотометрі Spесord M 40 в діапазоні 50000–10000 см<sup>-1</sup>. Величину pH контролювали за допомогою pH-метра pH-150 МА.

Тверді зразки комплексів досліджували методом ІЧ- та люмінесцентної спектроскопії. ІЧ-спектри записано на спектрофотометрі Spесord M-80 в діапазоні 4000–400 см<sup>-1</sup> в пігулках з КВг. Спектри збудження, молекулярної люмінесценції та 4f-люмінесценції іонів Sm(III) в комплексах (тверді зразки та розчини в хлороформі,  $C_{\text{ком.}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М) реєстрували на спектрофлуориметрі Fluorolog FL 3-22 (Horiba Jobin Yvon, безозонова Хе-лампа 450 W), обладнаним для вимірювань як при кімнатній температурі, так і при 77 К (ФЕУ R928P (Hamamatsu, Японія) для видимої ділянки з використанням світлофільтра ОС 11. Спектри збудження та люмінесценції були скореговані з урахуванням розподілу випромінювання ксенонової лампи і чутливості ФЕУ.

Полімерні металокомплекси самарію (III) одержані методом термоініційованої радикальної полімеризації при 80°C в розчині диметилформаміду при концентрації комплексів 0,05 М та концентрації ініціатора 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрилу) 0,0005 М в термостаті протягом 20 год. Синтезовані металополімери висаджували з розчину пропанолом-2 аналогічно до [9,11].

#### Результати досліджень та їх обговорення

В ІЧ-спектрах синтезованих β-дикетонатів Sm(III) у діапазоні 1500–1750 см<sup>-1</sup> знаходяться смуги валентних коливань зв'язків ν(C–O) і ν(C–C) (табл. 2). Смуга з більш високою частотою (~1575–1590 см<sup>-1</sup>) відповідає симетричному валентному коливанню зв'язку (C=C=O), а з

Таблиця 1

Елементний та гідратний склад комплексів Sm(III) з ненасиченими β-дикетонами

Комплекс	Елементний аналіз, % (Розраховано/Знайдено)			Процес дегідратації		
	Sm	C	H	Втрата маси, %	n(H <sub>2</sub> O)	t, °C
Sm(mphpd) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	20,08/20,18	57,83/57,87	4,95/4,98	4,82/4,90	2	122
Sm(dmhpd) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	23,15/23,12	50,00/50,11	7,10/7,12	6,45/6,49	2	130

Таблиця 2

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

Комплекс	$\nu(\text{M-O}) + \delta_{\text{хел.кільця}}$	$\nu_{\text{ас}}(\text{C}=\text{C})$	$\nu_{\text{с}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{с}}(\text{C}=\text{C})$	$\nu_{\text{ас}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
Sm(mphpd) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	418; 438; 458; 489; 576; 636	1560	1592	1659 <sub>розщ.</sub>	1427	3230; 3414
Sm(dmhpdp) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	489; 546,	1540	1545 <sub>пл.</sub>	—	1459	3240; 3390
Sm(mphpd) <sub>3</sub> Phen	420; 448; 456; 581; 642, 657	1568	1596	1669	1430	
[Sm(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	413; 425; 453; 557; 598; 619	1554	1598 <sub>пл.розщ.</sub>	1671 <sub>сл.пл.</sub>	1429; 1456 <sub>пл.</sub>	—

меншою частотою (~1520–1555 см<sup>-1</sup>) – асиметричному валентному коливанню зв'язку (C=C).

Положення цих смуг у спектрах  $\beta$ -дикетонатів Sm(III) у порівнянні з положенням аналогічних смуг в  $\beta$ -дикетонах ( $\nu_{\text{C=O}}$  1726 та  $\nu_{\text{C=C}}$  1577 см<sup>-1</sup>) свідчить про наявність спряження у  $\beta$ -дикетонатному кільці, внаслідок чого частоти смуг поглинань є проміжними між характеристичними частотами коливань подвійних та одинарних зв'язків C–O та C–C [13]. В спектрах комплексів смуга  $\nu_{\text{ас}}(\text{C}=\text{O})$  вільного ліганду (1411 см<sup>-1</sup>) зсувається в бік більших частот, що є доказом координації  $\beta$ -дикетонів.

Характерною особливістю  $\beta$ -дикетонатних комплексів з ненасиченими замісниками є наявність в ІЧ-спектрах в діапазоні 1640–1670 см<sup>-1</sup> середньої за інтенсивністю смуги валентних коливань подвійного зв'язку (C=C) ненасиченого замісника. Зникнення цієї смуги або значне зниження її інтенсивності надалі може бути використано для якісного оцінювання протікання полімеризації комплексів. Для комплексу Sm(III) з mphpd смуга  $\nu_{\text{с}}(\text{C}=\text{C})$  спостерігається при 1659 см<sup>-1</sup>, що свідчить про ненасиченість сполуки, в той час як в ІЧ-спектрі Sm(dmhpdp)<sub>3</sub> ця смуга відсутня, що є наслідком олігомерності даної сполуки. Утворення олігомерного диметилгептендіонату самарію пов'язано з частковою полімеризацією самого dmhpdp в процесі його синтезу. Підтвердженням цього факту є зміщення смуг коливань зв'язків  $\nu_{\text{ас}}(\text{C}=\text{C})$  та  $\nu_{\text{с}}(\text{C}=\text{O})$  в низькочастотну ділянку відносно відповідних коливань в комплексі Sm(mphpd)<sub>3</sub>, що обумовлено впливом сусідніх молекул ліганду в полімерній матриці, а також нерозчинність комплексів Sm(III) з dmhpdp в більшості органічних розчинників, що властиво для зшитих полімерів. Загалом же, форма смуг та їх положення в ІЧ-спектрах всіх синтезованих комплексів свідчать про бідентатно-циклічну координацію  $\beta$ -дикетонатних лігандів (незалежно від їх природи) з делокалізованою системою  $\pi$ -зв'язків в хелатному кільці. Наявність в ІЧ-спектрах синтезованих металокомплексів розщепленої смуги в діапазоні 3230–3400 см<sup>-1</sup> вказує на наявність в

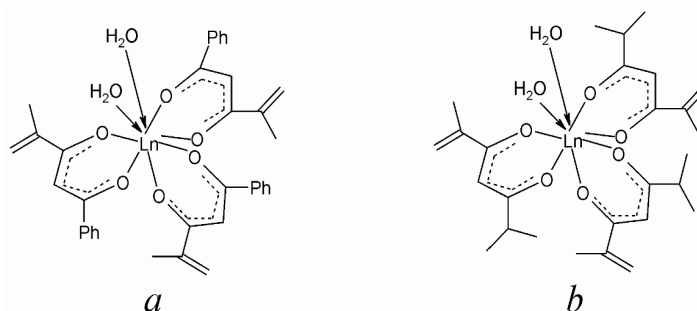
структурі комплексів як внутрішньо-, так і зовнішньосфернозв'язаних молекул води. Положення основних смуг поглинання в ІЧ-спектрах полімерних комплексах (табл. 2) близькі до положення аналогічних смуг в спектрах мономерних  $\beta$ -дикетонатів, що свідчить про збереження будови внутрішньої координаційної сфери комплексів при полімеризації. Проте в ІЧ-спектрах металоолімерів в інтервалі 1610–1680 см<sup>-1</sup> практично відсутні смуги валентних коливань подвійного зв'язку  $\nu(\text{C}=\text{C})$  алкенових замісників, а незначний зсув  $\nu$  коливання зв'язків M–O в низькочастотний бік (~20 см<sup>-1</sup>) обумовлений лише деформацією координаційного вузла внаслідок полімеризації, що призводить до послаблення зв'язку метал–оксиген.

При утворенні комплексів лантанідів з  $\beta$ -дикетонатними сполуками під дією кристалічного поля лігандів в електронних спектрах поглинання спостерігаються зміни інтенсивності та положень надчутливих смуг 4f-переходів порівняно з аква-іоном. В ЕСП самарійвмісних сполук спостерігається набір смуг, характерних для f–f-переходів іону Sm<sup>3+</sup> з основного стану <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> (табл. 3). При цьому інтенсивність поглинання цих смуг збільшується, а максимуми поглинання зміщуються в низькочастотний бік у порівнянні з аква-іоном, що викликано зміною енергії 4f-орбіталей внаслідок їх розширення при утворенні ковалентних зв'язків між іонами лантаніду та лігандами (нефелоксетичний ефект) [14]. Порівнюючи положення основних смуг f–f переходів в комплексах Sm(mphpd)<sub>3</sub> та Sm(dmhpdp)<sub>3</sub>, можна відзначити, що в останніх величина батохромного зсуву максимумів поглинання більша відносно аква-іону, але для обох комплексів в основному не перевищує 200 см<sup>-1</sup>, що свідчить про однакове координаційне число іону Sm<sup>3+</sup> в аква- та  $\beta$ -дикетонатних комплексах. У спектрі поглинання комплексів Sm(III) з обома  $\beta$ -дикетонами інтенсивність «надчутливого» переходу <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>P<sub>3/2</sub> збільшується відносно аква-іону, при цьому смуга має синглетний характер з напівшириною 220–270 см<sup>-1</sup>, що свідчить про зменшення симетрії координацій-

Таблиця 3

Енергії переходів ( $\text{см}^{-1}$ ) в ЕСП  $\beta$ -дикетонатів  $\text{Sm}(\text{III})$ 

Перехід	$\text{Sm}_{\text{aq}}^{3+}$	$\text{Sm}(\text{mphpd})_3$	$\Delta_{\text{аг-ком.}}$	$\text{Sm}(\text{dmhpd})_3$	$\Delta_{\text{аг-ком.}}$	$\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{9/2}$	29100	28995	105	28860	240	28750
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{7/2}$	28250	28115	135	28110	140	28100
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$	27700	27592	108	27580	120	27700
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$	26750	26740	10	26680	70	26650
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$	24950	24950	210	24920	230	24700
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{15/2}$	24570	24340	230	24275	295	24180
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$	24050	24040	10	23853	197	23920
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2}$	23900	23819	81	23766	134	23700
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$	22700	22570	130	22560	140	22445
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$	22200	22080	120	22060	140	22150
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	21600	21550	50	21400	200	21590
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	21100	20950	150	20940	160	20920
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	20500	20366	134	20360	140	20390
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$	20050	20020	30	19820	200	19950

Рис. 2. Будова комплексів  $\text{Sm}(\text{III})$  з  $\text{mphpd}$  (а) та  $\text{dmhpd}$  (б)

ного оточення іона  $\text{Sm}^{3+}$  та існування в розчині одного типу сполуки [15].

Однак форма спектрів та спектральне розщеплення ліній для досліджуваних комплексів залишається незмінним, що дозволяє зробити висновок про близьке координаційне оточення іонів  $\text{Sm}^{3+}$ , незалежно від  $\beta$ -дикетонатних лігандів (рис. 2).

Зважаючи на високе координаційне число  $\text{Sm}(\text{III})$ , одержати координаційно насичені трискомплекси з  $\beta$ -дикетонами практично неможливо і координаційна ємність металу доповнюється додатково координуваними молекулами води, які, як відомо, гасять люмінесценцію. Тому, для підвищення люмінесцентних властивостей досліджуваних сполук було синтезовано комплекси з фенатроліном (Phen), який витісняє з внутрішньої координаційної сфери молекули  $\text{H}_2\text{O}$ . В ІЧ-спектрах  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  спостерігається той же набір характеристичних смуг, що і для монокомплексів (табл. 2). В ЕСП  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  (табл. 3) основні смуги відпо-

відних  $f-f$ -переходів іонів  $\text{Sm}(\text{III})$  зазнають низькочастотного зсуву ( $\Delta\nu_{\text{max}} \approx 100-150 \text{ см}^{-1}$ ) з невеликим збільшенням інтенсивності поглинання за рахунок збільшення екрануючої дії донорних атомів нітрогену фенатроліну на  $4f$ -електрони іонів лантанідів. Внаслідок цього відбувається незначне аксіальне викривлення координаційного вузла  $f$ -металу при витісненні молекул води з внутрішньої координаційної сфери комплексу та координації молекули Phen до іону  $\text{Ln}^{3+}$  двома гетероатомами нітрогену, але форма та положення смуг аналогічне до відповідних смуг в ЕСП монолігандних сполук, що свідчить про близьку будову координаційного вузла для моно- та фенатролінвмісних комплексів.

Електронні спектри поглинання металоолімерних комплексів самарію аналогічні до ЕСП металокомплексів та мають набір смуг переходів з основного стану  ${}^6\text{H}_{5/2}$  для  $\text{Sm}^{3+}$  (рис. 3), але спостерігається незначний зсув максимумів основних смуг поглинання в бік низьких частот ( $\nu_{\text{компл.}} - \nu_{\text{полім.}} \approx 10-50 \text{ см}^{-1}$ ), що є

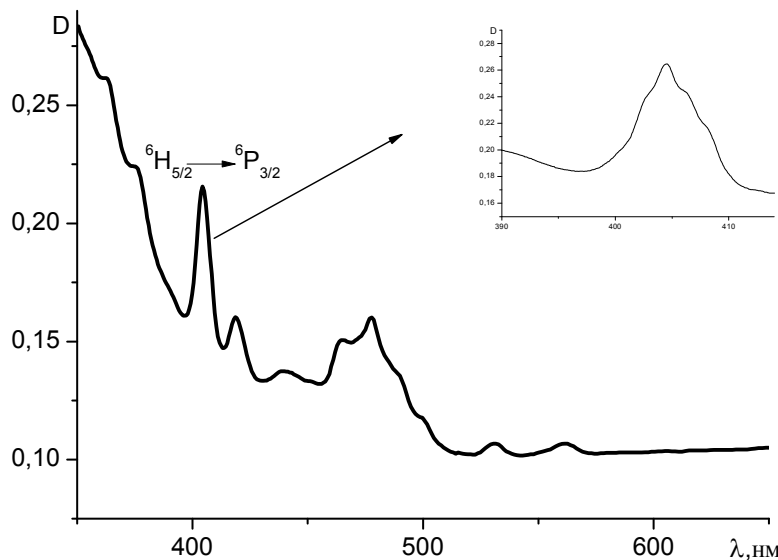


Рис. 3. ЕСП комплексу  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$ , візка – деталізований спектр в діапазоні 390–410 нм

свідченням ослаблення зв'язку металу з донорними атомами  $\beta$ -дикетонів у полімері, обумовлене незначним викривленням координаційного поліедру внаслідок утворення жорсткого полімерного каркасу.

Загалом же, структура спектрів металохелатів та полі- $\beta$ -дикетонатів  $\text{Sm}(\text{III})$  практично однакова, що є наслідком відсутності суттєвих структурних змін найближчого оточення іона лантаніду при переході від мономерного до полімерного комплексу.

Безпосереднє фотозбудження іонів лантанідів малоефективне через слабку їх здатність поглинати світло унаслідок низького коефіцієнта світлопоглинання власних переходів всередині 4f-оболонки. Цю проблему можна вирішити за допомогою передачі енергії збудження на іони лантанідів з органічних молекул (так званих «фотоантен»). При цьому обов'язковою умовою ефективної люмінесценції координаційної сполуки є наявність більш високо розташованих, у порівнянні з резонансними рівнями лантанідів, збудженого триплетного ( $T_1$ ) рівня ліганду (ширина енергетичного зазору  $\sim 2500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ ) [15]. Енергії триплетних рівнів  $\beta$ -дикетонів були розраховані виходячи зі спектру фосфоресценції комплексу  $\text{Gd}(\text{III})$  з даними лігандами (розчин хлороформу,  $C_{\text{Gd}}=1\cdot 10^{-3}\text{ М}$ ) та встановлено, що для метакроїлацетофеноату гадолінія значення  $E_{T_1}=19920\text{ см}^{-1}$ , а для  $\text{Cd}(\text{dmpd})_3$   $E_{T_1}=20190\text{ см}^{-1}$ . Знайдені значення енергії лігандів лежать вище резонансного рівня іону  $\text{Sm}(\text{III})$  ( ${}^4G_{5/2}$ ,  $17850\text{ см}^{-1}$ ), що має сприяти перенесенню енергії з лігандів на іон лантаніду.

Всі синтезовані комплекси самарію з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами проявляють характерне помаранчеве випромінювання у видимому діапазоні спектру. На рис. 4 наведені спектри збудження (а) та 4f-люмінесценції (б) комплексів  $\text{Sm}(\text{III})$  з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами в твердому стані. В спектрах збудження люмінесценції  $\beta$ -дикетонатів самарію спостерігається широка дифузна смуга в інтервалі 300–370 нм (напівширина лінії  $\sim 120\text{ нм}$ ), в якій відбувається збудження як органічного ліганду, так і іону самарію, і ця смуга є суперпозицією смуг емісії координованих лігандів і випромінювального рівня  $\text{Sm}^{3+}$  ( ${}^4G_{5/2}$ ).

В спектрах 4f-люмінесценції твердих зразків комплексів присутні чотири смуги власної люмінесценції катіона самарія(III), обумовлених переходами зі збудженого рівня  ${}^4G_{5/2}$  на підрівні основного мультиплету  ${}^6H_J$ :  ${}^6H_{5/2}$  ( $\lambda_{\text{max}}=563\text{ нм}$ ),  ${}^6H_{7/2}$  ( $\lambda_{\text{max}}=598\text{ нм}$ ),  ${}^6H_{9/2}$  ( $\lambda_{\text{max}}=644\text{ нм}$ ) та  ${}^6H_{11/2}$  ( $\lambda_{\text{max}}=708\text{ нм}$ ). Найбільшу інтенсивність люмінесценції ( $I_L$ ) має заборонений магнітно-дипольний перехід  ${}^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ , який є надчутливим, трохи меншу – дозволений електро-дипольний перехід  ${}^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ , переходи  ${}^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$  та  ${}^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$  характеризуються найменшою  $I_L$  (рис. 4,б; табл. 4). При цьому інтенсивність люмінесценції  $\text{Sm}(\text{dmpd})_3$  в 1,5 рази нижча, ніж для  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$ , що може бути обумовлено неоднорідним розподілом металу в олігомерній матриці та екрануванням випромінюючих центрів сусідніми молекулами олігомеру.

Слід відзначити, що положення максимумів випромінювання в спектрах люмінесценції твер-

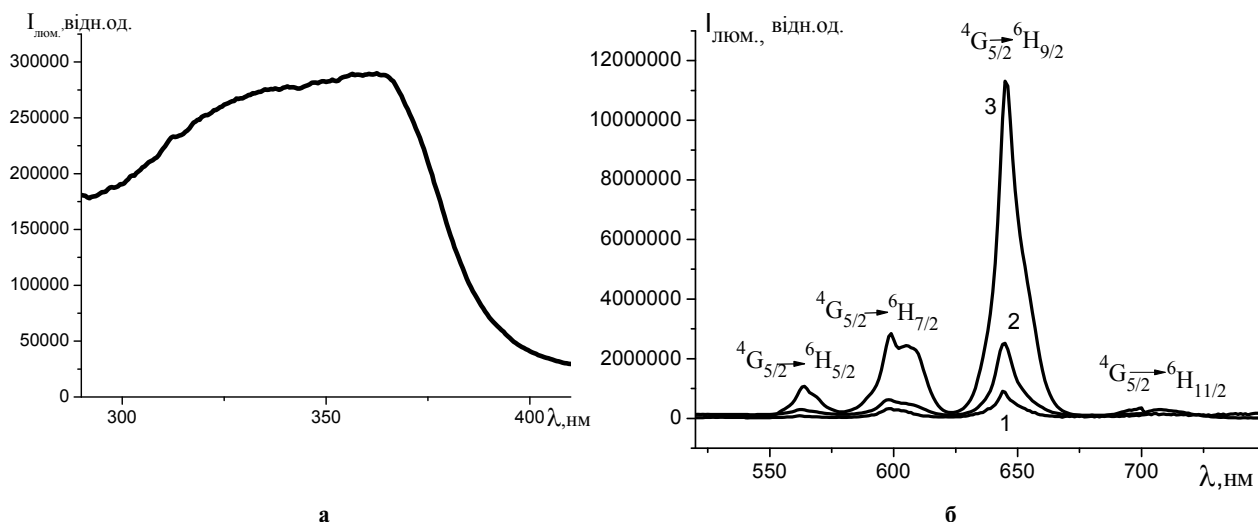


Рис. 4. Спектри збудження ( $\lambda_{\text{ем}}=644$  нм) (а) та 4f-люмінесценції (б) комплексів  $\text{Sm}(\text{dmphd})_3$  (1),  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$  (2) та  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  (3) в твердому стані ( $\lambda_{\text{збудж}}=325; 357; 362$  нм, відповідно,  $T=298$  К)

Таблиця 4

#### Люмінесцентні характеристики $\beta$ -дикетонатних сполук $\text{Sm}(\text{III})$

Комплекс	Перехід ( $\lambda_{\text{нм}} / I_{\text{л}} = \text{ум.од.}$ )								$\Phi_{4f}$ , ум.од.
	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$		${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$		${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$		${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$		
	$\lambda_{4f \text{ л.}}$	$I_{\text{л}} \cdot 10^6$	$\lambda_{4f \text{ л.}}$	$I_{\text{л}} \cdot 10^6$	$\lambda_{4f \text{ л.}}$	$I_{\text{л}} \cdot 10^6$	$\lambda_{4f \text{ л.}}$	$I_{\text{л}} \cdot 10^6$	
$\text{Sm}(\text{mphpd})_3$ , т.	563	1,21	598	6,37	644	12,11	706	1,62	0,0033
$\text{Sm}(\text{mphpd})_3$ , р.	563	0,98	597 603 608	5,35	645	11,42	708	1,03	0,00021
$\text{Sm}(\text{dmphd})_3$ , т.	562	0,86	596	3,74	644	6,74	706	0,83	–
$\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$ , т.	564 568	5,09	598 605	23,61	645	47,52	700 708	4,56	0,0043
$\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$ , р.	563	4,34	599 606	21,17	645	34,45	709	3,68	–
$[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_{\text{н}}, \text{т}$	560	1,32	596	6,62	644	37,01	704	1,88	0,0055
$[\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_{\text{н}}, \text{т}$ .	563	5,33	597	23,78	644	57,87	707	5,07	0,0078

дого зразка  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$  та його розчину в хлороформі практично не змінюються (табл. 4), що свідчить про однакове координаційне оточення іона  $\text{Sm}^{3+}$  в розчині та твердому стані. Привертає увагу розщеплення смуги флуоресценції  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  в розчині на три максимуми; крім того, для розчинів спостерігається тенденція зменшення інтенсивності люмінесценції у порівнянні з твердим станом, що, ймовірно, обумовлено впливом молекул розчинника.

Структура спектрів 4f-люмінесценції комплексу  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  ідентична спектрам  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4, б, спектри 2 і 3), проте спостерігається невеликий ( $20\text{--}35 \text{ см}^{-1}$ ) батохромний зсув максимумів випромінювання та розщеплення спектральних ліній, що, ймовірно, пов'язано з викривленням симетрії коорди-

наційного поліедру іону  $\text{Sm}(\text{III})$  в змішаннолігандному комплексі. Інтегральна інтенсивність люмінесценції ЗЛК приблизно в 4 рази вища, ніж гідратованого комплексу, що є наслідком гасіння люмінесценції молекулами води, з одного боку, а, іншого боку, в ЗЛК самарію відбувається внутрішньо-молекулярне перенесення енергії з  $\beta$ -дикетона на Phen ( $E_T(\text{Phen}) < E_T(\text{mphpd})$ ), що приводить до зближення енергії триплетних рівнів органічних лігандів з випромінюючим рівнем  $\text{Sm}(\text{III})$   ${}^4G_{5/2}$  та забезпечує яскраву емісію лантаніду.

У випадку полімерних комплексів самарію з метакроїлацетофеноном метал-центрована емісія іону  $\text{Sm}^{3+}$  спостерігається тільки у видимому діапазоні спектру (рис. 5), при цьому спектри випромінювання полі- $\beta$ -дикетонатів  $\text{Sm}(\text{III})$

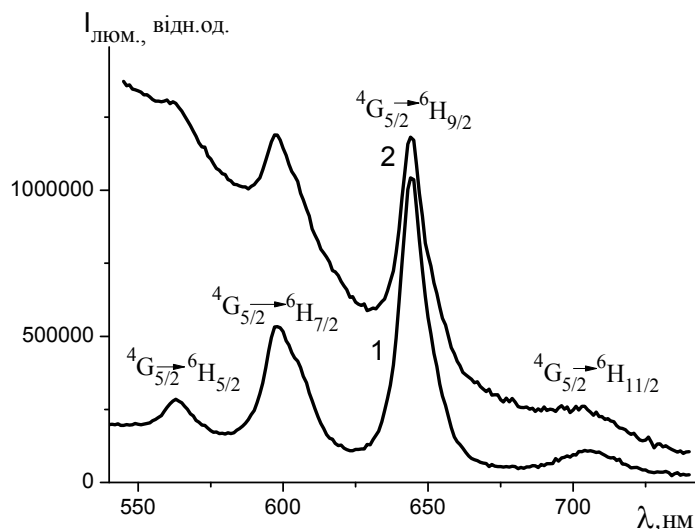


Рис. 5. Спектри люмінесценції комплексів  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$  (1) та  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$  (2) в твердому стані ( $T=298 \text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{збудж}}=362 \text{ нм}$ )

аналогічні до спектрів люмінесценції металокомплексів, а інтенсивність люмінесценції полімерів  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$  і  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n$  вища (у 3 та в 1,2 рази, відповідно), ніж мономерних комплексів, що обумовлено наявністю більшої кількості випромінюючих центрів в полімерах.

Смуги люмінесценції для наведених збуджених станів в  $[\text{Sm}(\beta\text{-dik})_3]_n$  зсунуті в короткохвильову ділянку на 2–3 нм відносно відповідних смуг в спектрах люмінесценції металокомплексів (табл. 4), а перехід  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ , розщеплений на чотири компоненти (максимально можливе число штарківського розщеплення  $J+1/2$ ), що вказує на низьку симетрію полімерних комплексів самарію. Але відсутність розщеплення найбільш інтенсивної смуги переходу  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  свідчить про наявність одного випромінюючого центру емісії для всіх комплексів. Дослідження люмінесцентних властивостей полімерного комплексу з Phen (табл. 4) показали, що введення другого ліганду збільшує ефективність молекулярної флуоресценції лантаніду внаслідок додаткового перенесення енергії і збільшення сенсibiliзації флуоресценції. В металополімерах, порівняно з мономерними металохелатами, збільшується інтенсивність люмінесценції, що, можливо, обумовлено видаленням молекул води з координаційної сфери іона лантаніду, і, як наслідок, відбувається зменшення безвипромінювальної дезактивації іону  $\text{Sm}^{3+}$  через передачу енергії електронного збудження у внутрішні коливання атома гідрогену в зв'язку O–H в молекулах води.

Слід відзначити, що інтенсивність люмінесценції самарієвих комплексів відносно невели-

ка за рахунок розсіювання енергії випромінювання на високорозташованих підрівнях основного стану. Розрахунок квантових виходів 4f-люмінесценції іонів  $\text{Sm}(\text{III})$  ( $\varphi_{4f}$ ) проводився з урахуванням інтегральної інтенсивності люмінесценції усіх переходів крім переходу  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ , внесок якого складає менш 1% (табл. 4). Встановлено, що для комплексу  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$  у розчині  $\varphi_{4f}$  в 15 разів менший, ніж в твердому зразку (0,00021 та 0,0033, відповідно), а заміна в металокомплексі молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , які вважаються найбільш ефективними гасителями люмінесценції, на молекулу фенантроліну, приводить до збільшення квантового виходу люмінесценції  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  до 0,0043. Квантові виходи 4f-люмінесценції твердих полімерних комплексів  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$  та  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n$  становлять 0,0055 та 0,0078, відповідно, що в 1,6 та 1,8 разів, відповідно, більше порівняно з мономерними сполуками. Для самарієвого комплексу з dmhpd величину  $\varphi_{4f}$  розрахувати не вдалось, оскільки зразок має низьку інтенсивність сигналу та час життя  $<30 \text{ мкс}$ .

#### Висновки

Здійснені дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей комплексних сполук  $\text{Sm}(\text{III})$  з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами показали, що в комплексах іон лантаніду утворює міцний шестичленний цикл з бідентано координованими лігандами, а молекули води доповнюють внутрішню координаційну сферу до  $KЧ=8$ . Враховуючи розщеплення ліній в електронних спектрах і в спектрах люмінесценції, комплексам на основі диметилгептендіону властива нижча симетрія, ніж комплексам на ос-

нові метакроїлацетофенону, а саме  $C_{4v}$  та  $C_4$ , відповідно, координаційний поліедр – квадратна антипризма. Координаційно ненасичені  $\beta$ -дикетонати Sm(III) легко приєднують донорний ліганд (фенантролін), який витісняє молекули  $H_2O$  (ОН-осцилятори) за рахунок утворення більш міцних зв'язків з центральним іоном. При цьому інтенсивність смуг НЧП в спектрах поглинання зростає внаслідок поляризуючої дії молекули Phen на іон лантаніду. Всі досліджувані сполуки проявляють інтенсивну 4f-люмінесценцію в видимій ділянці спектру, причому сполуки, які містять фенантроліновий ліганд, забезпечують значне зростання інтенсивності люмінесценції. Близькі різниці енергій між триплетними рівнями  $\beta$ -дикетонатних лігандів і резонансним рівнем лантаніду обумовлюють однакове внутрішньомолекулярне перенесення енергії від  $\beta$ -дикетонатного фрагменту до іона самарію. Не дуже висока люмінесценція сполук самарію може бути пояснена тим, що у Sm(III) енергія перших збуджених рівнів менша та найближче розташована до них, у зв'язку з чим більше проявляється безвипромінювальна дезактивація збудженого стану іона.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Binnemans K.* Lanthanide-based luminescent hybrid materials // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol.109. – No. 9. – P.4283-4374.
2. *Copolymers of rare earth elements complexes with unsaturated  $\beta$ -diketones and N-vinylcarbazole for OLEDs / I. Savchenko, A. Bereznytska, Ya. Fedorov, E. Trunova // Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2014 – Vol.590. – P.49-57.
3. *Preparation and photoluminescence of a novel  $\beta$ -diketone ligand containing electro-transporting group and its europium(III) ternary complex / N.-J.Xiang, L.M. Leung, S.-K. So, M.L. Gong // Spectrochim. Acta, Part A.* – 2006. – Vol.65. – No. 3-4. – P.907-911.
4. *Efficient electroluminescence from new lanthanide ( $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ) complexes / Yu J., Zhou L., Zhang H., Zheng Y., Li H., Deng R., Peng Z., Li Z. // Inorg. Chem.* – 2005. – Vol.44. – No. 5. – P.1611-1618.
5. *Enhancement of the luminescent intensity of the novel system containing  $Eu^{3+}$ - $\beta$ -diketonate complex doped in the epoxy resin / D.F. Parra, H.F Brito., J.R. Matos, L.C.Dias // Appl. Polym Sci.* – 2002. – Vol.83. – P.2716-2726.
6. *Синтез, спектрально-люмінесцентные и полимеризационные свойства акрилатодибензоилметаната европия (III) / Н.В. Петроченкова, М.В. Петухова, А.Г. Мирочник, В.Е. Карасев // Коорд. химия.* – 2001. – Т.27. – № 9. – С.717-720.
7. *Получение и люминесцентные свойства комплексов Pr(III), Sm(III), Eu(III), Nd(III) и Yb(III) с производными пропан-1,3-диона / Мешкова С.Б. Топилова З.М., Матийчук В.С. Походько Н.Т., Ковалевская И.П., Ракипов И.М., Дора П.Г. // Коорд. химия.* – 2011. – Т.37. – № 4. – С.305-311.
8. *Белозерова О.А., Чердиченко А.Г.* Синтез и люминесцентные свойства фенантролиновых комплексов самария ( $Sm^{3+}$ ) с дибензоилметаном // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2013. – Т.27. – № 7. – С.120-123.
9. *Synthesis, characterization, and luminescent properties of polymer complexes of Nd (III) with  $\beta$ -dicarbonyl ligands / Bereznytska O., Savchenko I., Ivakha N., Trunova O., Rusakova N., Smola S., Rogovtsov O. // Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – Vol.12. – Article No. 338.
10. *Мономерні та полімерні комплекси ербію(III) з  $\beta$ -дикарбонільними лігандами / Трунова О.К., Бережницька О.С., Іваха Н.Б., Роговцов О.О., Савченко І.О. // Укр. хім. журнал.* – 2015. – Т.81. – № 9. – С.12-19.
11. *Лантанідні комплекси та полімери аліацетоацетатів Nd (III), Er (III), Yb (III) як прекурсори люмінесцентних матеріалів / Іваха Н.Б., Бережницька О.С., Трунова О.К., Савченко І.О., Смола С.С., Русакова Н.В. // Укр. хім. журнал.* – 2018. – Т.84. – № 3. – С.3-12.
12. *The new nanosized system on the basis Eu (III) complexes as precursors for organic electroluminescence diodes / Bereznytska O., Savchenko I., Denysova Z., Rusakova N., Fedorov Ya., Veligura L., Rogovtsov O., Trunova E. // Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2014. – Vol.590. – P.58-65.
13. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 466 с.
14. *Li Y.-Y. Yan B., Guo L.* Photophysical properties of ternary  $RE^{3+}$  ( $RE=Eu, Tb, Sm$ ) hybrids with  $\beta$ -diketone functionalized linkages and 4-(4-nitrostyryl)pyridine through coordination bonding // *J. Fluoresc.* – 2012. – Vol.22. – No. 2. – P.729-736.
15. *Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина, С.В. Бельтюкова.* – К.: Наукова думка, 1989. – 254 с.

Надійшла до редакції 30.01.2019



**SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF Sm(III) COMPLEXES WITH UNSATURATED  $\beta$ -DIKETONES**

O.K. Trunova <sup>a,\*</sup>, O.S. Berezhnytska <sup>a</sup>, Ya.V. Fedorov <sup>a</sup>,  
N.V. Rusakova <sup>b</sup>, S.S. Smola <sup>b</sup>

<sup>a</sup> V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>b</sup> A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine, Odesa, Ukraine

\* e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

New monometallic, mixed ligand and polymeric complexes of Sm(III) with unsaturated  $\beta$ -diketones (2-methyl-5-phenyl-1-pentene-3,5-dione and 2,6-dimethyl-1-heptene-3,5-dione) and phenatrolin have been synthesized and investigated in solutions and solid state in the present work. The structure and spectral-luminescent characteristics of the synthesized complexes have been determined. It was shown that  $\beta$ -diketonate ligands in the complexes were coordinated to the lanthanide ion bidentate cyclically and the coordination environment of the cation remained unchanged during polymerization; however, there was an increase in the symmetry of the polyhedron. It was established that metal complexes and polymers exhibited effective 4f-luminescence in the visible region of the spectrum. The luminescence intensity was higher for mixed-alloy complexes and the luminescent characteristics of the Sm(dmhpd)<sub>3</sub> complexes were lower than those for Sm(mphpd)<sub>3</sub>; but the similar energy differences between the triplet levels of the ligands and the resonance level of lanthanide caused the same intramolecular energy transfer from the  $\beta$ -diketonate fragment to the samarium ion. The comparison of spectrophotometric and luminescence characteristics of metal complexes and polymers on their basis was carried out and it was determined that the main parameters of 4f-luminescence (integral intensity and quantum yield) in metal-polymers were considerably increased in comparison with monomeric analogues.

**Keywords:** complexes; unsaturated  $\beta$ -diketones; samarium (III); metal polymers; luminescence.

**REFERENCES**

1. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical Reviews*, 2009, vol. 109, pp. 4283-4374.
2. Savchenko I., Berezhnytska A., Fedorov Ya., Trunova E. Copolymers of rare earth elements complexes with unsaturated  $\beta$ -diketones and N-vinylcarbazole for OLEDs. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2014, vol. 590, pp. 49-57.
3. Xiang N.-J., Leung L.M., So S.-K., Gong M.L. Preparation and photoluminescence of a novel  $\beta$ -diketone ligand containing electro-transporting group and its europium(III) ternary complex. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006, vol. 65, pp. 907-911.
4. Yu J., Zhou L., Zhang H., Zheng Y., Li H., Deng R., Peng Z., Li Z. Efficient electroluminescence from new lanthanide (Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) complexes. *Inorganic Chemistry*, 2005, vol. 44, pp. 1611-1618.
5. Parra D.F., Brito H.F., Do Rosario Matos J., Dias L.C. Enhancement of the luminescent intensity of the novel system containing Eu<sup>3+</sup>- $\beta$ -diketonate complex doped in the epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 83, pp. 2716-2726.
6. Petroshenkova N.V., Petukhova M.V., Mirochnik A.G., Karasev V.E. Europium(III) acrylatodibenzoylmethanate: synthesis, spectroscopy (IR, luminescence), and polymerization properties. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2001, vol. 27, pp. 676-679.
7. Meshkova S.B., Topilova Z.M., Matiichuk V.S., Pokhodylo N.T., Kovalevskaia I.P., Rakipov I.M., Doga P.G. Synthesis and luminescence properties of the Pr(III), Sm(III), Eu(III), Nd(III), and Yb(III) complexes with propane-1,3-dione derivatives. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2011, vol. 37, pp. 309-315.
8. Belozerova O.A., Cherednichenko A.G. Synthesis and luminescence properties of phenatrolin complexes of samarium (Sm<sup>3+</sup>) with dibenzoylmethane. *Journal of Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2013, vol. 27, pp. 120-123.
9. Berezhnytska O., Savchenko I., Ivakha N., Trunova O., Rusakova N., Smola S., Rogovtsov O. Synthesis, characterization, and luminescent properties of polymer complexes of Nd(III) with  $\beta$ -dicarbonyl ligands. *Nanoscale Research Letters*, 2017, vol. 12, article no. 338.
10. Trunova O.K., Berezhnytska O.S., Ivakha N.B., Rogovtsov O.O., Savchenko I.O. Monomeric and polymeric complexes of erbium (III) with  $\beta$ -dicarbonyl ligands. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 2015, vol. 81, pp. 12-19.
11. Ivakha N.B., Berezhnytska O.S., Trunova O K., Savchenko I.O., Smola S.S., Rusakova N.V. Lanthanide complexes and polymers of Nd (III) allyacetacetates, Er (III), Yb (III) as precursors of luminescent materials. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 2018, vol. 84, pp. 3-12.
12. Berezhnytska O., Savchenko I., Denysova Z., Rusakova N., Fedorov Ya., Veligura L., Rogovtsov O., Trunova E. The new nanosized system on the basis Eu (III) complexes as precursors for organic electroluminescence diodes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2014, vol. 590, pp. 58-65.
13. Nakamoto K., *IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii* [Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Mir Publishers, Moscow, 1991. 466 p. (in Russian).
14. Li Y.-Y., Yan B., Guo L. Photophysical properties of ternary RE<sup>3+</sup> (RE=Eu, Tb, Sm) hybrids with  $\beta$ -diketone functionalized linkages and 4-(4-nitrostyryl)pyridine through coordination bonding. *Journal of Fluorescence*, 2012, vol. 22, pp. 729-736.
15. Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efyushina N.P., Bel'tyukova S.V., *Spektrofotometricheskie i luminescentnye metody opredeleniya lantanoidov* [Spectrophotometric and luminescent methods for determination of lanthanides]. Naukova Dumka Publishers, Kyiv, 1989. 254 p. (in Russian).