

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

На правах рукопису

ФЕДОРОВ ЯРОСЛАВ ВІТАЛІЙОВИЧ



УДК 541.49: 546.659 + 546.661 + 547.442– 54-386

**КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ Sm (III) ТА Eu (III) З НЕНАСИЧЕНИМИ
β-ДИКЕТОНАМИ ТА МЕТАЛОПОЛІМЕРИ НА ЇХ ОСНОВІ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2016

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
Калібабчук Валентина Олександрівна
Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця
завідувач кафедри медичної та загальної хімії,

доктор хімічних наук, професор
Штеменко Олександр Васильович
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
завідувач кафедри неорганічної хімії

Захист відбудеться «30» червня 2016 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03680,
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: 03680, Київ-142, просп. Палладіна, 32/34.

Автореферат розісланий «27» травня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат хімічних наук



Г.Г. Яремчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Координаційні сполуки лантанідів з органічними лігандами на сьогоднішній день є перспективними з точки зору створення люмінесцентних матеріалів, оскільки вони мають високу термостабільність, монохромність випромінювання і досить високу квантову ефективність. β -Дикетонати самарію(III) та європію(III), які випромінюють у видимій області спектру, через специфіку електронної будови атомів цих металів, є одними з найбільш ефективних прекурсорів для електролюмінесцентних пристроїв (OLED).

В той час, як комплекси з β -дикетонами, що містять насичені аліфатичні та ароматичні замісники, досліджено досить ґрунтовно, у науковій літературі обмежені відомості стосовно синтезу та дослідженню комплексів Sm(III) та Eu(III) з ненасиченими β -дикетонами, залишаються відкритими питання про особливості їх будови і властивості. Оскільки низькомолекулярні комплекси не технологічні, що обумовлено їх агрегацією чи кристалізацією, постає питання синтезу метало- та кополімерів, що дозволить одержувати термічно та механічно стійкі сполуки.

Полімеризація комплексів лантанідів, що містять ненасичені замісники в α -положенні хелатного кільця, дозволить одержати однорідні за хімічним складом термічно та механічно стійкі металополімерні сполуки, в яких буде збільшено кількість випромінюючих центрів, що призведе до зростання ефективності люмінесценції. Слід відмітити, що процеси полімеризації комплексів Sm(III) та Eu(III) практично не вивчено, відсутні дані щодо їх будови та спектрально-люмінесцентних характеристик.

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. Все вище викладене обумовлює розвиток досліджень по розробці методів синтезу, як лігандів, що містять ненасичені замісники в хелатному кільці, так і металокомплексів та полімерів на їх основі.

Таким чином, синтез, дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей металокомплексів та полімерів Sm(III) і Eu(III) з ненасиченими β -дикетонами та отримання металоорганічних світловипромінюючих планарних гетероструктур на їх основі являється актуальною задачею сучасної координаційної хімії як з теоретичної, 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, форміати та пропіонати, комплексонати та алкілтіокарбомінати 3-*d* та 4-*d* металів) та неорганічних матеріалів» (282Е) (№ держ. реєстрації 0108U000591, 2008-2011 рр.), «Гетерофазний синтез (CVD-, темплатний) нових лігандів і координаційних сполук Ge, Mo, Gd, Yb-прекурсорів функціональних матеріалів» (296Е) (№ держ. реєстрації 0112U002294, 2012-2014

pp.), «Нові типи нанокompозитних 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 pp.); «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 pp.).

Мета і задачі дослідження. *Мета роботи* полягала у синтезі, дослідженні спектрально-люмінесцентних властивостей металокомплексів та полімерів Sm(III) і Eu(III) з ненасиченими β -дикетонами та отриманні металоорганічних світловипромінюючих планарних гетероструктур на їх основі.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні *задачі*:

- синтезувати β -дикетони з ненасиченими замісниками (2-метил-5-фенілпентен-1-діон-3,5 (mphpd), 2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5 (dmhpd)) та моно- і змішанолігандні комплекси Sm(III) і Eu(III) на їх основі;
- встановити склад, будову та спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих координаційних сполук;
- провести гомо- та кополімеризацію мономерних комплексів $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$ $\text{Ln}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$ ($\text{Ln}(\text{III})=\text{Sm}, \text{Eu}$), вивчити кінетику їх радикальної полімеризації, визначити властивості і будову металополімерів;
- оцінити можливість використання синтезованих полімерів Sm(III) та Eu(III) для створення металоорганічних світловипромінюючих планарних гетероструктур.

Об'єкти дослідження - координаційні сполуки європію (III) і самарію (III) з ненасиченими β -дикетонами, метало- та кополімери зі стиролом та вінілкарбазолом на основі синтезованих комплексів.

Предмет дослідження - синтез, будова та спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих лантанідних β -дикетонатів.

Методи дослідження: для встановлення хімічного та гідратного складу одержаних лігандів та комплексів використано ПМР-спектроскопію, елементний та диференціально-термічний аналізи. Будову комплексів досліджено методами ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття (СДВ). Спектрально-люмінесцентні властивості сполук вивчені з використанням методів електронної спектроскопії поглинання та люмінесцентної спектроскопії. Методами динамічного розсіювання світла, TEM- та SEM- електронної мікроскопії досліджено нанорозмірність та однорідність хімічного складу синтезованих сполук.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше одержано 6 нових металокомплексів Sm(III) та Eu(III) з ненасиченими β -дикетонами (mphpd, dmhpd) складу $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Phen}$ та $\text{Ln}(\text{dmhpd})_m$. Доведено, що комплекси на основі mphpd є мономерними сполуками, а на основі dmhpd - олігомерами. На основі аналізу Штарківського розщеплення спектральних ліній встановлено симетрію та будову координаційного поліедру синтезованих комплексів. Показано, що для β -

дикетонатів лантанідів властиво $KЧ=8$, тетрагональна симетрія (C_4 , C_{4v}), що відповідає координаційному полієдру квадратна антипризма.

На основі метакроїлацетофеноатів $Sm(III)$ та $Eu(III)$ вперше синтезовано та досліджено 9 нових метало- та кополімерів зі стиролом та вінілкарбазолом. Встановлено, що при полімеризації координаційне оточення іону лантаніду залишається незмінним, але спостерігається підвищення симетрії полієдру до C_{3v} (двохшаркова тригональна призма). Показано перевагу одержання металополімерів шляхом гомополімеризації перед інтеркаляцією металів в олігомерну матрицю.

Досліджено спектрально-люмінесцентні характеристики металокомплексів та полімерів на їх основі в розчинах, твердому стані, плівках і показано, що всі сполуки проявляють ефективну люмінесценцію, характерну для іонів $Sm(III)$ та $Eu(III)$, і мають більш високі $4f$ -люмінесцентні характеристики у порівнянні з відомими насиченими β -дикетонатними комплексами. Причому, для полімерних комплексів обох лантанідів інтенсивність та квантовий вихід люмінесценції вищі ніж для мономерних сполук, а інтенсивність люмінесценції сполук самарію є нижчою ніж для сполук європію за рахунок меншої різниці в енергії збудженого та основного рівнів лантанідів.

Методом електронної мікроскопії встановлено, що одержані металополімери мають однорідну будову - рівномірний розподіл іону лантаніда в полімерній матриці.

Доведено, що синтезовані комплекси та їх металополімери в полярних органічних розчинниках (ДМФА, хлороформ) є нанодисперсними системами з розміром частинок 30 - 80 нм. При чому у хлороформу середній розмір наночастинок значно менший, ніж у ДМФА, що обумовлює застосування хлороформу як оптимального розчинника для отримання тонких однорідних плівок.

На основі синтезованих металополімерів $Sm(III)$ і $Eu(III)$ вперше створено 20 нових планарних гетероструктур, для яких спостерігається яскрава електролюмінесценція при напругах 8-22В.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені методи синтезу ненасичених β -дикетонатних комплексів $Sm(III)$ та $Eu(III)$ дозволяють отримувати сполуки заданого складу для всього ряду лантанідів. Вдосконалені методи полімеризації комплексів можуть бути використані для одержання однорідних за хімічним складом металополімерних матеріалів на основі β -дикетонатів з ненасиченими замісниками з високими люмінесцентними характеристиками.

На основі отриманих полімерних комплексів створені робочі прототипи одно-, дво- та трьох шарового світлодіодів ITO/Ln-металополімер/Al, ITO/PEDOT:PSS/Ln-металополімер/Al та ITO/PEDOT:PSS/Ln-металополімер/PVK/Al (Ln= $Sm(III)$, $Eu(III)$) з яскравою електролюмінесценцією. Отримані результати свідчать про перспективність використання синтезованих металополімерів, як прекурсорів в органічних електролюмінісцентних пристроях.

Особистий внесок здобувача. Основний об'єм експериментальної роботи, а також обробка і попередній аналіз одержаних результатів 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. Труновою О.К. та к.х.н. Бережницькою О.С. Синтез ненасичених β -дикетонів проводився за участю к.х.н А.О. Гудими. Методика дослідження процесів полімеризації та кополімеризації і їх результати обговорювались з д.х.н. І.О.Савченко (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Спектри люмінесценції були записані та обговорені з д.х.н. Н.В.Русаковою та к.х.н. С.С. Смолою (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України). Виготовлення гетероструктур та вивчення їх електролюмінесцентних характеристик проводилось за участю к.х.н. Г.Я. Гродзюк (ТОВ «НАНОМЕДТЕХ») та к.ф.-м.н. З.Л. Денисової (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України).

Апробація роботи. Основні результати дослідження були представлені та обговорені на XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (6-11 июня 2011г., Суздаль, Россия.), 9th International IUPAC Conference on Polysolvat-Solvent Complexes & Intercalates (11-14 September 2012, Kiev, Ukraine.), VI Науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазовій та нафтохімічній промисловості» (25-28 квітня 2012р., Львів, Україна.), 9th International conference «Electronic Processes in inorganic materials», (20-24 May 2013, Lviv, Ukraine.), II Міжнародній конференції «Прикладна фізико-неорганічна хімія» (23-26 вересня 2013р., Севастополь, Україна.), II Міжнародній науково-практичній конференції «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (22-24 травня 2013р., Кременчук, Україна.), 6 Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (1-4 жовтня 2013р., Чернівці, Україна.), XIX Українській конференції з неорганічної хімії (7 – 11 вересня 2014р., Одеса, Україна), 12th International Conference on Materials Chemistry(20-23 July 2015, York, UK).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей в фахових наукових журналах і 10 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 основних розділів, висновків і списку використаних джерел (182 найменувань). Матеріали дисертації викладено на 159 сторінках, включають 24 таблиць і 67 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

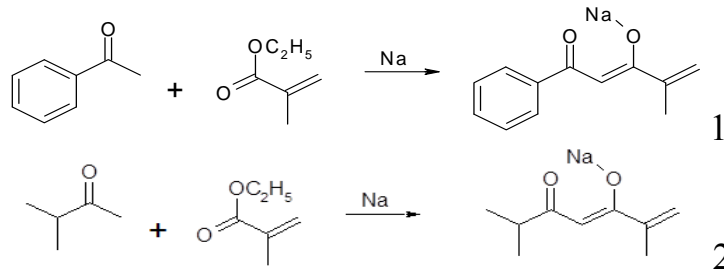
У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних даних щодо основних методів синтезу β -дикетонів та комплексів лантанідів на їх основі, узагальнено інформацію стосовно їх будови та спектрально-люмінесцентних властивостей. Розглянуто особливості процесів полімеризації металокомплексів та можливості застосування β -дикетонатів Ln(III) як емісійних шарів в OLED. На підставі критичного аналізу літературних джерел сформульовано основні задачі роботи.

У **другому розділі** наведено перелік вихідних речовин для синтезу ненасичених β -дикетонів та комплексів Sm(III) та Eu(III) на їх основі, викладено

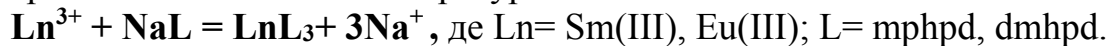
експериментальні методики синтезу лігандів, комплексів та металополімерів, а також використані в роботі фізико-хімічні методи дослідження.

Ненасичені β -дикетони синтезовані конденсацією Кляйзена з етилового естеру метакрилової кислоти та ацетофенону (mphpd, 1) або 2-метилбутанону-2 (dmhpd, 2) відповідно:



Ідентифікацію β -дикетонів проведено елементним аналізом ($C_{12}H_{11}O_2Na$ (теор./експ.,%) –С 68,55/68,31; Н 5,28/5,20; Na 10,82/10,94; $C_9H_{14}O_2Na$ - С 61,02/60,95; Н 7,91/7,85; Na 12,99/12,90) та ЯРМ 1H спектроскопією.

Синтез β -дикетонатів Sm(III) та Eu(III) проводили взаємодією неорганічних солей лантанідів та натрієвою сіллю відповідного β -дикетону у водно-спиртових розчинах при мольному співвідношенні реагентів 1:3 та невеликому надлишку ліганду при рН 8-9 за кімнатної температури:



Синтез ЗЛК з фенантроліном здійснювали у спиртових розчинах при співвідношенні $Ln(mphpd)_3:Phen=1:1$. Склад одержаних комплексів встановлено елементним аналізом з урахуванням ДТА і він відповідає формулам $Ln(mphpd)_3 \cdot 2H_2O$ або $Ln(mphpd)_3 \cdot Phen$.

Полімеризацію синтезованих комплексів $Ln(mphpd)_3$ проводили при $80^\circ C$ в розчині диметилформаміду при концентраціях комплексів 0,05 М та ініціатора 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрилу) (АІБН) 0,0005 М в термостаті протягом 20 год. Одержаний металополімер осаджували з розчину *i*-пропанолом. Кінетику радикальної полімеризації вивчали dilatометричним методом протягом 3 год. при $80^\circ C$ в ДМФА та концентраціях мономеру і АІБН 0,05 М і 0,0005 М відповідно.

Кополімеризацію синтезованих β -дикетонатів лантанідів зі стиролом (Styrol) та вінілкарбазолом (VK)) проводили в розчині ДМФА при $80^\circ C$ та співвідношенні комплекс:мономер=1÷99 та 5÷95 (масові %) з ініціатором АІБН, концентрація якого становила 1% від маси мономеру.

Комплекси лантанідів з dmhpd є олігомерними сполуками, тому не потребують дослідження процесів полімеризації.

У **третьому розділі** представлено результати спектрально-люмінесцентних досліджень металокомплексів Sm(III) та Eu(III) з синтезованими β -дикетонами у розчині та твердому стані.

В ІЧ-спектрах β -дикетонатів лантанідів (табл.1) в області 1575-1590 і 1520-1555 cm^{-1} спостерігаються смуги валентних коливань зв'язків ($C=O$) та ($C=C$) відповідно. Зсув цих смуг в низькочастотну область порівняно з відповідними смугами в ІЧ-спектрах β -дикетонів та їх розщеплення є доказом утворення металокомплексів. Для комплексів лантанідів з mphpd при 1659 (Sm) та 1660 cm^{-1} (Eu) спостерігається смуга $\nu_s(C=C)$, що свідчить про ненасиченість даних сполук. Для комплексів $Ln(dmhpd)_m$

ця смуга відсутня, що вказує на їх полімерність за рахунок олігомеризації самого ліганду в процесі його синтезу.

Таблиця 1 - Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах комплексів Ln(III) (Ln=Sm, Eu) з β -дикетонами (cm^{-1}).

Комплекс	$\nu(\text{M-O})$ + $\delta_{\text{хел.кільця}}$	ν_{as} (C \equiv C)	ν_{s} (C \equiv O)	ν_{s} (C=C)	ν_{as} (C \equiv O)	ν (H ₂ O)
Sm(mphpd) ₃ ·2H ₂ O	418;438;458; 489; 576;636	1560	1592	1659 _{розщ}	1427	3230 3414
Eu(mphpd) ₃ ·2H ₂ O	412;418; 432; 482; 516;531 575;638	1557; 1542 1536	1609; 1594 _{пл} 1579 _{пл}	1660 _{розщ}	1440 _{пл} 1425 1411 _{пл}	3243 3427
Sm(dmphpd) _m ·2H ₂ O	489; 546,	1540	1545 _{пл.}	-	1459	3390
Eu(dmphpd) _m ·2H ₂ O	473; 482; 518	1540	1575 _{пл.}	-	1452	3379
Sm(mphpd) ₃ Phen	476; 512; 575; 641	1568	1596	1669	1434	3462
Eu(mphpd) ₃ Phen	436;487;518;574;63 0	1570	1594	1675	1448	3448

Проте, форма та положення смуг в ІЧ-спектрах всіх металокомплексів свідчать про бідентатно-циклічну координацію β -дикетонатних лігандів з делокалізованою системою π -зв'язків у хелатному кільці.

В ЕСП β -дикетонатних комплексів лантанідів присутній набір смуг поглинання у видимій області, які відповідають переходам з основного стану ${}^6\text{H}_{5/2}$ (Sm^{3+}) та ${}^7\text{F}_0$ (Eu^{3+}) на мультиплети збуджених рівнів. У табл.2 в якості прикладу наведені основні смуги $f-f$ переходів для β -дикетонатів Eu(III).

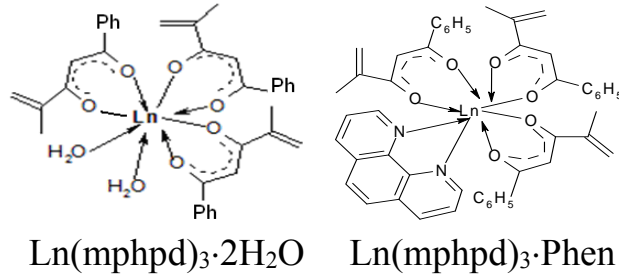
Таблиця 2 - Енергії переходів (cm^{-1}) в ЕСП β -дикетонатах Eu(III).

Перехід	$\text{Eu}_{\text{aq}}^{3+}$	Eu(mphpd) ₃	Eu(mphpd) ₃ Phen	Eu(dmphpd) _m
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_0$	28244	28200	28250	-
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	27670	27313	27298	27450
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_4$	26620	26580	26540	26560
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$	26300	26200	26075	26030
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_5$	25400	25450	25310	25280
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$	24408	24350	24280	24360
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	21519	21420	21390	21250
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	19025	18920	18850	18890
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$	17277	17140	17115	17100

В порівнянні з положенням смуг поглинання в спектрах відповідних аква-іонів лантанідів, в ЕСП металокомплексів відбувається батохромний зсув «надчутливих» переходів (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ для Sm^{3+} та ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ для Eu^{3+}) на 50-200 cm^{-1} , що пов'язано як з утворенням комплексів, так і зі зміною симетрії координаційного поліедру.

В ЕСП комплексів Ln(III) з обома β -дикетонами для переходів ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_j$ ($j=2;1$) Eu(III) та ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ Sm(III) спостерігається тільки одна нерозщеплена НЧП смуга, що свідчить про існування в розчині одного типу сполуки. Зсув максимуму смуги ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ становить 99 cm^{-1} для Eu(mphpd)₃ та 269 cm^{-1} для Eu(dmphpd)_m, а ν_{max} для

смуги ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ для обох комплексів зазнає зміщення \sim на 100 cm^{-1} , що характерно для сполук з високим КЧ. У спектрах поглинання обох самарієвих дикетонатів напівширина НЧП смуги ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ складає $220\text{-}270 \text{ cm}^{-1}$, що властиво сполукам низької симетрії. Проте форма спектрів та спектральне розщеплення ліній для досліджуваних комплексів кожного лантаніду залишається незмінним, що дозволяє зробити висновок про близьке координаційне оточення іонів Ln^{3+} , не залежно від β -дикетонатного ліганду. Враховуючи дані ІЧ-спектроскопії та ДТА, схематичну будову лантанідних β -дикетонатів можна зобразити наступним чином:



При утворенні комплексів під дією кристалічного поля лігандів положення вище вказаних НЧП смуг в ЕСП кожного лантаніду зазнають зміщення і за його величиною можна судити про відхилення від іонності зв'язку лантанід-ліганд. Для смуг ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ та ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ були розраховані параметри ковалентності зв'язку Ln-O : нефелоксетичний параметр (β), параметр ковалентності ($b^{1/2}$), параметр Sinha (δ) та сили осцилятора (P) (табл. 3).

Таблиця 3 - Параметри ковалентності зв'язків Ln-O в β -дикетонатних комплексах Ln(III) ($\text{Ln(III)} = \text{Sm, Eu}$).

Комплекс	Перехід	$P_{\text{експ}} \cdot 10^6$	β	δ	$b^{1/2}$
$\text{Sm(mphpd)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$	4,2	0,9916	0,8	0,063
$\text{Sm(mphpd)}_3 \cdot \text{Phen}$	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$	5,1	0,99	1,01	0,07
Sm(dmphpd)_m	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$	3,6	0,9908	0,93	0,068
$\text{Eu(mphpd)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	1,64	0,995	0,5	0,05
$\text{Eu(mphpd)}_3 \cdot \text{Phen}$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	1,85	0,994	0,603	0,0547
Eu(dmphpd)_m	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	1,3	0,987	1,31	0,08

Як видно з табл.3, найбільші значення β мають мономерні β -дикетонати Європію, яким відповідають і найменші значення $b^{1/2}$ та δ , що вказує на менший вклад ковалентної складової у зв'язок Ln-O для $\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3$, ніж для $\text{Sm}(\beta\text{-dik})_3$.

Для комплексів Eu(III) ковалентний внесок зростає від мономерного комплексу до олігомеру в ряду $\text{Eu(mphpd)}_3 < \text{Eu(mphpd)}_3 \cdot \text{Phen} < \text{Eu(dmphpd)}_m$, що обумовлено незначною деформацією координаційного поліедру внаслідок проходження процесів олігомеризації. За зміною параметрів ковалентності комплекси Sm(III) можна розмістити у ряд: $\text{Sm(mphpd)}_3 < \text{Sm(dmphpd)}_m < \text{Sm(mphpd)}_3 \cdot \text{Phen}$, з якого видно, що максимальний вклад ковалентної складової спостерігається для $\text{Sm(mphpd)}_3 \cdot \text{Phen}$. Очевидно, що донорна молекула фенатроліну сприяє перерозподілу електронної густини в β -дикетонатному фрагменті, що викликає певну деформацію координаційного вузла.

Розраховані параметри ковалентності для сполук Sm та Eu свідчать про те, що зі зростанням порядкового номера елемента та зменшенням його іонного радіусу

зменшується ступінь ковалентності зв'язку Ln-ліганд і зростає міцність іонного зв'язку.

У всіх синтезованих β -дикетонатах Sm(III) та Eu(III) спостерігається $4f$ -люмінесценція у видимій області. Розраховані значення енергії триплетних рівнів лігандів ($E_{T\text{mphpd}}=19920 \text{ см}^{-1}$, $E_{T\text{dmphd}}=20190 \text{ см}^{-1}$) лежать вище випромінювальних рівнів іонів Sm(III) (${}^4G_{5/2}$, 17850 см^{-1}) та Eu(III) (5D_0 , 17250 см^{-1}), що свідчить про можливість внутрішньо-молекулярного переносу енергії збудження з нижчих триплетних рівнів β -дикетонів на випромінюючі рівні іонів лантанідів.

В спектрах люмінесценції (СЛ) всіх синтезованих сполук самарію спостерігаються три смуги, які відповідають переходам ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ($\lambda_{\text{max}}=562 \text{ нм}$), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ($\lambda_{\text{max}}=599 \text{ нм}$) та ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ($\lambda_{\text{max}}=645 \text{ нм}$) (рис.1; 2). При цьому максимальна інтенсивність характерна для надчутливого магнітно-дипольного переходу ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$.

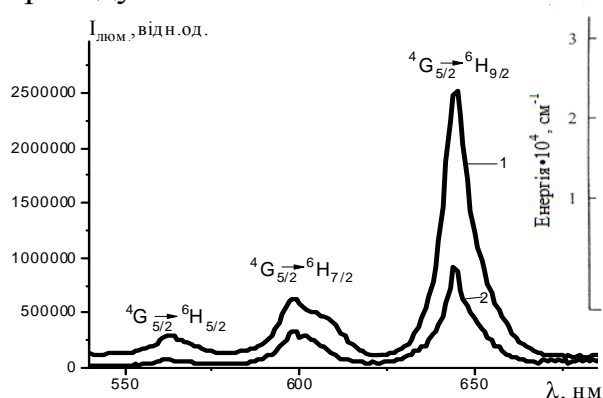


Рисунок 1 - Спектр люмінесценції комплексів Sm(mphpd)₃·2H₂O (1) та Sm(dmphd)_m (2) в твердому стані ($\lambda_{\text{зб.}}=357 \text{ нм}$; $T=298\text{K}$) Врізка: схема енергетичних рівнів іону самарію(III).

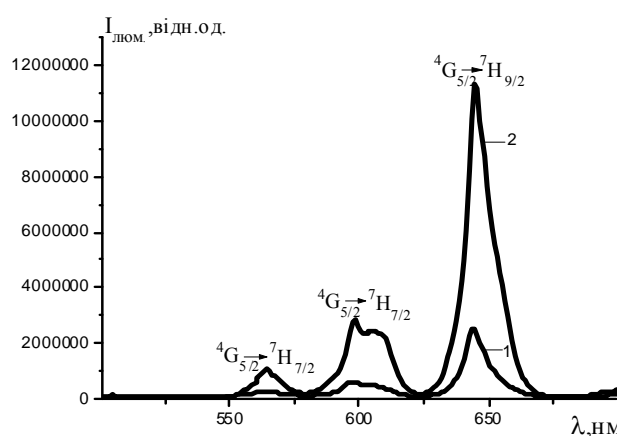


Рисунок 2 - Спектр люмінесценції комплексів Sm(mphpd)₃·2H₂O (1) та Sm(mphpd)₃·Phen (2) в твердому стані ($\lambda_{\text{зб.}}=357 \text{ нм}$, $T=298 \text{ K}$).

Положення максимумів випромінювання в СЛ розчину та твердого зразка Sm(mphpd)₃ практично не змінюються, що свідчить про однакове координаційне оточення іона Sm³⁺ в розчині та твердому стані. Інтенсивність люмінесценції Sm(dmphd)_m в 1,5 рази нижча, ніж для Sm(mphpd)₃, що може бути обумовлено неоднорідним розподілом металу в олігомерній матриці та екрануванням випромінюючих центрів сусідніми молекулами олігомеру.

Структура спектрів $4f$ -люмінесценції Sm(mphpd)₃·Phen ідентична спектрам Sm(mphpd)₃·2H₂O (рис.2), проте спостерігається невеликий ($20\text{-}35 \text{ см}^{-1}$) батохромний зсув максимумів випромінювання та розщеплення спектральних ліній, що, ймовірно, пов'язано з викривленням симетрії координаційного поліедру іону Sm(III) в ЗЛК. Слід відзначити, що інтегральна інтенсивність ЗЛК в 4 рази вища, ніж гідратованого комплексу, що є наслідком гасіння люмінесценції молекулами води з одного боку, а з другого боку, в ЗЛК самарію відбувається внутрішньо-молекулярне перенесення енергії з mphpd-на Phen ($E_{T\text{Phen}} < E_{T\text{mphpd}}$), що призводить до зближення E_T органічних лігандів з випромінюючим рівнем Sm(III) ${}^4G_{5/2}$ та забезпечує яскраву емісію лантаніду.

Розраховані значення квантових виходів $4f$ -люмінесценції (ϕ_{4f}) для комплексу

$\text{Sm}(\text{mphpd})_3$ складають 0,00021 ($\lambda_{\text{зб.}}=371$ нм) та 0,00033 ($\lambda_{\text{зб.}}=420$ нм) у розчині та 0,0055 для твердого зразка.

Спектри люмінесценції комплексних сполуки $\text{Eu}(\text{III})$ як в розчинах, так і в твердому стані, мають набір смуг поглинання, характерних для іону Eu^{3+} , які обумовлені переходами зі збудженого рівня $^5\text{D}_0$ на мультиплети основного підрівня $^7\text{F}_J$ ($J=0\div 4$) (рис.3, врізка). Найбільшу інтенсивність має смуга з максимумом при 613 нм, що відповідає переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Смуги значно меншої інтенсивності відносяться до переходів $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (577 нм), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (590-593 нм), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (649 нм та $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, (692-697 нм) (рис.3;4).

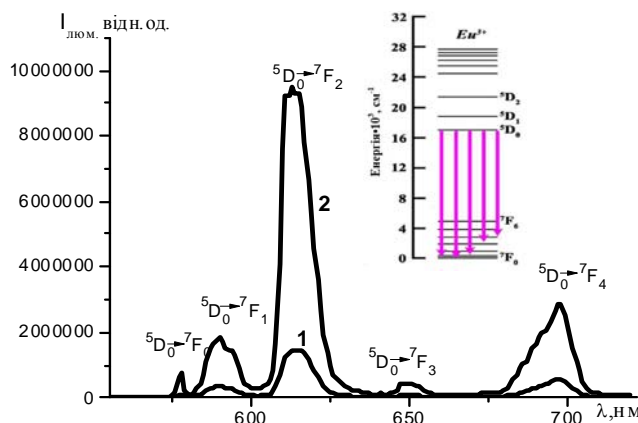


Рисунок 3- Спектри люмінесценції комплексу $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ в розчині хлороформу (1, $\lambda_{\text{зб.}}=364$ нм) та в твердому стані (2, $\lambda_{\text{зб.}}=362$ нм), $T=298\text{K}$

Як видно з рис.3, структура СЛ комплексу $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ в розчині (1) та твердому стані (2) аналогічна що свідчить про незмінність будови комплексу при розчиненні. Але $I_{\text{люм.}}$ розчинів $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ є значно меншою, ніж для твердих зразків, що пов'язано гасінням люмінесценції молекулами розчинника. Форма, інтенсивність та розщеплення спектральних ліній в СЛ комплексу $\text{Eu}(\text{dmhpd})_m$ (рис.4, спектр 2) подібна до СЛ $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$, що

свідчить про близьку будову координаційних поліедрів для обох комплексів.

Спектр люмінесценції змішано-лігандного комплексу $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot \text{Phen}$ (рис. 4, спектр 3) відрізняється за характером розщеплення і розподілу інтенсивностей смуг від спектрів люмінесценції гідратованого комплексу. В ЗЛК інтенсивність синглетної смуги переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ($\lambda_{\text{max}}=578$ нм) близька до інтенсивності $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -переходу ($\lambda_{\text{max}}=590$ нм). Перехід $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ проявляється у вигляді розщепленої смуги з максимумами при 611, 617 та 624 нм, інтенсивність яких різна - останній максимум спостерігається у вигляді плеча. Менш інтенсивні смуги переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ уширені порівняно з $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ та мають дифузний характер (691-697 нм). Все вище перераховане може свідчити про низьку симетрію синтезованого ЗЛК.

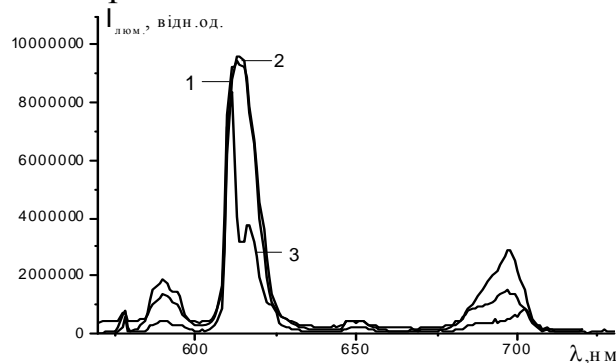


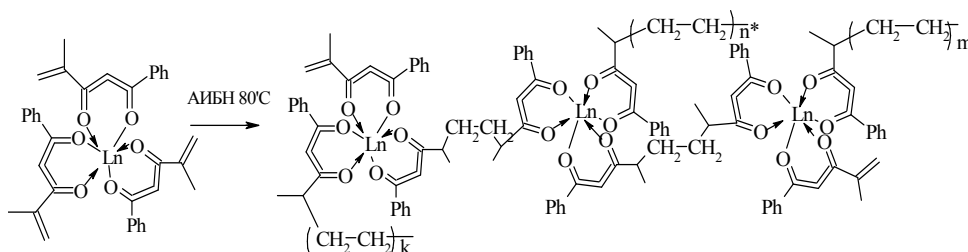
Рисунок 4 - Спектри люмінесценції комплексів $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ (1); $\text{Eu}(\text{dmhpd})_m$ (2) та $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot \text{Phen}$ (3) в твердому стані ($\lambda_{\text{зб.}}=364$ нм, $T=298$ К).

На відміну від ЗЛК Sm , для комплексу Eu з фенантроліном $I_{\text{люм.}}$ зменшується ~в 1,5 рази, що може бути обумовлено, як зменшенням числа молекул координованих лігандів (1 молекула Phen замінює 2 молекули H_2O), так і природою зв'язку метал-ліганд. Зменшення ковалентності зв'язку іону Eu^{3+} з донорними

атомами лігандів (табл. 3), ймовірно, перешкоджає передачі енергії від триплетного рівня β -дикетонатного ліганду на іон лантаніда, тим самим відбувається екранування випромінюючих центрів Європію, що призводить до зниження інтенсивності люмінесценції. Проте, значення квантового виходу люмінесценції для $\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{-Phen}$ (0,059) більший ніж для $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ (0,031) в 1,9 рази, що обумовлено переносом енергії при збудженні з триплетних рівнів всіх 4-х молекул лігандів в ЗЛК (а не тільки з 3-х молекул β -дикетону у випадку монометального комплексу) на резонансний рівень 5D_n іону Eu^{3+} , що, в свою чергу, сприяє меншому впливу зворотнього перенесення енергії з металу на ліганди. Крім того, у зв'язку з розширенням зони триплетного стану органічної частини молекули в комплексі $\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{-Phen}$ підсилюється антенний ефект, і, як наслідок збільшуються люмінесцентні властивості іону лантаніду

Четвертий розділ присвячений вивченню процесів полімеризації та спектрально-люмінесцентних властивостей металополімерів.

Процес радикальної полімеризації синтезованих моно-комплексів проходить за схемою:



Кінетику полімеризації вивчали при концентрації металокомплексів 0,3 М.

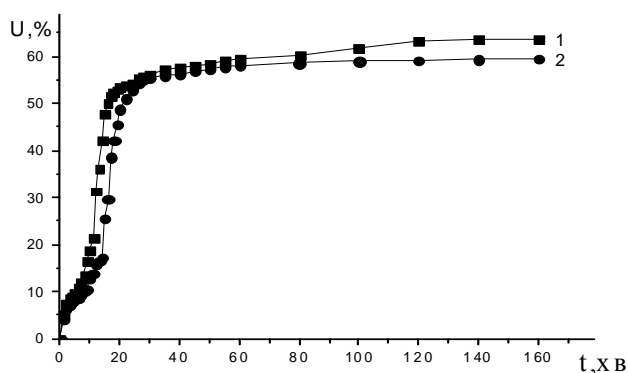


Рисунок 5 - Кінетичні криві полімеризації комплексів $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ (1) та $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$ (2) в розчині ДМФА (0,03М) при 80°C з ініціатором АІБН.

за порядком величини корелює зі швидкостями реакції полімеризації метакроїлацетонатів перехідних металів, які наведено в літературі.

Таблиця 4 - Кінетичні параметри реакцій полімеризації комплексів $\text{Sm}(\text{III})$ та $\text{Eu}(\text{III})$ з метакроїлацетофеноном

Кінетичні параметри	$\text{Eu}(\text{mphpd})_3$	$\text{Sm}(\text{mphpd})_3$
$V_p \cdot 10^4$, моль/($\text{дм}^3 \cdot \text{с}$)	2,72	1,34
$V_{зр} \cdot 10^4$, с^{-1}	5,43	6,38
$K_\Sigma \cdot 10^3$, $\text{дм}^{3/2}/(\text{моль}^{1/2} \cdot \text{с})$	77,7	81,6

Кінетичні криві полімеризації (рис. 5) β -дикетонатів лантанідів мають експоненціальний характер, який властивий кінетичній залежності реакції другого порядку. Загальний вигляд кривих полімеризації обох комплексів, а відповідно і кінетичні параметри (табл.4), практично не відрізняються, що обумовлено однаковою електронною будовою зовнішнього енергетичного рівня іонів Європію та самарію.

Як видно з табл. 4, мономерні комплекси полімеризуються з досить високою швидкістю, причому значення V_p

Зростання K_Σ обумовлено високою стійкістю полімерних комплексів лантанідів порівняно з металополімерами 3d-металів

Положення основних смуг поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих полімерних комплексів близькі між собою та з положенням аналогічних смуг в спектрах мономерних β -дикетонатів: $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$ - $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})=1554 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})=1598 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})=1429$; 1456 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C})=1671 \text{ cm}^{-1}$; $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ - $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})=1554 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})=1601 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})=1422$; 1450 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C})=1674 \text{ cm}^{-1}$. Проте в спектрах металополімерів у порівнянні з $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$ смуги $\nu(\text{C}-\text{O})$ та $\nu(\text{C}-\text{C})$ трохи зміщені в область довгих частот, що дозволяє припустити ослаблення зв'язку метал-ліганд для полімеру порівняно з мономерним комплексом. Крім того, смуги $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$ та $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ для полімерів спостерігаються як одна нерозділена смуга, що вказує на наявність спряжених зв'язків у молекулі ліганду. Відсутність в ІЧ-спектрах інтенсивних смуг подвійного зв'язку $\nu(\text{C}=\text{C})$ свідчить про полімерність сполук, а невеликі за інтенсивністю коливання в області $1660\text{-}1670 \text{ cm}^{-1}$ відносяться до кінцевих алкенових груп в структурі металополімерів.

Електронні спектри поглинання полімерних комплексів лантанідів схожі з ЕСП їх металокомплексів: у всіх зразках спостерігається рівна кількість як магнітно- і електродипольних, так і заборонених переходів з основного стану $^6\text{H}_{5/2}$ для Sm^{3+} та $^7\text{F}_0$ для Eu^{3+} (табл.5).

Таблиця 5 - Енергії переходів в ЕСП комплексів $\text{Sm}(\text{III})$ та $\text{Eu}(\text{III})$ з mphpd .

$\text{Sm}^{3+} (^6\text{H}_{5/2}) \nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$				$\text{Eu}^{3+} (^7\text{F}_0) \nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$			
Перехід	$\text{Sm}(\text{mphpd})_3$	$[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$	Δ	Перехід	$\text{Eu}(\text{mphpd})_3$	$[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$	Δ
$^4\text{H}_{7/2}$	28250	28230	20	L	28230	31150	50
$^6\text{D}_{3/2}$	27700	27650	50	E	27650	25220	70
$^6\text{P}_{7/2}$	26750	26670	80	$^5\text{D}_2$	26670	21230	20
$^4\text{L}_{15/2}$	25650	25600	50	$^5\text{D}_1$	25600	18890	85
$^6\text{P}_{3/2}$	24950	24940	10				

Для всіх комплексів європію смуга $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ переходу, який є не виродженим та не може бути розщепленим в будь-якому лігандному полі, представлена синглетом, що говорить про наявність одного типу випромінюючого центру. Найбільшою інтенсивністю характеризується надчутливий електро-дипольний перехід $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, що свідчить про асиметрію найближчого координаційного оточення Eu^{3+} . При цьому положення основних смуг поглинання в ЕСП європеймісних комплексів не зазнають суттєвих змін, що вказує на незмінність КЧ одержаних комплексу та металополімеру.

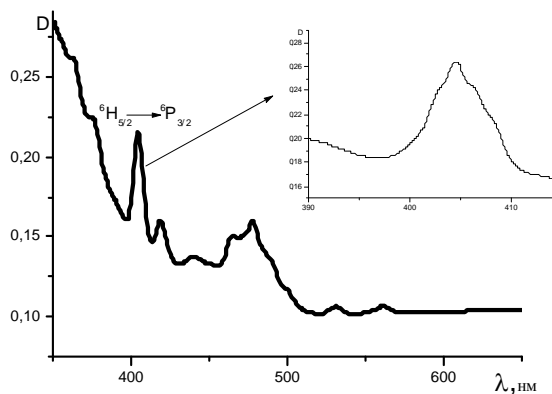
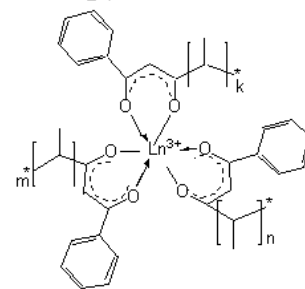


Рисунок 6 - Спектр дифузного відбиття комплексу $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$, (врізка- СДВ $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$).

Загальний вигляд спектрів дифузного відбиття полі- β -дикетонату самарію (рис. 6.) порівняно зі спектрами мономеру майже не змінюється, що є наслідком відсутності суттєвих структурних змін найближчого оточення іона лантаніда при переході від мономерного до полімерного комплексу.



Слід відзначити незначний батохромний зсув максимумів $f-f$ переходів в ЕСП

металополімерів порівняно зі спектрами металокомплексів, що є свідченням ослаблення зв'язку Ln-O за рахунок додаткової взаємодії іону лантаніду з сусідніми молекулами лігандів.

На основі метакроїлацетофеноатів Sm(III) та Eu(III) синтезовано кополімери зі стиролом та вінілкарбазолом (рис. 7), які були досліджені аналогічно металополімерам.

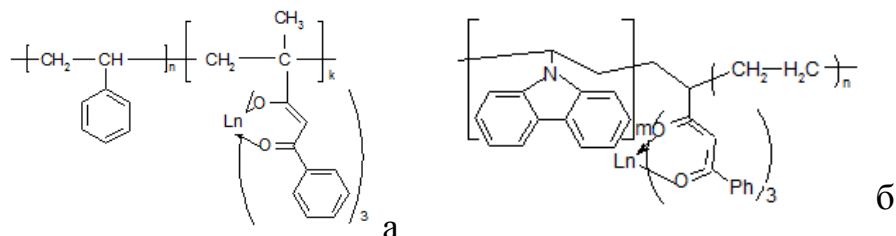


Рисунок 7 – Будова лантанідвмісних кополімерів зі стиролом (а) та вінілкарбазолом (б) (Ln=Sm(III), Eu(III)).

В ІЧ-спектрах кополімерів присутні коливання в області 1500-1600 cm^{-1} , що підтверджує бідентатно циклічну координацію β -дикетонатного ліганду до іону металу. В ЕСП кополімерів мають місце смуги π - π переходів ліганду ($\sim 35000 \text{ cm}^{-1}$), які накладаються на π - π переходи стиролу та вінілкарбазолу, а смуги, характерні для f - f переходів іонів Ln^{3+} , або відсутні, або мало інтенсивні та розширені. В ЕСП комплексу $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$ найбільш вираженими є смуги, які відповідають ${}^7\text{F}_0 \rightarrow \text{E}$ (25200 cm^{-1}), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (21212 cm^{-1}) та ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (18800 cm^{-1}) переходам, а в ЕСП кополімеру $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n[\text{Styrol}]_m$ при 24903 cm^{-1} проявляється слабка смуга переходу ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$. Слід відмітити, що в кополімерах батохромний зсув смуг поглинання трохи більший, ніж в металополімерах ($\Delta\nu \sim 40 \text{ cm}^{-1}$), що обумовлено складною будовою кополімерів, але координаційний вузол іону лантаніду зберігається.

Аналіз мікрофотографій (рис.8) підтверджує наявність металокомплексів у складі полімерних ланок традиційних полімерів.

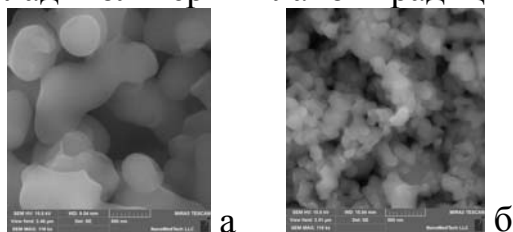


Рисунок 8 - SEM мікрофотографії порошоків $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{Styrol}]_m$ (а), $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$ (б), масштабна мітка 500 нм.

Для всіх синтезованих полімерних β -дикетонатів Eu(III) та Sm(III) спостерігається 4f-люмінесценція в видимій області. В спектрах люмінесценції сполук європію (рис. 9, 10) найбільшу інтенсивність мають смуги з максимумами в області $\sim 612 \text{ nm}$, що відповідають електро-дипольному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, який розщеплений на дві практично однакові компоненти з максимумами при 612 та 615 нм. Магнітно-дипольний перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ менш інтенсивний, однак також з вираженим розщепленням на дві компоненти, одна з яких проявляється в більш довгохвильовій області ($\lambda_{\text{max},1}=589$, $\lambda_{\text{max},2}=593 \text{ nm}$). Крім того, в спектрах проявляються смуги значно меншої інтенсивності, які відповідають ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (577-578 нм) переходу та електро-дипольним переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (648-653 нм) і ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, (691-700 нм).

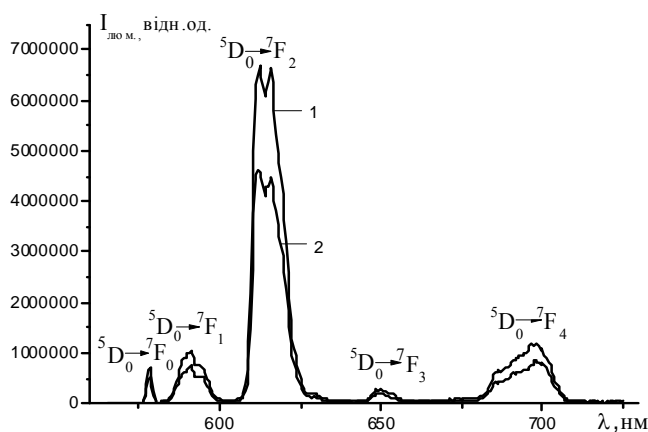


Рисунок 9- Спектр люмінесценції комплексів $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ (1) та $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n$ (2) в розчині CHCl_3 ($\lambda_{\text{зб.}}=362$ нм, $T=77$ К)

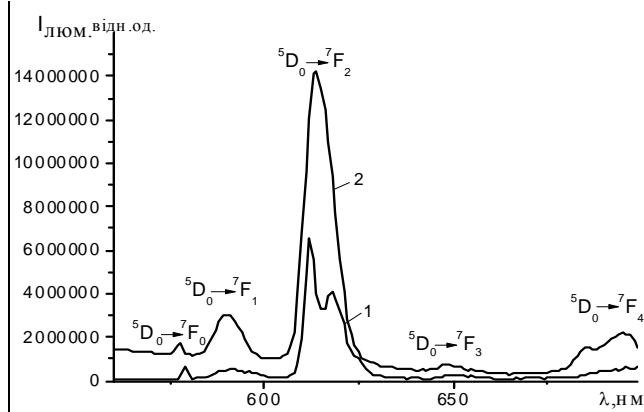


Рисунок 10 - Спектри люмінесценції комплексів $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$ (1, $\lambda_{\text{зб.}}=345$ нм) та $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n[\text{Styrol}]_m$ (2, $\lambda_{\text{зб.}}=362$ нм) в твердому стані, $T=298$ К

Спектри люмінесценції кополімерів (рис. 10) $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$ (1) та $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n[\text{Styrol}]_m$ (2) аналогічні до СЛ полімерів, одержаних гомополімеризацією. Однак, для $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$ інтенсивність люмінесценції дещо вища, ніж для $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n[\text{Styrol}]_m$, що, очевидно, обумовлено складною структурою кополімеру та екрануванням молекулами фенатроліну випромінювальних центрів іона європію.

За результатами спектральних досліджень було розраховано квантові виходи люмінесценції європейських металополімерів, які становлять 0,038 та 0,024 для $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ та $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n$ відповідно. Зменшення ϕ_{4f} для $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3(\text{Phen})]_n$, ймовірно пов'язано з тим, що фенантролін в полімерній матриці швидше екранує випромінюючі центри іонів європію, ніж знижує кількість безвипромінювальних втрат, витісняючи молекули розчинника з координаційної сфери металу.

Спектри люмінесценції європію при $T=77$ К дозволяють встановити симетрію ближнього координаційного оточення за величиною Штарківського розщеплення. Так для $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ інтенсивність смуги переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ значно нижча, ніж переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, що свідчить про асиметричність оточення іону лантаніду. Має місце наступний характер розщеплення смуг: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ - 2 компоненти, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ - 3 компоненти, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ - 5 компонент, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ - 6 компонент. Порівнюючи теоретичні і експериментально одержані значення Штарківського розщеплення, для металополімеру $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ властива симетрія найближчого координаційного оточення C_{3v} , а ймовірна будова координаційного поліедру - двохшпикова тригональна призма. У випадку змішанолігандного полімеру $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3(\text{Phen})]_n$ порівняно з $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ змінюється характер розщеплення смуг ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ (3 компоненти для переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ та 4 - для переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), що пов'язано зі зміною як складу сполуки, так і будови координаційного поліедру. Ймовірно, в $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3(\text{Phen})]_n$ оточення іону лантаніду має трохи нижчу локальну симетрію (але не нижче C_{2v}), що властиво комплексам ромбічної симетрії. Слід відмітити, що більш низька симетрія ЗЛ полімеру у порівнянні з металополімером знаходить підтвердження і у спектрах люмінесценції - чим нижча симетрія комплексів тим менша ефективність люмінесценції. Таким чином при приєднанні молекули

фенантроліну відбувається зміна будови координаційного поліедру та пониження симетрії найближчого координаційного оточення.

У випадку полімерних β -дикетонатів самарію метал-центрована емісія іону Sm^{3+} спостерігається у видимому діапазоні спектру (рис. 11) та має три смуги, що відповідають переходам ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ($\lambda_{\text{max}}=560$ та 562 нм для $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$ та $\text{Sm}(\text{dmphd})_m$ відповідно), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ($\lambda_{\text{max}}=596$ та 598 нм) і ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ переходу ($\lambda_{\text{max}}=644$ нм). Структура СЛ $[\text{Sm}(\beta\text{-dik})_3]_n$ аналогічна до СЛ металокомплексів, але інтенсивність люмінесценції полімерного та олігомерного комплексів є значно нижчою, ніж для $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$.

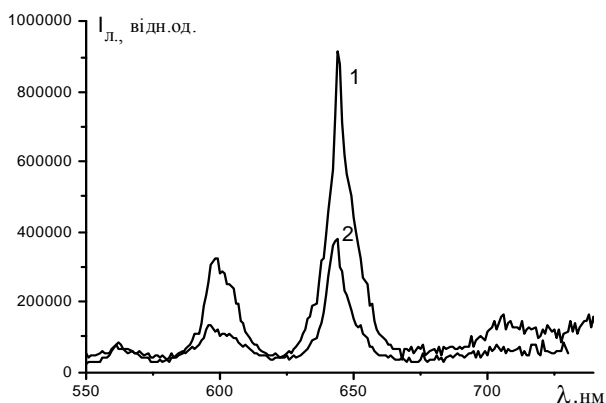


Рисунок 11 - Спектр люмінесценції комплексів $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$ (1) та $\text{Sm}(\text{dmphd})_m$ (2) в розчині CHCl_3 ($\lambda_{\text{зб.}}=362$ нм, T 77 К).

квантовий вихід люмінесценції твердого зразка $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$ становить 0,0043.

З метою практичного використання металополімерів записано спектр фотолюмінесценції плівки на основі полімеру $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ та кополімеру $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{VK}]_n$ (рис. 12).

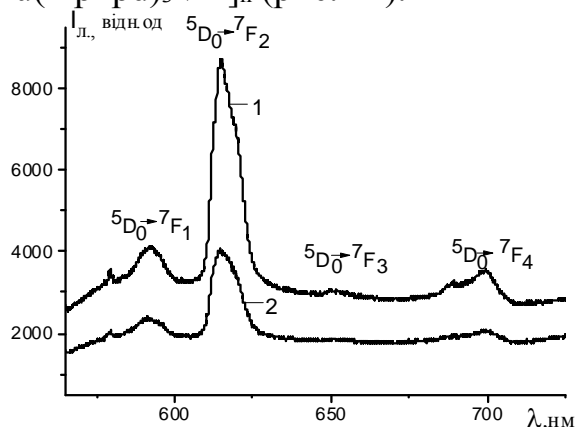


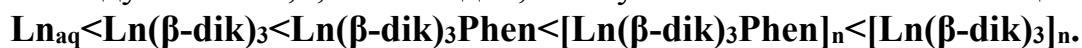
Рисунок 12 - Спектр фотолюмінесценції плівок $\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ (1), $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$ (2)

Різні значення λ_{max} в спектрах люмінесценції сполук самарію пов'язано, перш за все, з різним координаційним оточенням іону Sm^{3+} . Крім того, переважаючим шляхом безвипромінюючої дезактивації Sm^{3+} є передача енергії електронного збудження у внутрішні коливання атомів гідрогену у зв'язках С-Н, кількість яких у полімерних зразках значно збільшена порівняно з мономерними комплексами. Як відомо, основний рівень іону самарію ${}^4G_{5/2}$ складається з великого числа основних підрівнів, чим і можна пояснити невеликий зсув смуг та зниження люмінесценції в полімерах. Розрахований

СЛ плівок ідентичні зі спектрами розчинів. Напівширина основної смуги ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ($\lambda_{\text{max}}=614$ нм) менше 10 нм, тобто випромінювання практично монохромне, в той час як відомі органічні джерела дають широку смугу випромінювання з напівшириною ~ 100 нм в цій області спектра. Таким чином, плівки на основі металополімерів європейю в подальшому можуть бути використані в електролюмінесцентних пристроях в якості люмінесцентних шарів.

Як видно з представлених результатів інтенсивність люмінесценції сполук Eu^{3+} вища ніж Sm^{3+} , що ймовірно пов'язано з тим, що у $\text{Eu}(\text{III})$ більша різниця між енергіями збудженого та основного рівнів ($\Delta E_{\text{Sm}} \sim 70 \text{ см}^{-1}$, $\Delta E_{\text{Eu}} > 100-150$

см⁻¹), а також менша різниця енергій триплетного та синглетного рівнів для іона самарію. Низька люмінесценція сполук самарію обумовлена тим, що у Sm(III) менше енергія перших збуджених рівнів та розташованих найближче до них, у зв'язку з чим більше проявляється безвипромінювальна дезактивація збудженого стану іону. Таким чином, підсилення донорної здатності β -дикетонатного ліганду, а відповідно підсилення зв'язку Ln-O знижує ефективність переносу енергії збудження з ліганду на метал, і, як наслідок, знижує інтенсивність люмінесценції:



Аналіз даних електронної мікроскопії показав, що всі синтезовані сполуки, як мономерні так і полімери, є нанорозмірними системами (рис. 13) з розмірами частинок 10-40 нм та 50-100 нм відповідно, та мають однорідний хімічний склад.

При цьому структура полімерів на основі *trhpd* більш впорядкована, ніж олігомерних комплексів з *dmhpd*. Результати аналізу мікрофотографій порошоків та плівок та свідчать про

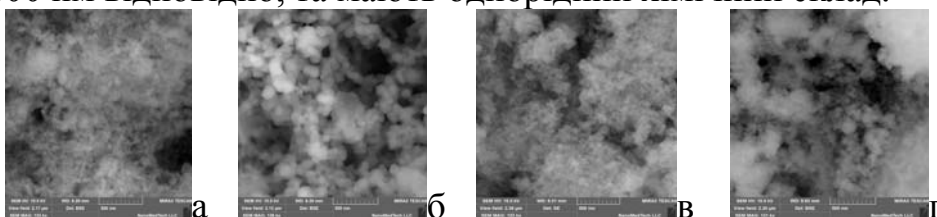


Рисунок 13 - SEM-мікрофотографії комплексів $\text{Eu}(\text{trhpd})_3$ (а), $[\text{Eu}(\text{trhpd})_3]_n$ (б), $\text{Eu}(\text{dmhpd})_m$ (в), $\text{Sm}(\text{dmhpd})_m$ (г), масштабна мітка 500нм.

рівномірний розподіл металу в полімерній матриці (рис. 14, а, б), а електроннограми зразків (рис.14, в) вказують на рентгеноаморфність комплексів та металополімерів.

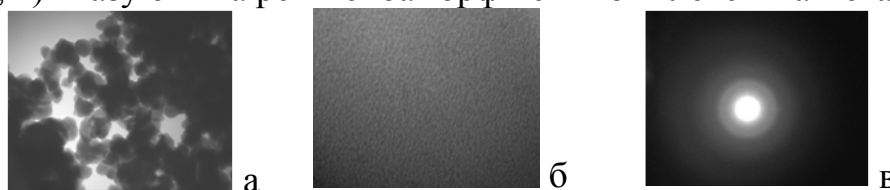


Рисунок 14 - TEM-мікрофотографії порошку (а), плівки (б) та електроннограма (в) $[\text{Eu}(\text{trhpd})_3]_n$, $U=150$ кВ

Методом динамічного розсіювання світла визначено розмір частинок синтезованих сполук у розчині диметилформаміду та хлороформу та встановлено їх розподіл за радіусами (рис. 15).

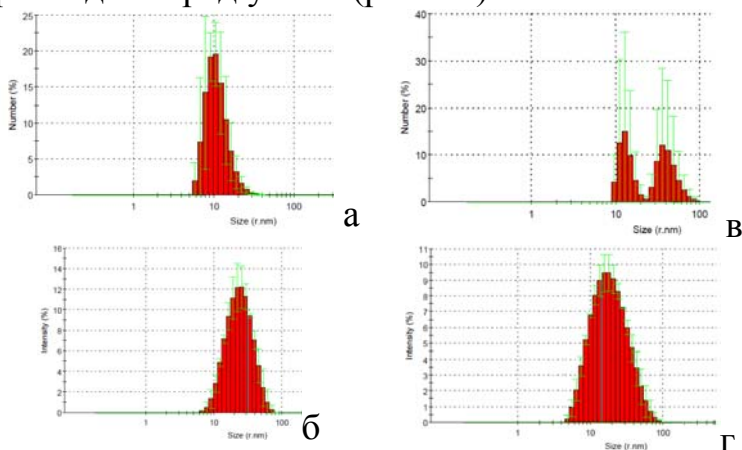


Рисунок 15 - Діаграми розподілу частинок $\text{Eu}(\text{trhpd})_3$ та $[\text{Eu}(\text{trhpd})_3]_n$ за радіусами в розчині хлороформу (а, б), та ДМФА (в, г).

В розчині хлороформу розмір частинок мономерних комплексів та металополімерів становить 35 і 48 нм відповідно (рис. 15, а, б) з рівномірним розподілом дисперсної фази у дисперсійному середовищі (монодисперсна система). В розчині ДМФА (рис. 15, в, г) частинки мають більший розмір ~ 60 нм ($\text{Eu}(\text{trhpd})_3$) та ~ 80 нм ($[\text{Eu}(\text{trhpd})_3]_n$) з бідисперсним розподілом за фракціями, що може ускладнити одержання однорідних

плівок. Розмір частинок для мономерів менший ніж для полімерів, що пов'язано з молекулярною масою комплексів та особливостями їх геометричної будови. Оптимальним розчинником для осадження тонких однорідних плівок з розчинів є хлороформ, оскільки він дозволяє одержувати монодисперсні ультрамікрогетерогенні системи.

У **п'ятому розділі** наведено результати по створенню металорганічних світловипромінюючих планарних гетероструктур (ОСПГ) – багатошарових напівпровідникових конструкцій з товщиною, яка на декілька порядків менша за їх лінійні розміри. Товщина гетероструктур становила 37-125 нм, залежно від концентрації комплексу (10^{-2} - 10^{-3} М), розчинника (хлороформ) та провідного шару (суміш PEDOT: PSS; PVK). У якості випромінюючих шарів були використані металополімери $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n$, $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot \text{Phen}]_n$, $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$, $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot \text{Phen}]_n[\text{Styrol}]_m$, $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n[\text{Styrol}]_m$ (Ln=Eu, Sm). Нанесення шару емітера здійснювали методом spin coating в герметичному боксі, наповненому азотом, катод наносили шляхом магнетронного напилення металу (алюміній).

На основі синтезованих метало- та кополімерів європію та самарію було виготовлено одно- (ITO/ $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n/\text{Al}$), дво- (ITO/PVC/ $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n/\text{Al}$;

ITO/PEDOT:PSS/ $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n/\text{Al}$;

ITO/PEDOT:PSS/ $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n/\text{Al}$;

ITO/PEDOT:PSS/ $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n[\text{Styrol}]_m/\text{Al}$; трьох-

шарові (ITO/PEDOT:PSS/ $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n/\text{PVK}/\text{Al}$;

ITO/PEDOT:PSS/ $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot \text{Phen}]_n/\text{PVK}/\text{Al}$)

планарні гетероструктури (рис. 16) та записано їх вольт-амперні характеристики (ВАХ) та спектри електролюмінесценції (ЕЛ).

У спектрі електролюмінесценції двошарової гетероструктури ITO/PEDOT:PSS/ $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n/\text{Al}$ (рис.17) присутні інтенсивні смуги, які відповідають основним переходам іону Eu^{3+} : $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (600 нм), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (615, 626 нм) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (656 нм). Порівняно зі спектрами фотолюмінесценції металополімеру $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$, (рис.9) смуги випромінювання зазнають невеликого батохромного зміщення, що обумовлено накладанням кількох люмінесцентних шарів. Крім того, лінії дещо уширені, що пов'язано з наявністю власної ЕЛ у провідного шару.

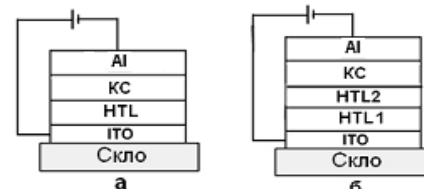


Рисунок 16 - Загальна схема виготовлених планарних гетероструктур: а) 2 органічних шари; б) 3 органічних шари.

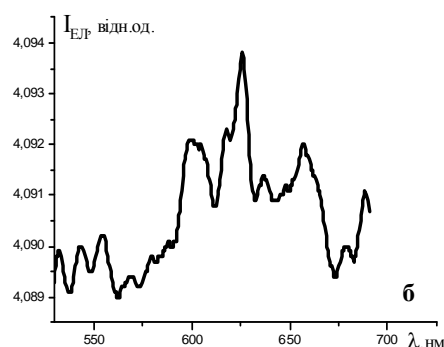
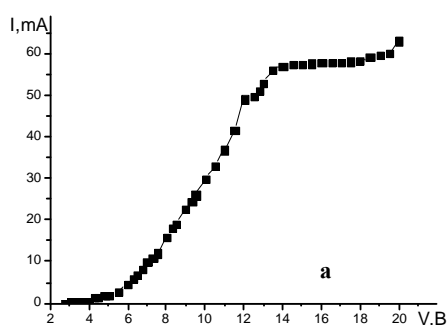
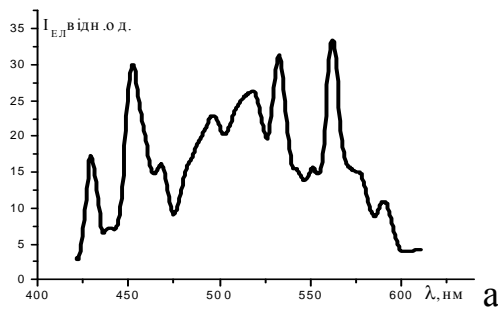


Рисунок 17 - Вольт-амперна крива (а) та спектр електролюмінесценції пристрою ITO/PEDOT:PSS/ $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n/\text{Al}$ (21,4 В - 64 мА), швидкість обертання підложки 1000 об/хв.

Спектр ЕЛ пристрою ІТО/PEDOT:PSS/{[Sm(mphpd)₃]_n[Styrol]_m}/Al (рис. 18, а) досить чіткий, з високою яскравістю.



б

Рисунок 18 - Спектр ЕЛ ІТО/PEDOT:PSS/ {[Sm(mphpd)₃]_n[Styrol]_m}/Al (а), (10,2 В-7 мА, швидкість обертання підложки 1000 об/хв) та фотографії випромінювання зразків (б).

Інтенсивна ЕЛ для нього спостерігалась в червоній області при $\lambda=533$ нм та $\lambda=562$ нм, що відповідає емісії кополімерного шару. Крім того, в області спектру 420-470 нм ($\lambda=429$ та $\lambda=452$ нм) має місце досить інтенсивні емісійні смуги, обумовлені екситонною люмінесценцією PEDOT:PSS. Проте, ЕЛ не охоплює основного максимального по інтенсивності переходу Sm^{3+} ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$, $\lambda \sim 645$ нм), що вимагає відтворення даного результату з метою розширення діапазону. Але фотографії випромінювання зразків (б), хоча і зроблені звичайним фотоапаратом, підтверджують наявність світіння комплексів самарію.

ВИСНОВКИ

У роботі розв'язано важливе науково-практичне завдання щодо цілеспрямованого синтезу комплексів та металополімерів Sm(III) і Eu(III) з ненасиченими β -дикетонами, що надає можливість одержання на їх основі нових нано-матеріалів з люмінесцентними властивостями.

1. Вперше синтезовано 15 нових монометальних та змішанолігандних комплексів самарію(III) та європію(III) з ненасиченими β -дикетонами (метакроїлцетофенон, диметилгептендіон) та фенатроліном загального складу $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot \text{Phen}$ та $\text{Ln}(\text{dmphpd})_m$. Встановлено будову координаційного поліедру в твердому стані і в розчинах. Показано, що в комплексах β -дикетонатні ліганди координовані до іонів лантанідів бідентатно-циклічно.
2. Показано, що у комплексах $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$ із зростанням порядкового номера лантаніду та зменшенням іонного радіусу зростає ковалентний внесок у зв'язку Ln-O та зміцнюється іонний зв'язок.
3. Методом радикальної полімеризації на основі мономерних комплексів Sm(III) та Eu(III) з mphpd вперше одержано 10 металополімерів та кополімерів зі стиролом та вінілкарбазолом складу $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n$, $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n[\text{Styrol}]_m$, $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$. Знайдено умови і досліджено кінетику полімеризації та встановлено, що швидкість полімеризації комплексів практично однакова, що обумовлено близькою електронною будовою зовнішнього енергетичного рівня іонів лантанідів. Показано, що при полімеризації координаційне оточення центрального атома залишається незмінним.

4. Встановлено, що металокомплекси, гомо- і кополімери Sm(III) та Eu(III) з mphpd, dmhpd проявляють ефективну 4-*f* люмінесценцію у видимій області спектру, причому для змішанолігандних комплексів інтенсивність люмінесценції вища. Показано, що:
- спектри люмінесценції комплексів лантанідів в твердому стані, в розчині та в плівках аналогічні, що свідчить про близьку будову координаційного поліедру;
 - інтенсивність люмінесценції сполук самарію є нижчою ніж європію за рахунок меншої різниці в енергії збудженого та основного рівнів;
 - люмінесцентні характеристики комплексів Ln(dmhpd)_m нижчі, ніж для [Ln(mphpd)₃]_n;
 - кополімери проявляють люмінесценцію на рівні металополімерів.
5. На основі Штарківського розщеплення спектральних ліній встановлено симетрію найближчого координаційного оточення іонів лантанідів у полімерах. Показано, що комплексам на основі метакроїлацетофенону властива симетрія C_{3v}, що відповідає координаційному поліедру - двохшаркова тригональна призма, а комплекси на основі диметилгептендіону мають нижчу симетрію C₄ і координаційний поліедр – квадратна антипризма.
6. Методом динамічного розсіювання світла для мономерних і полімерних комплексів визначено розподіл частинок за радіусами у розчині диметилформаміду та хлороформу. Показано, що всі дисперсні системи є нанорозмірними з рівномірним розподілом дисперсної фази в дисперсійному середовищі.
7. Методом електронної мікроскопії (SEM, TEM) вперше проведено дослідження синтезованих металополімерів і встановлено, що вони мають однорідну будову, а саме рівномірний розподіл лантаніду в усій полімерній матриці. Записані електроннограми свідчать про наявність дальнього порядку в полімерних структурах та підтверджують їх рентгеноаморфність.
8. Створено 20 нових одно-, дво-, трьохшарових планарних гетероструктур на основі синтезованих металополімерів: ITO/Ln-металополімер/Al, ITO/PEDOT:PSS/Ln-металополімер/Al та ITO/PEDOT:PSS/Ln-металополімер/PVK/Al (Ln=Sm(III), Eu(III)), для яких спостерігалась електролюмінесценція при напругах від 8 до 22 В. Отримані результати свідчать про перспективність використання синтезованих металополімерів, як прекурсорів в органічних електролюмінісцентних пристроях.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Savchenko I. Novel electroluminescent materials on polymer metal complexes/ I. Savchenko, O.Bereznitska, S.Smola, Ya. Fedorov, N.Ivaha, E.Trunova // Functional materials.- 2012, T.19, № 4.- С. 551-557. (Особистий внесок здобувача: синтез та полімеризація мономерних металокомплексів, дослідження синтезованих сполук в розчинах та твердому стані, участь у у обробці експериментальних результатів та підготовці рукопису статті).
2. Savchenko I. Structural organization of polymer metal complexes with water or phenanthroline and their influence on luminescence properties / I. Savchenko, O.

Berezhnytska, **Ya. Fedorov**, N. Rusakova, V. Syromyatnikov, S. Smola // Chemistry and Chemical Technology. – 2013. -V.7, № 4. – P. 423-428. (*Особистий внесок здобувача: синтез металополімерів, обробка експериментальних даних, підготовка рукопису статті*).

3. **Федоров Я.В.** Синтез та дослідження комплексу Eu(III) з метакроїлацетофеноном та металополімеру на його основі / Я.В. Федоров, О.С. Бережницька, О.К. Трунова, О.В. Мельник, // Укр. хім. журн.- 2013. – Т.79, № 3, С. 25-32. (*Особистий внесок здобувача: синтез комплексу Eu(III) з метакроїлацетофеноном, дослідження кінетики полімеризації, участь в обробці результатів експерименту*).

4. Денисова З.Л. Получение и характеристика тонких пленок металлополимера с координационными комплексами редкоземельных элементов / З.Л. Денисова, Олексенко П.Ф., А.С. Бережницкая, **Я.В. Федоров**, Л.И. Велигура, А.В.Стронский // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника – 2013- Вып. 48. - С. 69-72 (*Особистий внесок здобувача: отримання тонких плівок з полімерних металокомплексів РЗЕ, участь у дослідженні властивостей отриманих матеріалів, участь у обробці експериментальних результатів*).

5. Berezhnytska O. The new nanosized system on the basis Eu(III) complexes as precursors for organic electroluminescence diodes / O.Berezhnytska, I. Savchenko, Z. Denysova, N. Rusakova, **Ya. Fedorov**, L.Veligura, O. Rogovtsov, // J. Mol. Cryst. Liq. Cryst., – 2014 – V. 590 - P. 58-65. (*Особистий внесок здобувача: синтез комплексів Eu(III) з 2-метил-5-фенил-пентен-1-діоном-3,5 та кополімерів, вивчення кінетики полімеризації, виготовлення прототипів електролюмінісцентних пристроїв, обробка експериментальних результатів*).

6. Berezhnytska A.S. The Lanthanide complexes with metacroilacetophenon / Berezhnytska A.S., Trunova E.K., Ivakha N.B., Gudyma A.O., Rusakova N.V., **Fedorov Ya. V.** // Тезиси докл. XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Суздаль, Россия. – 6-11 июня 2011. – С. 161-162.

7. Savchenko I. Structural organization of polymer metal complexes with the water or the phenanthroline and its influence on luminescence properties / I. Savchenko, O. Berezhnytska, **Ya. Fedorov**, S. Syromyatnikov, S. Smola // 9th International IUPAC Conference on Polysolvat-Solvent Complexes & Intercalates. Kiev, Ukraine. - 11-14 September 2012. - P. 91.

8. Савченко І. Полімерні комплекси з рідкоземельними металами для електролюмінесцентних діодів / І. Савченко, О. Бережницька, С. Смола, Н. Русакова, **Я. Федоров**, В.Сиромяников // Тези доповідей VI Науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазовій та нафтохімічній промисловості». - Львів, Україна. - 25-28 квітня 2012. - С. 247.

9. Berezhnytska O. The new nanosized system on the basis Eu(III) complexes as precursors for organic electroluminescence diodes / O. Berezhnytska, I. Savchenko, Z. Denysova, N. Rusakova, **Ya. Fedorov**, L.Veligura, O. Rogovtsov // 9th International conference «Electronic Processes in inorganic materials». - Lviv, Ukraine - 20-24 May 2013. - P. 173.

10. Денисова З.Л. Спектры фотолюминесценции пленок металлополимера с комплексами европия / З.Л. Денисова, Олексенко П.Ф., А.С. Бережницкая, **Я.В. Федоров**, Л.И. Велигура, // Тезиси докл. II Международной научно-практической

конференції «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка». – Кременчук, Україна - 22-24 травня 2013. - С. 61-62.

11. Денисова З.Л. Фотолюминесценція плінок металополімера с комплексами европия / З.Л. Денисова, Олексенко П.Ф., А.С. Бережницькая, **Я.В. Федоров**, Л.И. Велигура, А.В.Стронский // Тезиси докл. 6 Украинской научной конференции по физике полупроводников. – Черновцы, Украина - 1-4 октября 2013. - С. 48.

12. Бережницькая А.С. Новые β -дикетонатные комплексы Sm(III) как прекурсоры для люминесцентных материалов / А.С. Бережницькая, **Я.В. Федоров**, Е.К. Трунова, С.С. Смола // Тезиси докл. II Международной конференции «Прикладная физико-неорганическая химия» – Севастополь, Украина. – 23-26 сентября 2013. – С. 84.

13. Savchenko I.O. Copolymers of Rare Earth Elements Complexes With Unsaturated β -Diketones and N-Vinylcarbazole for OLEDs Electronic Processes in inorganic materials / Savchenko I.O., Berezhnytska A.S., **Fedorov Ya.V.**, Trunova E.K. // 9th International conference «Electronic Processes in inorganic materials», Lviv, Ukraine. - 20-24 May 2013. - P.145-146.

14. **Федоров Я.В.** Нові металополімерні матеріали на основі β -дикетонатних комплексів лантанідів / Я.В. Федоров, О.С. Бережницька, О.К. Трунова, І.О. Савченко, Г.Я. Гродзюк // Тези доповідей XIX Української конференції з неорганічної хімії, Одеса, Україна. - 7-11 вересня 2014. - С. 71.

15. **Fedorov Y.** Metal-polymer materials based on lanthanide complexes with β -diketones/ Y Fedorov, A. Berezhnytska, E. Trunova, G. Grodzyuk // 12th International Conference on Materials Chemistry (MC12), University of York, UK. - 20-23 July 2015. –P.71.

Опубліковані праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

16. Савченко І.О. Одержання нових полімерних матеріалів на основі ненасичених β -дикетонатних комплексів рідкоземельних металів для електролюмінесцентних пристроїв / І.О. Савченко, О.С. Бережницька, **Я.В. Федоров**, О.К. Трунова, В.Г. Сиромятніков // Композитні матеріали. – 2013. - Т.6, № 1. – С. 52-58 (*Особистий внесок здобувача: синтез плімерних комплексів, полімеризація мономерних металокомплексів, участь у дослідженні синтезованих полімерних металокомплексів, участь у створенні прототипів електролюмінісцентних пристроїв та обробці експериментальних результатів і підготовкці статті*).

17. Savchenko I.O. Copolymers of Rare Earth Elements Complexes With Unsaturated β -Diketones and N-Vinylcarbazole for OLEDs / I.O. Savchenko, A.S. Berezhnytska, **Ya.V.Fedorov**, E.K.Trunova // J. Mol. Cryst. Liq. Cryst., – 2014 – V. 590 - P. 49-57. (*Особистий внесок здобувача: синтез комолімерних комплексів, обробка експериментальних результатів, участь у формулюванні висновків*).

АНОТАЦІЯ

Федоров Я.В. Координаційні сполуки Sm (III) та Eu (III) з ненасиченими β -дикетонами та металополімери на їх основі.

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, 2016.

Дисертаційну роботу присвячено синтезу, полімеризації, вивченню будови та спектрально-люмінесцентних характеристик комплексів Sm (III) та Eu (III) з ненасиченими β -дикетонами (2-метил-5-фенил-пентен-1-діоном-3,5 та 2,6-диметил-гептен-1-діоном-3,5) з метою одержання нових прекурсорів електролюмінесцентних матеріалів. Вперше одержано 15 нових металокомплексів, гомо- та кополімерів самарію (III) і європію (III). Досліджено будову та спектрально-люмінесцентні властивості всіх синтезованих сполук. Встановлено, що в мономерних комплексах іон лантаніду (III) координує три молекули β -дикетонатного ліганду, а координаційна сфера центрального атома доповнюється двома молекулами води, або молекулою фенатроліну у випадку змішанолігандних комплексів. Доведено, що комплекси на основі диметилгептендіону є олігомерними сполуками. Показано, що мономерним $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Phen}$ та металополімерним $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n$ комплексам властива вища симетрія ніж олігомерним $\text{Ln}(\text{dmphpd})_m$. Встановлено, що синтезовані комплекси, гомо- та кополімери проявляють ефективну 4-*f* люмінесценцію з високими квантовими виходами.

Вивчено процеси гомо- та кополімеризації металокомплексів $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$ та показано перевагу одержання металополімерів шляхом радикальної полімеризації перед інтеркаляцією металів в полімерну матрицю. Встановлено, що при полімеризації металокомплексів координаційне оточення іону лантаніду залишається незмінним, проте спостерігається підвищення симетрії координаційного поліедру. Методом електронної мікроскопії встановлено, що одержані металополімери мають однорідну будову, а саме рівномірний розподіл іону лантаніда в усій полімерній матриці. Доведено, що синтезовані комплекси є нанодисперсними ультрамікрогетерогенними системами з рівномірним розподілом дисперсної фази у дисперсійному середовищі, що сприяє отриманню тонких однорідних плівок на їх основі.

На основі метало- та кополімерів створено планарні гетероструктури, записано їх вольт-амперні характеристики та спектри електролюмінесценції. Створені робочі прототипи одно-, дво- та трьох шарового світлодіодів на базі отриманих полімерних комплексів. Показано, що пристрої мають характерну для кожного іону лантаніду електролюмінесценцію при напругах 8-22В.

Синтезовані металокомплекси Sm(III) та Eu(III) з ненасиченими β -дикетонами можуть бути використані як прекурсори для створення електролюмінесцентних пристроїв.

Ключові слова: комплекси лантанідів, ненасичені β -дикетони, самарій (III), європій (III), металополімери, кополімери, люмінесценція, гетероструктури

АННОТАЦИЯ

Федоров Я.В. Координационные соединения Sm (III) и Eu (III) с ненасыщенными β -дикетонами и металлополимеры на их основе.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2016.

Диссертация посвящена синтезу, полимеризации, изучению строения и спектрально-люминесцентных характеристик комплексов Sm (III) и Eu (III) с ненасыщенными β -дикетонами (2-метил-5-фенил-пентен-1-дионом-3,5 и 2,6-диметил-гептен-1-дионом-3,5) с целью получения новых прекурсоров электролюминесцентных материалов. Впервые получено 15 новых металлокомплексов, гомо- и сополимеров самария (III) и европия (III). Исследовано строение и спектрально-люминесцентные свойства всех синтезированных соединений. Установлено, что в мономерных комплексах ион лантанида (III) координирует три молекулы β -дикетонатного лиганда, а координационная сфера центрального атома дополняется двумя молекулами воды, или молекулой фенатролина в случае смешаннолигандных комплексов. Доказано, что комплексы на основе диметилгептендиона являются олигомерными соединениями. Показано, что мономерным $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Phen}$ и металлополимерным $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n$ комплексам свойственна более высокая симметрия, чем олигомерным $\text{Ln}(\text{dmhpd})_m$. Установлено, что синтезированные комплексы, гомо- и сополимеры проявляют эффективную 4-*f* люминесценцию с высокими квантовыми выходами.

Изучены процессы гомо- и сополимеризации металлокомплексов $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$ и показано преимущество получения металлополимеров методом радикальной полимеризации перед интеркаляцией металлов в полимерную матрицу. Установлено, что при полимеризации металлокомплексов координационное окружение иона лантанида остается неизменным, однако наблюдается повышение симметрии координационного полиэдра. Методом электронной микроскопии установлено, что полученные полимеры имеют однородное строение, а именно равномерное распределение иона лантанида во всей полимерной матрицы.

На основе металло- и сополимеров созданы планарные гетероструктуры, записаны их вольт-амперные характеристики и спектры электролюминесценции. Созданы рабочие прототипы одно-, двух- и трехслойных светодиодов на основе полученных полимерных комплексов. Показано, что устройства имеют характерную для каждого иона лантанида электролюминесценцию при напряжениях 8-22В.

Синтезированные металлокомплексы Sm(III) и Eu(III) с ненасыщенными β -дикетонами могут быть использованы как прекурсоры для создания электролюминесцентных устройств.

Ключевые слова: комплексы лантанидов, ненасыщенные β -дикетоны, самарий (III), европий (III), металлополимеры, сополимеры, люминесценция, гетероструктуры

SUMMARY

Fedorov Y. Sm (III) and Eu (III) Complexes with unsaturated β -diketones and metal polymers based on them.

Dissertation for a candidate's degree for the speciality 02.00.01 – inorganic chemistry. – V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, 2016.

Thesis is devoted to synthesis, polymerization, studying the structure and spectral-luminescent characteristics of Sm (III) and Eu (III) complexes with unsaturated β -diketones: 2-methyl-5-phenyl-1-pentene-3,5-dione (mphpd) and 2,6 dimethyl-1-heptene-3,5-dione (dmhpd) in order to obtain new precursors for electroluminescent materials. 15 new Sm (III) and Eu (III) complexes with mphpd and dmhpd including their polymers and copolymers with vinylcarbazole and styrene were synthesized. It was found that lanthanide ion in monomeric complexes coordinates three molecules of β -diketonate ligand thus coordination sphere of the central atom is supplemented with two water molecules or phenantroline in mixed-ligand complexes. The systems based on dmhpd were found to be oligomeric. Also it was shown that monomeric $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot \text{Phen}$ and polymeric $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n$ complexes characterized by a higher symmetry than oligomeric $\text{Ln}(\text{dmhpd})_m$. Synthesized Sm (III) and Eu (III) complexes as well as homo- and copolymers exhibit effective 4-f luminescence with high quantum yields. The processes of homo- and co-polymerization of $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}^{3+};\text{Eu}^{3+}$) were studied and the advantage of obtaining metalopolymers by radical polymerization against intercalation of metal in the polymer matrix was shown. It was established that coordination environment of lanthanide ion remains unchanged upon polymerization, but the symmetry of coordination polyhedron increases. It was found by TEM, SEM and electron diffraction that synthesized metal polymers have homogeneous structure with even distribution of lanthanide ion within polymeric matrix. Planar hetero structures were created on the basis of metal polymers and copolymers and their current-voltage characteristics and electroluminescence spectra were recorded. Prototypes of single-layer, double-layer and three-layer light-emitting diodes on the basis of these polymer complexes were created. All devices were shown to have inherent electro-luminescence for each lanthanide ion at 8-22V. Synthesized Sm (III) and Eu (III) complexes with unsaturated β -diketones could be recommended as precursors for organic layers in OLED.

Keywords: lanthanide complexes, unsaturated β -diketones, methylphenylpentenedione, dimethylheptenedione, Sm (III) complexes, Eu (III) complexes, metal polymers, luminescence