

На правах рукописи

Соколов Михаил Евгеньевич

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С 3-АЛЛИЛПЕНТАН-2,4-ДИОНОМ
И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар - 2005

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии
Кубанского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Панюшкин Виктор Терентьевич
Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Боковикова Татьяна Николаевна
кандидат химических наук, доцент
Исаев Владислав Андреевич

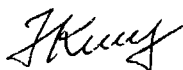
Ведущая организация: Ростовский государственный педагогический
университет

Защита состоится «15» декабря 2005 г. в 14-00 часов в ауд. 231 на
заседании диссертационного совета Д 212 101.10 при Кубанском
государственном университете по адресу: 350040, Краснодар, ул
Ставропольская, 149, КубГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Кубанского государственного университета: 350040, Краснодар, ул.
Ставропольская, 149.

Автореферат разослан «11» ноября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Киселева Н.В.

2006-4
25383

3 2241583

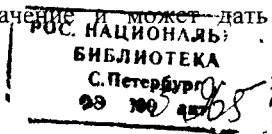
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Работа посвящена синтезу и изучению свойств макромолекулярных комплексных соединений РЗЭ с полимерами, содержащими комплексообразующие группировки, что представляет существенный научный интерес.

Лантаноидсодержащие полимерные материалы позволяют объединить уникальные свойства лантаноидов (например, люминесценцию) с технологичностью (пластичность и оптическая прозрачность) и дешевой полимеров. Интерес к таким материалам обусловлен возможностью их использования в оптической промышленности для производства люминесцентных материалов и лазерной техники, в космической и ядерной технике, в аналитических целях, а так же для получения и стабилизации наноразмерных частиц металлов.

Полимерные композиции на основе ионов лантаноидов могут быть получены несколькими способами. Одним из способов их синтеза является реакция комплексообразования ионов лантаноидов с полимерами, содержащими хелатирующие группировки. В качестве хелатирующих группировок целесообразно применять хромофорные группы с высоким значением коэффициента молярного поглощения, что должно приводить к эффективному внутримолекулярному переносу энергии с уровней макролиганда на резонансные уровни L_n^{3+} . Такой хелатирующей группой могут выступать β -дикетоны.

Несмотря на обширный материал, посвященный получению и исследованию физико-химических свойств металлосодержащих полимеров (макромолекулярных металлохелатов), сведения о лантаноидсодержащих полимерах такого типа достаточно ограничены. Таким образом, синтез и исследование физико-химических свойств макромолекулярных хелатов РЗЭ приобретает важное поисковое значение и может дать ценную



информацию для определения направлений дальнейшей практической работы.

Особенности комплексообразования макромолекулярных хелатов лантаноидов малоизучены. Для решения этой задачи необходимо сопоставление устойчивости комплексных соединений РЗЭ с мономерными формами лиганда и их полимерными аналогами (макролигандами).

Цель работы: синтез, изучение строения и свойств координационных соединений лантаноидов с 3-аллилпентан-2,4-дионом и полимеров на их основе.

В соответствии с указанной целью в задачу настоящего исследования входило:

1. Изучение устойчивости комплексных соединений РЗЭ с 3-аллилпентан-2,4-дионом методом рН-потенциометрического титрования.
2. Синтез комплексных соединений РЗЭ с 3-аллилпентан-2,4-дионом и полимеров на их основе.
3. Изучение физико-химических свойств и строения полученных комплексов и полимеров методами ИК и люминесцентной спектроскопии.
4. Исследование радиационной стойкости и радиационно-защитного эффекта полученных лантаноидсодержащих полимеров.

Научная новизна. Методом рН-метрического титрования получены ступенчатые и полные константы устойчивости РЗЭ с 3-аллилпентан-2,4-дионом в водно-диоксановой среде, выявлены некоторые закономерности комплексообразования РЗЭ с лантаноидсодержащими полимерами, включающими β-дикетонатные группы. Впервые получены комплексные соединения Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} с 3-аллилпентан-2,4-дионом. Получены лантаноидсодержащие полимеры на основе сополимера этилметакрилата и 3-аллилпентан-2,4-диона. Методом люминесцентной спектроскопии изучены особенности строения координационного узла в этих полимерах. Изучено влияние УФ и

протонного излучения на полученные лантаноидсодержащие полимеры, показана их высокая устойчивость к воздействию этих видов излучений. Методом УФ- и ИК-спектроскопии изучен механизм фотодеструкции полученных лантаноидсодержащих полимеров под воздействием УФ излучения.

Практическое значение. Синтезированные комплексные соединения РЗЭ способны стать сомономерами для получения лантаноидсодержащих полимеров - новых материалов, которые совмещают технологичность полимеров с уникальными практически важными свойствами РЗЭ. Полученные материалы обладают высокой устойчивостью к корпускулярному и электромагнитному излучению. Предложены области применения радиационностойких люминесцентных полимеров (атомная энергетика, приборостроение и др.). Данные диссертационной работы могут быть использованы в научной деятельности предприятий Росавиакосмоса, ИФХ РАН, ИОНХ РАН, НИИ ЯФ МГУ (Москва), РГУ (Ростов н/Д), КубГУ (Краснодар) и др., а также при проведении лекционных и практических занятий в вузах соответствующего профиля.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на III Национальной конференции «Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных научных проблем и прикладных задач химии, биологии, фармацевтики, медицины» Москва, 2004; IX Всероссийской конференции «Наука. Экология. Образование.», Анапа, 2004; VIII Международной научно-практической конференции «Наука і освіта», Днепропетровск, 2005; XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Кишинев, 2005.

Публикации. Основное содержание работы изложено в 8 публикациях.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста; состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка литературы из 184 наименований и приложения. Работа включает 21 рисунок и 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе дан обзор литературных данных, посвященных изучению устойчивости и строения комплексных соединений РЗЭ с β -дикетонами и их аддуктов в растворе, получению их в твердом виде и исследованию их состава, строения и свойств. Рассмотрены также основные аспекты синтеза и свойств макромолекулярных хелатов РЗЭ, а также их практически важные свойства и возможные области применения.

Вторая глава содержит краткие характеристики объектов и методов исследования, приборов и установок, используемых в работе.

В третьей главе представлены и обсуждены результаты исследований проведенных в ходе выполнения диссертационного исследования.

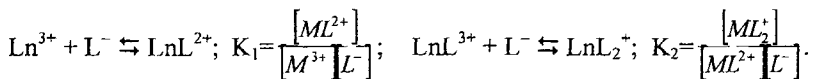
Диссертация завершается выводами, библиографией и приложением.

1. Потенциометрическое исследование комплексных соединений РЗЭ с 3-аллилпентан-2,4-дионом в водно-диоксановой среде

Корректное сопоставление устойчивости соответствующих комплексных соединений РЗЭ с мономерными формами лиганда и их полимерными формами возможно только при условии, что последующая

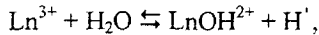
полимеризация мономерного лиганда существенно не повлияет на электронные характеристики хелатирующей группы в макролиганде. Так как непредельная связь аллильного радикала в 3-аллилпентан-2,4-дионе не сопряжена с его β -дикарбонильным фрагментом, она не может оказывать значительного влияния на распределение электронной плотности хелатного кольца. Такое предположение подтверждается сравнением квантовохимических расчетов зарядового распределения на атомах кислорода в молекулах 3-аллилпентан-2,4-диона и ацетилацетона, как в кетонной, так и в енольной формах. Поэтому устойчивости комплексных соединений РЗЭ с 3-аллилпентан-2,4-дион не должны существенно отличаться от устойчивости макрохелатов РЗЭ с (со)полимерами 3-аллилпентан-2,4-диона и должны быть сравнимы с устойчивостью ацетилацетонатов РЗЭ.

При сливании водных растворов солей РЗЭ и водно-диоксанового раствора лиганда наблюдается понижение рН, что указывает на образование комплексов с депротонированной формой лиганда. Выбор водно-диоксанового (50 % об.) растворителя обеспечивает как растворение лиганда, так и комплексов в широком диапазоне рН (от 1 до 8). Кривые титрования 3-аллилпентан-2,4-диона в присутствии ионов РЗЭ имеют буферную зону в интервале рН 5-6 (рис.1), то есть ниже области титрования енольной формы лиганда. Получить данные для построения участка кривой образования в области максимальных значений среднего лигандного числа не удалось из-за выпадения осадка при рН \approx 7-8. Поэтому были определены только первые две константы комплексообразования ионов РЗЭ с 3-аллилпентан-2,4-дионом (табл.1.), соответствующие равновесиям:



Константы последовательного присоединения 3-аллилпентан-2,4-диона к Ln^{3+} рассчитывали с использованием функции Бьеррума в

модификации Ирвинга-Россоти, а также методом Кальвина-Мельхиора. При расчете констант устойчивости комплексов использовали значение константы депротонирования лиганда, определенное для 50% диоксанового раствора ($pK_a=10,92 \pm 0,02$ (25°C , $\mu=0,1$ моль/л KCl)) Также учитывалось изменение активности воды при введении в раствор органического компонента – 1,4-диоксана ($pK_w = 15,18$). Учет возможности участия ионов лантаноидов в реакции гидролиза с использованием констант равновесия реакции



не привел к существенным изменениям констант комплексообразования (разница в расчетах с учетом последней реакции и без него составляет при определении $\lg K \approx 0,02-0,04$, что не превышает ошибку расчета, составлявшую не более $+0,05$). Это свидетельствует о преимущественном протекании процесса комплексообразования и подавлении гидролиза в водно-органической среде.

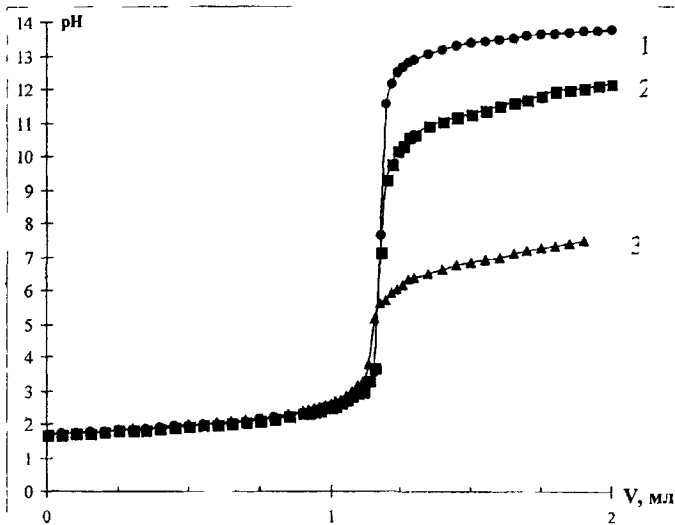


Рис.1. Кривые pH-потенциометрического титрования систем: 1) $C_{\text{HCl}}=0,025\text{M}$, 2) $C_{\text{HCl}}=0,025\text{M}$, $C_{\text{HL}}=0,02\text{M}$, 3) $C_{\text{HCl}}=0,025\text{M}$, $C_{\text{HL}}=0,02\text{M}$, $C_{\text{Еис3}}=0,005\text{M}$ в водно-диоксановой (50 об. %) среде, $\mu=0,1$, $t=25^\circ\text{C}$.

Таблица 1

Константы устойчивости комплексных соединений РЗЭ с 3-аллилпента-
2,4-дионом ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, μ 0.1 моль/л КСl, 50 % об. 1,4-диоксана)

Ln^{3+}	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg \beta_{\text{LnL}_2}^{\text{Ln}}$
La	4.98	3.71	8.69
Pr	5.54	4.67	10.21
Nd	5.79	4.71	10.50
Sm	6.58	5.47	12.05
Eu	6.43	5.54	11.97
Gd	6.13	5.53	11.66
Dy	6.44	5.80	12.24
Ho	6.55	5.96	12.51
Er	6.60	5.62	12.22
Yb	6.82	5.92	12.74
Lu	6.79	6.04	12.83

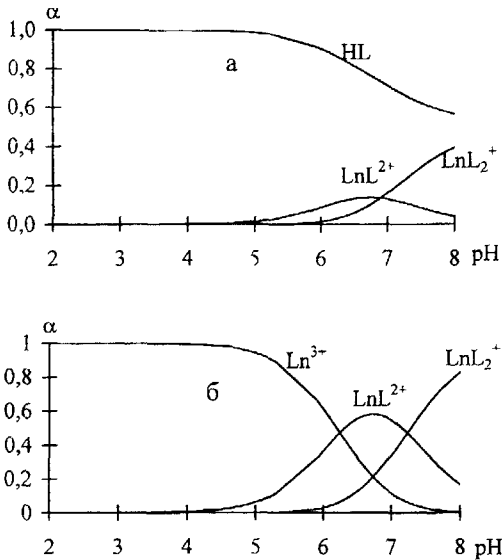


Рис. 2. Диаграммы распределения мольных долей лиганда (а) и металла (б) для систем, содержащих Eu^{3+} (0,005М) и 3-аллилпента-2,4-дион (0,02М) в водно-диоксановой (50 об.%) среде.

Из диаграмм распределения форм иона металла и лиганда от pH (рис 2) видно, что даже при значительном избытке лиганда (4:1) при низких значениях pH преобладает комплекс LnL^{2+} , и лишь при $\text{pH} > 7$ наблюдается значительное количество комплекса LnL_2^{2+} . Прочность комплексных соединений с 3-аллилпентан-2,4-дионом в ряду La - Gd - Lu возрастает немонотонно и имеет вид кривой с характерным изломом на гадолинии (рис.3).

Количественное сопоставление полученных значений констант устойчивости комплексов с аналогичными данными для комплексов РЗЭ с другими β -дикетонами затруднено из-за различия в составе растворителя, ионной силы и температур используемых при исследовании. Тем не менее, можно сказать, что устойчивость комплексов 3-аллилпентан-2,4-дионона сопоставима с устойчивостью комплексов ацетилацетона, что может объясняться практически равенством зарядов на атомах кислорода енольной формы лиганда.

Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Nd^{3+} с 3-аллилпентан-2,4-дионом в среде 50% диоксана в области спектра, где расположена полоса сверхчувствительного ${}^2\text{G}_{7/2,5/2} - \text{I}_{9/2}$ перехода Nd^{3+}

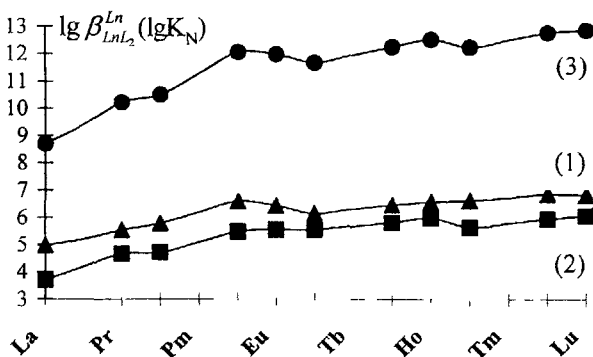


Рис. 3 Зависимость ступенчатых 1) $\lg K_1$, 2) $\lg K_2$ и полных 2) $\lg \beta_{LnL_2}^{Ln}$ констант устойчивости комплексов РЗЭ с 3-аллилпентан-2,4-дионом от атомного номера РЗЭ.

$\lambda=550-610\text{nm}$), показало резкое возрастание поглощения. Степень увеличения площади, форма спектральных контуров и расположение максимумов поглощения близки к таковым для систем на основе комплексов РЗЭ с производными ацетилацетона.

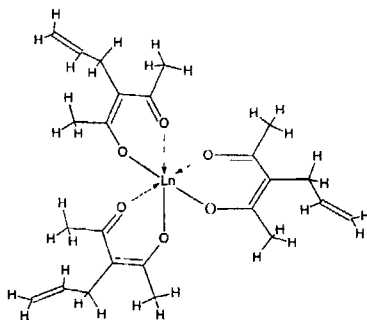
2. Синтез комплексных соединений РЗЭ с 3-аллилпента-2,4-дионом

Комплексные соединения РЗЭ с 3-аллилпента-2,4-дионом синтезировали по общей методике: к раствору хлорида РЗЭ добавлялся лиганд в мольном соотношении 1:3 с 10% избытком, после чего добавлением 10% раствора аммиака pH раствора доводилось до 7,5, раствор выдерживали при постоянном перемешивании 2 часа. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали и сушили при 50-60°C под вакуумом.

Для повышения растворимости исходных компонентов был проведен подбор соотношения органического растворителя (1,4 диоксана, этанол) и воды, который бы обеспечивал полное растворение исходных компонентов и меньшую растворимость получаемых комплексных соединений. При содержании 1,4-диоксана более 40 об. % наблюдается достаточно высокая растворимость всех компонентов. Для этанола это соотношение составляет более 50%. Так как при увеличении концентрации органического растворителя происходило существенное уменьшение выходов комплексных соединений, для синтеза были выбраны среды с содержания 1,4-диоксана 50 об.% (выход продуктов составлял 50-60%) и 70% этанола (выход более 60%).

Полученные комплексные соединения представляют собой порошки, окрашенные в цвет соответствующего иона, нерастворимые в воде и плохо растворимые в большинстве органических растворителей. Элементный и

термогравиметрический анализ показал образование комплекса состава $\text{Ln}(\text{Al-acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=2-3$, предполагаемой структуры:



Наличие координационной воды подтверждается полосой поглощения в ИК спектрах с максимумом 3380 см^{-1} . Температуры плавления полученных комплексных соединений на несколько градусов больше таковых для трис-ацетилацетонатов РЗЭ. Они не имеют четких значений и уменьшаются с увеличением атомного номера РЗЭ, что можно объяснить образованием различных димерных структур посредством мостиковых связей. Рентгенофазовый анализ комплексных соединений показал их рентгеноаморфность.

3. ИК спектроскопическое изучение комплексных соединений РЗЭ

В ИК спектрах полученных КС наблюдаются характерные для β -дикетонатов металлов полосы поглощения колебаний хелатного кольца в области $1580-1620 \text{ см}^{-1}$, а также полосы поглощения колебаний $\nu(\text{C}=\text{N})$ и $\nu(\text{C}-\text{C})$ аллильного радикала (табл. 1).

Об образовании комплексных соединений свидетельствует исчезновение в ИК спектре полос поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ дикетонатной формы лиганда ($\nu_s=1730 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}=1700 \text{ см}^{-1}$); расщепление широкой полосы поглощения енольной формы 3-аллилпентан-2,4-диона, относимой к валентным колебаниям сопряженных $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$ связей,

Положение максимумов полос поглощения (см^{-1}) в ИК спектрах КС

Отнесение	Al- асаc	РЗЭ							
		Nd	Sm	Eu	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{алкил}}$	3081 сл.	3078 сл.	3078 сл.	3078 сл.	3079 сл.	3080 сл.	3080 сл.	3080 сл.	3080 сл.
$\nu_{\text{ас}}(\text{C}_{\text{сп}^2}-\text{H})$	2981 сл.	2973 сл.	2973 сл.	2975 сл.	2974 сл.	2975 сл.	2975 сл.	2977 сл.	2978 сл.
$\nu_{\text{с}}(\text{C}_{\text{сп}^3}-\text{H})$	2924 сл.	2925 сл.	2924 сл.	2921 сл.	2923 сл.	2921 сл.	2923 сл.	2923 сл.	2923 сл.
$\nu_{\text{ас}}(\text{C}=\text{O})_{\text{шквл}}$	1726 с.	-	-	-	-	-	-	-	-
$\nu_{\text{с}}(\text{C}-\text{O})_{\text{шквл}}$	1700 с.	-	-	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{алкил}}$	1640 ср.	1635 ср.	1635 ср.	1636 ср.	1637 ср.	1637 ср.	1637 ср.	1636 ср.	1637 ср.
$\nu_{\text{ас}}(\text{C}\dots\text{C}\dots\text{C})_{\text{енол}}$ (анион)	1570-	1606 с.	1606 с.	1606 с.	1607 с.	1609 с.	1609 с.	1609 с.	1609 с.
$\nu_{\text{с}}(\text{C}\dots\text{O})_{\text{енол}}$ (анион)	1630	1587 с.	1587 с.	1587 с.	1588 с.	1590 с.	1590 с.	1591 с.	1590 с.
$\nu_{\text{ас}}(\text{C}\dots\text{O})_{\text{енол}}$ (анион)	1435 с.	1453 с.	1455 с.	1456 с.	1457 с.	1460 с.	1461 с.	1461 с.	1462 с.
$\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$	1419 с.	1420 с.	1420 с.	1420 с.	1420 с.	1420 с.	1420 с.	1420 с.	1420 с.
$\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$	1358 с.	1360 с.	1358 с.	1355 с.	1357 с.	1357 с.	1358 с.	1358 с.	1359 с.
$\nu_{\text{с}}(\text{C}\dots\text{C})_{\text{енол}}$ (анион)	1281 сл.	1281 ср.	1281 ср.	1282 с.	1283 с.	1285 с.	1285 с.	1286 с.	1286 с.
$\delta(\text{LnO})_{\text{кольца}}$	-	672 с.	674 с.	675 с.	675 с.	676 с.	674 с.	676 с.	677 с.
$\nu(\text{Ln}-\text{O})$	-	~360 ср.	370 ср.	374 ср.	378 ср.	383 ср.	381 ср.	385 ср.	387 ср.

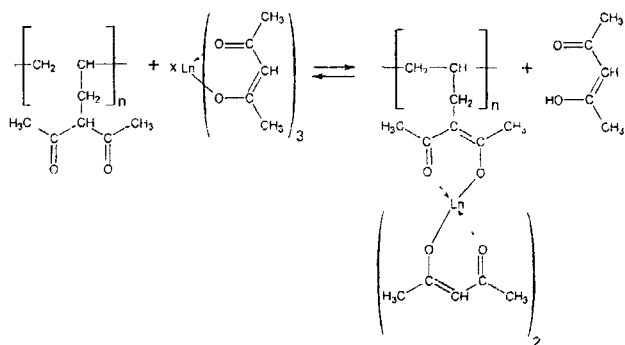
неразрешенных вследствие кето-енольного равновесия, на две, а также появление и смещение ряда полос поглощения, характерных для колебаний хелатного кольца (анионной формы β -дикетона) в области 1600 - 1000 см^{-1} .

Необходимо отметить, что полоса поглощения колебаний $\nu_{\text{с}}(\text{C}\dots\text{O})_{\text{енол}}(\text{анион})$ смещена в коротковолновую область более чем на 50 см^{-1} по сравнению с ацетилацетонатами РЗЭ, что может быть связано с более

жесткой структурой хелатного кольца. В области $350-650 \text{ см}^{-1}$ появляются полосы поглощения связанные с колебаниями связей Ln-O . Как видно, частоты колебаний связей Ln-O коррелируют с константами устойчивости полученных комплексных соединений.

4. Получение лантаноидсодержащих полимеров

Лантаноидсодержащие полимеры получали взаимодействием в растворе трис-ацетилацетонатов РЗЭ с сополимером этилметакрилата и 3-аллилпентан-2,4-дионом (100:1) из расчета 1 моль иона РЗЭ на 1 моль хелатирующей группы макролиганда, что соответствует содержанию РЗЭ в полимере около 1 мас. %. Предположительно комплексобразование протекает по следующей реакции:



$$x \leq n.$$

Между трис-ацетилацетонатом РЗЭ и комплексом с макролигандом в растворе устанавливается равновесие, которое смещается вправо при удалении растворителя (высыхании). Несвязанные молекулы ацетилацетона испаряются с растворителем, что подтверждается уменьшением интенсивности полосы поглощения в УФ-спектре в области 270-320 нм обусловленной $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами енольной формы β -дикетона при высыхании и хранении полученных лантаноидсодержащих полимеров (рис 4)

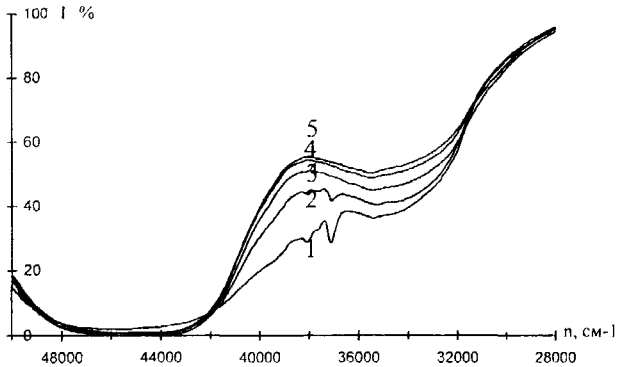


Рис 4 Динамика изменение спектра пропускания полимера, содержащего Eu^{3+} , при хранении: 1 – 0 ч., 2 – 6 ч., 3 – 24 ч., 4 – 48 ч., 5 – 72 ч

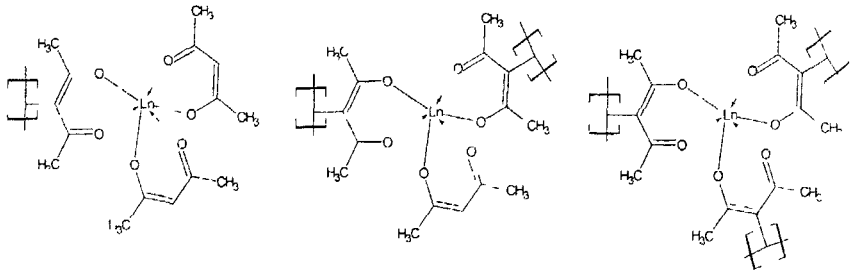
Таблица 3

Изменения кинематической вязкости сополимера при комплексообразовании с ионами лантаноидов (III)

Определяемый параметр	Сополимер	Вводимый ион лантаноида (III)							
		Nd	Sm	Eu	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Кинематическая вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$	1,38006	3,59904	2,74091	388,113	1,66930	1,83314	1,49213	1,69919	2,13039
Соотношение найдено/введено	-	0,91	0,95	0,73	1	0,99	1	0,99	0,97

Анализ кинематической вязкости растворов и содержания ионов металла после введения трис-ацетилацетонатов РЗЭ (табл 3) показал, что часть введенных ионов лантаноида координирует более одной хелатной группы макролиганда. При этом на комплексобразование влияют размер иона комплексообразователя и устойчивость его хелатного комплекса с макролигандом. Так, в начале ряда преимущественным оказывается первый фактор, о чем свидетельствует увеличенная кинематическая вязкость при заниженном содержании иона РЗЭ. Во второй половине ряда происходит постепенное увеличение вязкости и уменьшение содержания иона лантаноида преимущественным становится второй фактор. Аномально высокая вязкость полимера, содержащего Eu^{3+} , по нашему

мнению обусловлена сочетанием высокой устойчивости этого хелата с макролигандом и большим радиусом иона. Однако из-за низкой вероятности образования трис-хелата с макролигандом, преимущественно образуется бис-хелат



5. Исследование спектров люминесценции комплексного соединения европия (III) и полимера на его основе

Спектры люминесценции трис-аллилацетилацетоната и трис-ацетилацетоната европия (III) имеют сходный характер (рис. 4 (а) и (б)) Расщепление полосы перехода ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$ на три компоненты, то есть на максимально возможное количество, а также появление полосы перехода ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_0$ сравнимой по интенсивности с ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, запрещенной при наличии осевой симметрии, свидетельствует о низкой симметрии окружения иона лантаноида (не выше C_{2v}). Полоса перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в трис-аллилацетилацетонате европия несколько отличается от этой же полосы трис-ацетилацетоната, что может говорить о более симметричном окружении иона лантаноида в комплексах с 3-аллилпентан-2,4-дионом

Обращает на себя внимание значительное уширение полос переходов в полимере (рис. 4 (б)), что говорит о множественных неэквивалентных центрах люминесценции, связанных, по нашему мнению, с образованием хелатов с различным количеством макролиганда.

Интенсивность люминесценции комплексов Eu^{3+} с 3-аллилпентан-2,4-дионом по сравнению с ацетилацетонатным комплексом незначительно ниже (отношение интенсивностей перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ составляет 0,95). При идентичном строении хелатного кольца наблюдаемую разницу в I_{lum} ,

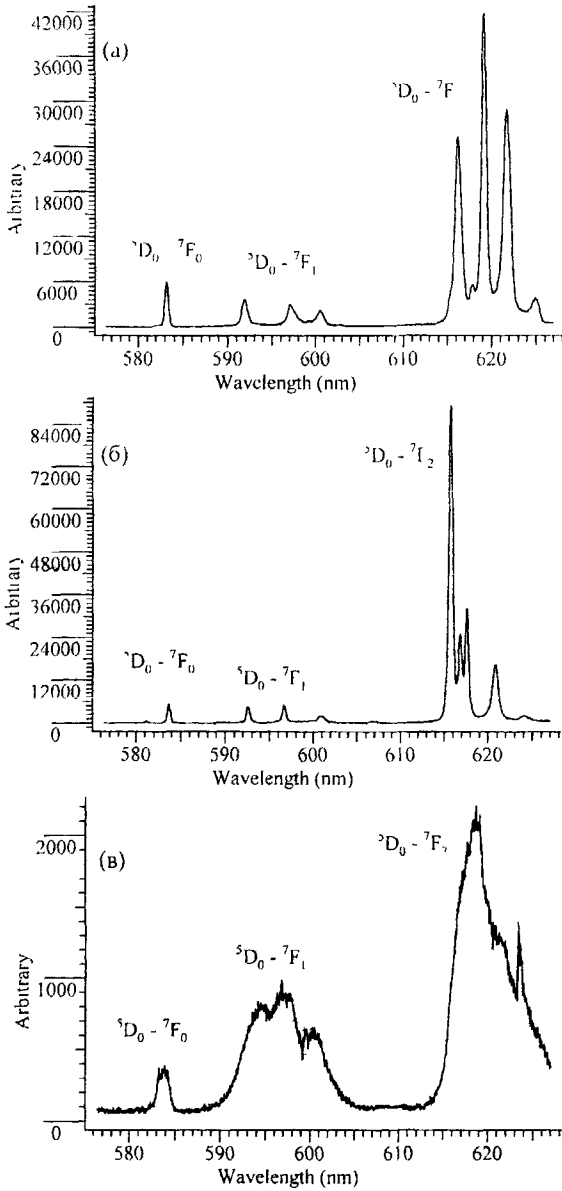


Рис. 4 Спектры люминесценции: а) трис-аллилацетата европия (III), б) трис-ацетилацетата европия (III) и в) полимера, содержащего европий (III), при 77К

можно объяснить отличием в распределении зарядов в хелатном цикле которые как известно коррелируют со значениями $I_{\text{лос}}$ в ряду сходных по строению лигандов. Интенсивность люминесценции полимера в пересчете на концентрацию люминесцентных центров значительно превышает таковую для трис-аллилацетилацетоната и трис-ацетилацетоната европия (III), что можно объяснить большей молекулярной массой таких металлохелатов, обуславливающее резкое снижение потерь энергии

6. Исследование некоторых практически важных свойств лантанидсодержащих полимеров

Основной целью при синтезе лантаноид содержащих полимеров было получение полимерных материалов, устойчивых к жестким излучениям. Синтезированные ранее полимерные материалы такого типа имеют ряд недостатков связанных с гидролизом карбоксильной группы, приводящего к коррозии металлической подложки, на которую они наносились. Замена карбоксильной группы на β -дикарбонильную, по нашему мнению, должна устранить этот недостаток

Поскольку одним из показателей коррозионной устойчивости акрилатных полимерных материалов является кислотное число, были измерены кислотные числа полимеров, содержащих карбоксильную и β -

Таблица 4

Значения кислотных чисел полимерных основ и полимеров, содержащих гольмий

	Сополимер этилметакрилата и 3-аллилпентан-2,4-диона (100:1)			Сополимер этилметакрилата и акриловой кислотой (100:1)		
	Непромытый	Промытый	Промытый, содержащий 1,2 мас.% гольмия	Непромытый	Промытый	Промытый, содержащий 1,2 мас.% гольмия
Кислотное число. мг КОН/г	0,44	0,01	0,04	1,90	0,65	0,70

дикетонатную группы (табл. 4). Как видно, кислотное число сополимера этилметакрилата с 3-аллилпентандионом-2,4 значительно ниже, чем у его аналога. Применение отмывки полимерных основ от свободных кислотных групп позволило снизить значения кислотных чисел обоих типов полимеров, однако для сополимера этилметакрилата с акриловой кислотой значение кислотного числа по-прежнему осталось высоким, что делает его неприемлемым в качестве покрытий металлических поверхностей.

Испытания на устойчивость к протонному излучению проводились в НИИ ЯФ МГУ на каскадном ускорителе КГ-500^{*)}. Эффект облучения регистрировался по изменению УФ спектра пропускания в области 50000-28000 см⁻¹ после облучения протонами E=500КэВ (рис. 5).

Как видно из спектров наведенного поглощения, при протонном облучении основные изменения происходят в области 40000-28000 см⁻¹, в которой находится полоса поглощения β-дикарбонильного фрагмента. При флюенсе Φ=10¹³ частиц/см² наблюдается уменьшение поглощения образца. Более ранние работы проведенные в КубГУ показали, что при протонном облучении происходит отщепление молекулы ацетилацетона и дальнейшее ее разрушение, которое и может приводить к увеличению пропускания в этой области спектра. Последующее возрастание поглощения при Φ равном 10¹⁴ и 10¹⁵ частиц/см² связано, вероятно, с накоплением продуктов распада ацетилацетона.

Изменение спектров пропускания полимеров содержащих другие ионы лантаноидов носят аналогичный характер (рис. 5). При этом наибольшей устойчивостью обладают полимеры, содержащие ионы PЗЭ середины ряда. При низком содержании ионов лантаноидов (~ 1,2 мас.%), устойчивость полимеров сравнима с ранее изученными лантаноидсодержащими полимерами, содержащими 6 мас.% PЗЭ, и превосходит устойчивость основных классов радиационностойких полимеров (акрилатная смола, полиметилфенилсилоксан, полиметилсилоксан с адамантанными звеньями).

*) Автор выражает благодарность к.т.н. Соловьеву Г.Г. (НИИ ЯФ МГУ, Москва) за помощь в проведении этой части работы.

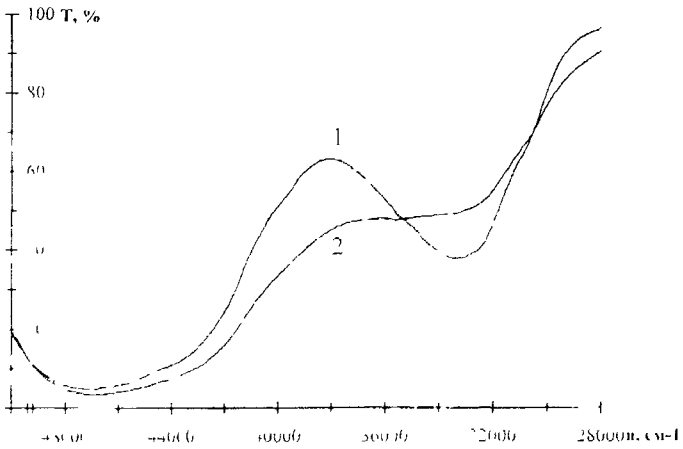


Рис. 5 Спектры пропускания полимера, содержащего NiO , до (1) и после облучения (2) протонами ($F=500\text{КэВ}$, $\Phi=10^{11}$ частиц/ см^2)

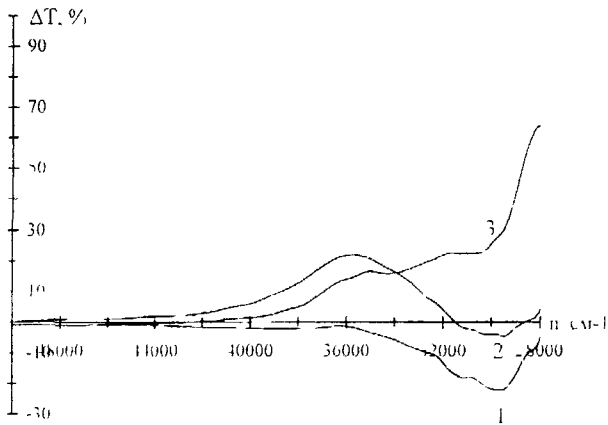


Рис. 6 Спектры нелинейного поглощения полимера, содержащего гольмий, после облучения протонами $F=500\text{КэВ}$ 1) $\Phi = 10^{13}$, 2) $\Phi = 10^{14}$, 3) 10^{15} частиц/ см^2

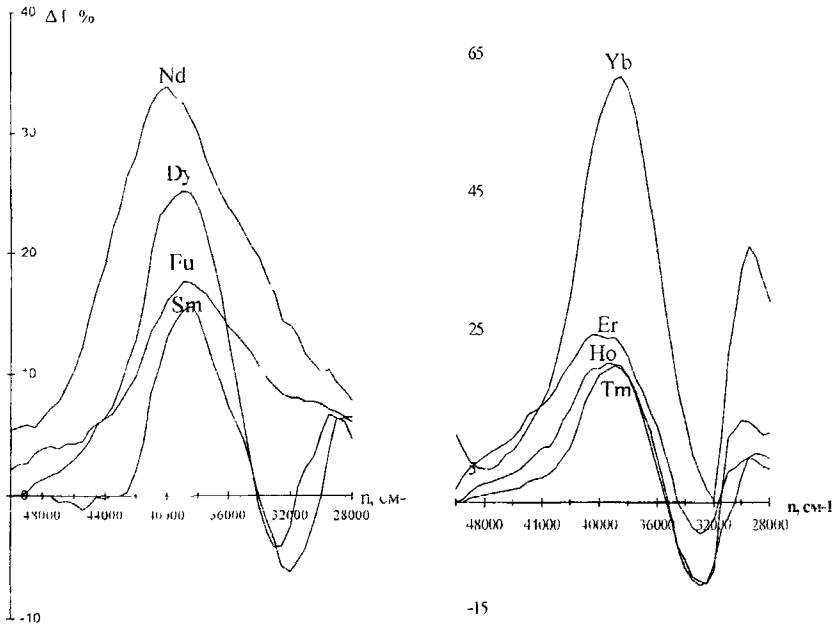


Рис. 7. Спектры наведенного поглощения полимеров, содержащих различные ионы РЗЭ, при облучении протонами $E=500$ КэВ, $\Phi=10^{14}$ частиц/см².

При УФ облучении (рис. 8) в течение первых 2 часов наблюдается резкое уменьшение полосы поглощения енольной формы β -дикетона, что можно объяснить переходом енольной формы несвязанного ацетилацетона, в β -дикетонатную, под воздействием УФ излучения. Дальнейшее облучение не приводит к значительному изменению интенсивности этой полосы поглощения. После 10 часов УФ облучения наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения сложноэфирной группы полимера в области $50000-40000$ см⁻¹, что говорит о фотодеструкции полимера. В зависимости от содержащегося в полимере иона лантаноида, скорость деструкции полимера изменялась. При облучении УФ излучением наибольшую устойчивость показали полимеры содержащие: Sm, Dy, Ho, в которых уменьшение поглощения составило около 50% при 100 ч. облучения.

ВЫВОДЫ

1. Методом pH-потенциометрического титрования в водно-диоксановой (50 об %) среде определены концентрационные константы устойчивости $\lg \beta_1^n$ комплексных соединений РЗЭ с 3-аллилпентан-2,4-дионом. При значительном избытке лиганда (4.1) и низких значениях pH преобладает комплекс LnL^{2+} , и лишь при $\text{pH} > 7$ наблюдается значительное количество комплекса LnL_3^{2+} . Прочность комплексных соединений с 3-аллилпентан-2,4-дионом в ряду La – Gd – Lu возрастает немонотонно и имеет вид кривой с характерным изломом на гадолинии, что, по видимому, связано с тетраэд-эффектом.
2. В водно-диоксановой (50 об.%) и водно-этанольных (70 об %) средах получены комплексные соединения Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} с 3-аллилпентан-2,4-дионом. Состав полученных комплексных соединений по данным элементного и термогравиметрического анализа - $\text{Ln}(\text{Al-acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=2-3$. Строение полученных комплексных соединений подтверждено методом ИК спектроскопии: координация ионов лантаноидов осуществляется с енольной формой лиганда.
3. Анализ спектров люминесценции комплексных соединений позволил установить, что окружение иона лантаноида атомами кислорода низкосимметрично. Штарковское расщепление линий электронных переходов указывает на отсутствие осевой симметрии окружения иона лантаноида (европия), симметрия которого не выше C_{2v} .
4. Методом лигандного обмена между трис-ацетилацетонатами РЗЭ и сополимером этилметакрилата с 3-аллилпентан-2,4-дионом (100:1) получены лантаноидсодержащие полимеры. Показано, что в растворе существует равновесие между трис-ацетилацетонатами РЗЭ и комплексными соединениями с макролигандом, которое смещается в сторону образования макромолекулярных комплексных соединений при высушивании полимера.

- 5 В зависимости от радиуса иона лантаноида и устойчивости хелата с β -дикарбонильной группой возможно образование хелатов с несколькими макролигандами, однако образование трис-хелата затруднено
6. Анализ спектров люминесценции полимера, содержащего европий (III), показал, что окружение иона лантаноида подобно таковому в комплексах с 3-аллилпентан-2,4-дионом и ацетилацетоном. Уширение полос электронных переходов связано с образованием хелатов с различным содержанием макролиганда.
7. Изучена устойчивость лантаноидсодержащих полимеров к воздействию протонного и УФ излучений. При достаточно низком содержании ионов лантаноидов (~1,2 мас %) они проявляют высокую устойчивость к жестким ионизирующим излучениям (протонному, УФ), сравнимую с лучшими на сегодняшний день классами радиационно-стойких полимеров.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

- 1 Панюшкин В.Т. О неэквивалентности позиций иона РЗЭ в смешанных комплексах с ацетилацетоном и непредельными органическими кислотами / В.Т. Панюшкин, А.А. Мастаков, Н.Н. Буков, М.Е. Соколов // Журнал структурной химии. - 2004. - Т.45. - №1. - С.173-174.
2. Буков Н.Н. Эффект аномально широкой линии перехода ${}^3D_0-{}^7F_0$ в полимерных пленках смешанных комплексов ацетилацетонатов европия (III) с непредельными карбоновыми кислотами / Н.Н. Буков, М.Е. Соколов, В.Т. Панюшкин // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. - 2004. - №4. - С.56-60.
3. Соколов М.Е. Синтез комплексных соединений европия (III) с 3-аллилпентан-2,4-дионом из водно-диоксановой и спиртовой сред / М.Е. Соколов, А.А. Мастаков, В.Т. Панюшкин // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки - 2004. - №4. - С. 64-66.
4. Буков Н.Н. Смешанный комплекс европия (III) с ацетилацетоном и коричной кислотой / Н.Н. Буков, М.Е. Соколов, В.Т. Панюшкин // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. - 2004 - №9. - С. 43-46.

- 5 Буков Н.Н. Исследование спектральных свойств разнолигандных комплексных соединений редкоземельных соединений с β -дикетонами и непредельными карбоновыми кислотами / Н.Н. Буков, М.Е. Соколов // Материалы третьей национальной конференции «ИВТН-2004». Москва. - 2004. <http://www.ncgroup.ru/conference>.
- 6 Соколов М.Е. Разработка светотрансформирующих материалов на основе комплексных соединений лантаноидов с β -дикетонами, имеющими непредельную связь / М.Е. Соколов, Н.В. Пашевская, А.А. Масаков // Материалы IX Всероссийской конференции «Наука. Экология Образование». - Анапа. - 2004. - С.105-106
- 7 Соколов М.Е. Получение и исследование свойств комплексных соединений редкоземельных элементов с 3-аллилпентадиеном-2,4 в водно-диоксановой среде / М.Е. Соколов, Н.В. Пашевская, А.А. Масаков // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Наука і освіта». - Днепропетровск. - 2005. – С. 45-47.
8. Соколов М.Е. Получение комплексных соединений РЗЭ с полимерами содержащими β -дикетонатную группу / М.Е. Соколов, Н.В. Пашевская, А.А. Масаков // Тез. докладов XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Кишинев, 2005. С.501-502.

РНБ Русский фонд

2006-4
25383

Бумага тип. №2. Печать трафаретная
Тираж 100 экз. Заказ № 395 от 9.11.05 г.
Кубанский государственный университет.

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
Центр "Универсервис", тел. 21-99-551.