



005007265

На правах рукописи

*Валитъ*

**ЗОЛОТАРЕВА НАТАЛЬЯ ВАДИМОВНА**

**ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ  $\beta$ -ДИКЕТОНЫ И -ЕНАМИНОКЕТОНЫ.  
ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ НА ИХ  
ОСНОВЕ.**

02.00.03 – Органическая химия  
(химические науки)

12 ЯНВ 2012

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2011

Работа выполнена в лаборатории кремнийорганических соединений  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

**Научный руководитель:** доктор химических наук  
**Семенов Владимир Викторович**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Бочкарев Леонид Николаевич**  
доктор химических наук, профессор  
**Гринвальд Иосиф Исаевич**

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
(г. Москва)

Защита состоится «10» февраля 2012 года в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета  
Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете  
им. Р.Е. Алексеева по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного  
технического университета им. Р.Е. Алексеева.

Автореферат разослан 29 декабря 2011 года.

Ученый секретарь диссертационного совета



Соколова Т.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

$\beta$ -Дикетоны и  $\alpha$ -енаминокетоны являются широко известными хелатирующими лигандами. Координационные соединения металлов, полученные на их основе, характеризуются такими полезными качествами как устойчивость на воздухе, растворимость в органических растворителях, летучесть. Особое место занимают производные редкоземельных металлов (РЗМ). Они обладают более интенсивной катионной люминесценцией по сравнению с неорганическими производными лантаноидов. Эмиссия неорганических люминофоров достигается прямым возбуждением лантаноида и реализуется как "быстрая" флуоресценция, в то время как аналогичный процесс для координационных соединений осуществляется через возбуждение лиганда с последующей передачей энергии на атом металла в хелатном комплексе по механизму внутренней конверсии. Прямое возбуждение представляется малоэффективным из-за низких коэффициентов экстинкции  $\epsilon$  катионов РЗМ (1–10 л/моль·см). В противоположность этому, значения  $\epsilon$  для органических лигандов могут составлять  $10^3$ – $10^4$  л/моль·см. Поглощенная лигандом энергия передается на орбиталь катиона металла, который затем отдает ее в виде кванта света с большей длиной волны. Сенсибилизация люминесценции катионов РЗМ достигается варьированием лигандов, а также модификацией матриц, содержащих инкорпорированные комплексы.

$\beta$ -Дикетонатные и  $\alpha$ -енаминокетонатные комплексы редкоземельных металлов используются при создании лазерных систем, волоконно-оптических линий связи и органических светоизлучающих диодов. Высокая летучесть некоторых представителей данного класса соединений позволяет использовать их для нанесения покрытий из паровой фазы.

Функционализация комплексов кремнийорганической составляющей увеличивает их термо- и светостойкость, прозрачность и гидрофобность. Благодаря наличию в их составе легко гидролизующихся триалкоксисилильных групп, возникает возможность формирования прозрачных люминесцирующих пленок и стекол методом золь-гель химии, не требующим сложного оборудования.

Полимеры являются весьма перспективными матрицами для координационных соединений лантаноидов, включая  $\beta$ -дикетонатные комплексы. Внедрением их в полимеры можно получать разнообразные оптические материалы, придавая им желаемую форму (стекла, пленки, ячейки, волокна, бруски и др.) и размер. Изделия из прозрачных полимеров имеют несколько преимуществ над неорганическими стеклами: меньший удельный вес, гибкость, ударпрочность. Производство полимеров требует меньших затрат энергии и, следовательно, дешевле в исполнении. Таким образом, удается комбинировать характерные свойства лантаноидов и уникальные физико-химические свойства полимеров при производстве лазерных материалов, усилителей, люминесцентных солнечных концентраторов.

Перспективным направлением использования  $\beta$ -дикетонатных комплексов РЗМ в медицинской диагностике является иммунофлуоресцентный анализ с временным

разрешением. В данном методе чаще всего используются хелатные комплексы европия и тербия. Повышение чувствительности достигается за счет детектирования «чистой» катион-центрированной люминесценции метки, химически связанной с полипептидной цепью. Ко времени регистрации испускания катиона лантаноида фоновая флуоресценция белков, органических соединений и материалов кюветы полностью затухает. Флуоресценция белковых и органических молекул имеет время релаксации  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  с, в то время как время жизни возбужденного состояния лантаноида составляет  $10^{-3}$ - $10^{-6}$  с. Эта разница дает возможность полностью устранить фоновую люминесценцию и существенно повысить чувствительность метода. Концентрация европия, определяемая времяразрешенной флуоресцентной спектроскопией, достигает  $10^{-14}$  М. Проблема химического привязывания биомаркера к белкам решается посредством введения в молекулу органической группы, способной к взаимодействию с фрагментами полипептидной цепи. Однако выбор таких группировок весьма ограничен.

**Цель работы:** получение новых органических и кремнийорганических соединений для создания на их основе люминесцирующих материалов. В рамках этой цели решались следующие задачи:

✓ Синтез кремнийсодержащих карбофункциональных соединений, в молекулах которых имеются хелатная ( $\beta$ -дикетонная или енаминкетонная) и триэтоксисилильная группировки. Первая служит лигандом для эффективного связывания катиона редкоземельного металла, за счёт второй осуществляются золь-гель процессы.

✓ Разработка способов получения функционализированных комплексов РЗМ, прозрачных плёнок и стекол на их основе, выявление их люминесцентных свойств.

✓ Синтез  $\beta$ -дикетона и комплексов европия, содержащих на периферии  $\text{NH}_2$ -группу для использования в иммунофлуоресцентном анализе.

✓ Разработка композиций, содержащих люминесцирующую компоненту и получение из них малодефектных органических стёкол и силиконовых каучуков. Определение их оптических и спектральных свойств, изучение светостойкости.

#### **Научная новизна и практическая значимость**

Разработаны методы синтеза новых соединений, имеющих функциональные группировки как в органической, так и в кремнийорганической частях молекулы. Их синтез был осуществлен путем функционализации  $\beta$ -дикетонов с использованием кремнийорганических соединений: триэтоксисилана, 3-аминопропилтриэтоксисилана, 3-аминопропилтрис(триметилсилокси)силана и 3-изоцианатопропилтриэтоксисилана. Получены координационные соединения редкоземельных металлов на их основе, установлены условия формирования золь-гель пленок и стекол, перспективных для применения в фотонике и лазерной оптике.

Разработан способ получения нового интенсивно люминесцирующего комплекса, содержащего на периферии первичную аминную группу и предназначенного для иммунофлуоресцентного анализа.

Совместно с сотрудниками Нижегородского предприятия Репер-НН впервые показана возможность получения люминесцирующих малодефектных органических стекол методом послойной фотополимеризации. Низкое содержание дефектов обеспечивает повышенную прозрачность, фото- и термостойкость изделий, создает принципиальную возможность использования полученных материалов в технологиях фотоники, солнечной энергетики и интегральной оптики.

#### **Апробация работы**

Полученные результаты представлены лично автором на XIV-XVI Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2009, 2010 и 2011), XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009), Всероссийской молодежной конференции-школе «Идеи и наследие А. Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века» (Санкт-Петербург, 2010), First International Conference on Luminescence of Lanthanides (Odessa, 2010), XIV Молодежной конференции по органической химии (Екатеринбург, 2011).

#### **Конкурсная поддержка работы**

Работа поддерживалась Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проекты № 08-03-00771, 08-03-90024 Бел, 10-03-90006 Бел-а), Госконтрактом 16.740.11.0015.

#### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 13 статей и 1 статья находится в печати в рецензируемых журналах, а также тезисы 11 докладов.

#### **Личный вклад автора**

Основная часть экспериментального материала, связанного с синтезом органических соединений, формированием на их основе прозрачных плёнок, разработкой композиций для получения органических стёкол, выделением и идентификацией продуктов реакций, получена лично автором. Диссертант принимал непосредственное творческое участие в постановке задачи, обсуждении полученных результатов и их обобщении в виде научных статей и тезисов докладов.

#### **Объем и структура диссертации**

Работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы, приложений. Диссертация изложена на 157 страницах, содержит 53 рисунка, 23 схемы, 7 таблиц. Список литературы включает 197 ссылок.

*Во введении* раскрыта актуальность темы диссертационной работы, обоснован выбор объектов исследования, определены цели и задачи исследования.

*В первой главе* представлен обзор литературы, содержащей информацию о синтезе, свойствах  $\beta$ -дикетонов, сиаминокетонных и их комплексов редкоземельных металлов. Особое внимание уделено их люминесцентным свойствам. А также описаны области применения соединений этого класса.

*Во второй главе* изложены результаты исследования с их обсуждением.

В третьей главе представлены данные об используемых методах, веществах и приборах, описаны методики эксперимента, приведены физико-химические константы и спектральные характеристики синтезированных соединений.

В приложениях представлены результаты экспериментов по определению кристаллической и молекулярной структуры двух синтезированных органических соединений класса кетонов и  $\beta$ -дикетонов.

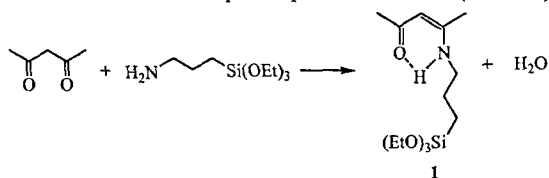
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Функционализация $\beta$ -дикетонов кремнийорганическими соединениями для использования в золь-гель процессах.

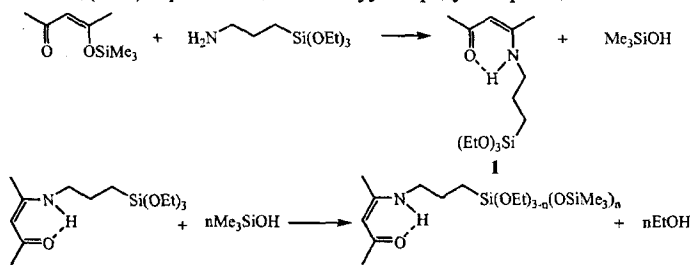
Настоящий раздел посвящен разработке методов синтеза карбофункциональных кремнийорганических соединений, в молекулах которых имеются хелатная и триэтоксисилильная группировки.

#### 1.1. Взаимодействие ацетилацетона с кремнийорганическими аминами.

Новый лиганд - 4-(3'-триэтоксисилилпропил)аминопент-3-ен-2-он **1** - получен взаимодействием ацетилацетона с 3-аминопропилтриэтоксисилоном (АПТЭС):

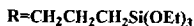
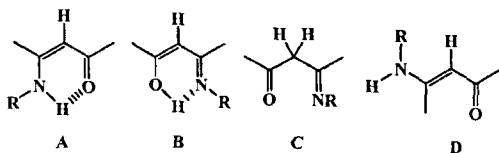


Выделяющаяся в результате реакции вода вступает во взаимодействие с исходным АПТЭС и соединением **1**, понижая выход последнего (до 40%) и увеличивая выход олигомеров. Второй вариант синтеза через триметилсилиловый эфир ацетилацетона дает больший выход (50%) перегоняющихся в вакууме продуктов реакции:



Однако получить чистый образец соединения **1** этим методом более сложно, поскольку образующийся триметилсиланол вступает с ним во взаимодействие, приводя к продуктам замещения 1, 2 и 3 групп EtO- у атома кремния на Me<sub>3</sub>SiO-. Данные ИК- и ЯМР спектроскопии свидетельствуют о том, что соединение **1** существует главным образом в

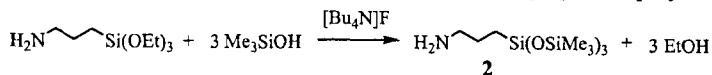
форме *cis*-енаминокетона **A** и имеет примесь *trans*-изомера **D**. Иминоенольная **B** и кетониминная **C** формы для него не характерны.



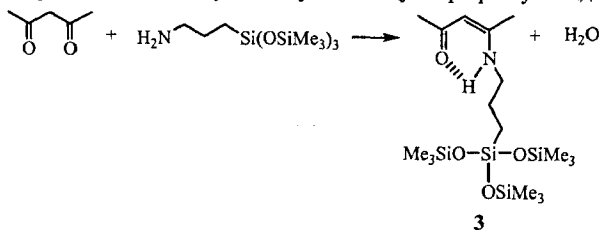
В ИК-спектре соединения **1** содержатся интенсивный дублет 1613, 1583  $\text{cm}^{-1}$  и полоса при 1517  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям енаминокетонного  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{N}$ - фрагмента, а размытая широкая полоса поглощения  $\nu(\text{N}-\text{H})$  в области 3400-2600  $\text{cm}^{-1}$ , на которую накладываются 3 интенсивных полосы  $\nu(\text{C}-\text{H})$ , имеет форму, характерную для водородной связи хелатного цикла. Триэтоксисилильная группа представлена серией интенсивных полос поглощения 1168, 1097, 961, 784  $\text{cm}^{-1}$ .

Соединение **1** сравнительно устойчиво по отношению к влаге воздуха. В тонком слое на стеклянной подложке образования твердых пленок через 48 ч не зафиксировано.

В синтезе второго лиганда использовали 3-аминопропилтрис(триметилсилокси)силан **2**, который предварительно был получен по реакции перэтерификации АПТЭС триметилсиланолом в присутствии каталитических количеств фторида тетрабутиламмония:



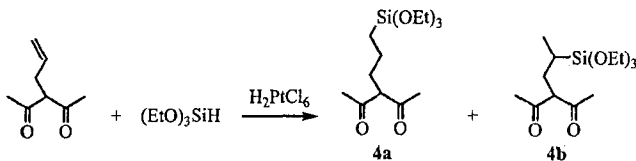
Соединение **2** взаимодействует с ацетилацетоном при нагревании до 100°C, давая 4-(3'-трис(триметилсилокси)силилпропил)аминопент-3-ен-2-он **3**, который после ректификации в вакууме представляет собой устойчивую на воздухе прозрачную жидкость:



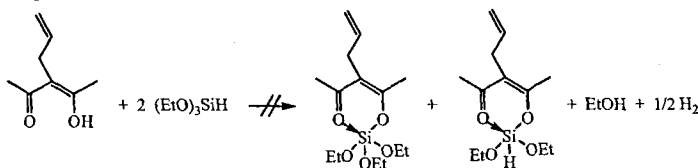
Соединение **3**, также как и **1**, представляет собой енаминокетон. Триметилсилоксановая группа была введена в лиганд с целью предотвращения гидролиза его комплексов с лантаноидами, для увеличения их термической стабильности и повышения растворимости в полиорганосилоксановых каучуках. В ИК-спектре **3** этот заместитель представлен очень интенсивными полосами 1061 (Si-O-Si), 1251 (Si-CH<sub>3</sub>), 840  $\text{cm}^{-1}$  (Si-CH<sub>3</sub>), а в спектре ЯМР <sup>1</sup>H содержится очень интенсивный синглет при 0.08 м.д., характеризующий 27 протонов триметилсилильных групп.

### 1.2. Гидросилилирование 3-аллилпентан-2,4-диона триэтоксисиланом.

Нами установлено, что реакция гидросилилирования 3-аллилпентан-2,4-диона триэтоксисиланом в присутствии катализатора Спайера приводит к образованию 3-(3'-триэтоксисилпропил)пентан-2,4-диона **4**. По данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  силилирование протекает преимущественно по концевому атому углерода аллильной группы:



При осуществлении такого рода процессов следует иметь в виду возможность замещения этоксигруппы и атома водорода в триэтоксисилане спиртовой группой дикетона, находящегося в енольной форме. Проверка показала, что без добавления  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  3-аллилпентан-2,4-дион не взаимодействует с триэтоксисиланом при 80-100°C. Реакция также не идет с тетраэтоксисиланом и гексаметилдисилазаном.

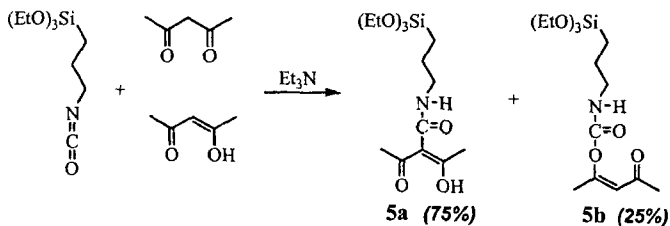


Силированный по аллильной группе пентан-2,4-дион в основном находится в виде дикетона и имеет примесь енола. Низкое содержание енольной формы подтверждается слабыми полосами поглощения группы О-Н в области 3500-3400  $\text{cm}^{-1}$  и фрагментов  $=\text{C}(\text{Me})-\text{OH}$  при 1660  $\text{cm}^{-1}$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$  при 1615  $\text{cm}^{-1}$ . Силирование исходного 3-аллилпентан-2,4-диона вызывает появление серии очень интенсивных полос триэтоксисилильной группы 1165, 1110, 1076, 960, 795  $\text{cm}^{-1}$ . Соединение **4** имеет сильную широкую полосу поглощения 1700  $\text{cm}^{-1}$ , которая относится к колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  кетонной формы. Силированный  $\beta$ -дикетон **4** гидролизуеться влагой воздуха до вязких олигомеров, давая через 24 ч прозрачный липкий слой.

### 1.3. Взаимодействие ацетилацетона с 3-изоцианатопропилтриэтоксисиланом (ИПТЭС).

Взаимодействие ацетилацетона с ИПТЭС протекает до глубокой степени превращения только при нагревании в присутствии каталитических количеств триэтиламина и дает смесь продуктов присоединения по связям  $\text{CH}$  - **5a** и  $\text{OH}$  - **5b**.





3-(3'-Триэтоксисилилпропиламинокарбонил)-4-гидроксипент-3-ен-2-он **5a** - продукт присоединения по связи C-II - относится к классу органических амидов  $RNH-C(O)R'$ , а 4-(3'-триэтоксисилилпропилкарбамокси)пент-3-ен-2-он **5b** - продукт присоединения по O-H группе - к эфирам карбаминовой кислоты (уретанам)  $RNH-C(O)OR'$ . Изомерные соединения **5a**, **5b** не разделяются ректификацией в вакууме.

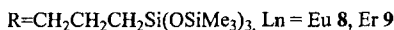
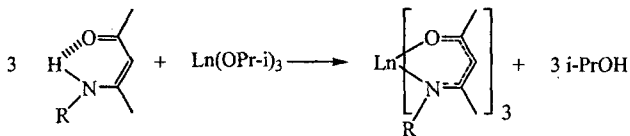
Более подробная информация о строении соединений изомеров получена из данных спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ . В амидах и уретанах вращение вокруг связи  $RNH-C(O)$ -заторможенное. Это проявляется в их ЯМР-спектрах удвоением некоторых линий, относящихся к *син*- и *анти*-изомерам. Кроме того, у соединения **5a** возможна кето-енольная таутомерия, а для енольной формы могут реализоваться два изомера относительно двойной C=C связи. Некоторые изомеры и конформеры будут стабилизироваться за счет водородных связей. Анализ спектра ЯМР  $^1H$  в диапазоне химических сдвигов 3.4-17.9 м.д. позволяет сделать оценку содержания кетонной (енольной) **5a** и сложноэфирной **5b** форм. Атом водорода при двойной связи содержится только в соединении **5b**, его синглет находится при 4.86 м.д. Наличие сигнала  $(C=O)_2C-H$  при  $\delta=3.43$  м.д. может быть следствием существования соединения **5a** в дикетонной форме, а  $\delta=17.88$  м.д. =C-OH - в енольной. Пронтегрировав эти сигналы, можно вычислить соотношение соединений в смеси **5a** : **5b**. Оно составляет 75% : 25%. Атомы водорода амидной и уретановой групп представлены в виде четырех (4.93, 5.93, 6.48, 7.03 м.д.) и двух (10.09, 10.81 м.д.) резонансов соответственно.

## 2. Комплексы лантаноидов с кремнийсодержащими $\beta$ -дикетонами и $\epsilon$ -аминакетонами. Люминесцирующие пленки и стекла на их основе.

Комплексы лантаноидов с кремнийорганическими лигандами были получены реакцией с изопропилатами соответствующих металлов. Использование данного метода позволяет проводить синтез в безводных средах, что очень важно при наличии гидролизующейся триэтоксисилильной группы. Наличие в подобных координационных соединениях ионов РЗМ приводит к образованию прозрачных материалов, обладающих фотолюминесценцией. Данное качество в совокупности с хорошими плёнообразующими свойствами, представляет особый интерес для фотоники, поскольку создание такого рода устройств в значительной степени базируется на тонкоплёночных технологиях.

### 2.1. Кремнийорганические трис(енаминокетонатные) комплексы РЗМ.

Соединения **1** и **3** легко взаимодействуют с изопропилатами РЗМ, давая соответствующие трис(енаминокетонатные) комплексы:



Соединения **6** и **7** представляют собой прозрачные окрашенные вязкие жидкости, медленно гидролизующиеся влагой воздуха. Композиции, составленные из **6** и **7**, АПТЭС и олигодиметилсилоксандиолов  $\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}$  ( $n = 2-5$ ), нанесенные на подложки, через 15-20 ч образуют твердые, прозрачные, устойчивые до  $150^\circ\text{C}$  пленки с хорошей адгезией к поверхности стекла и кварца. Силоксандиолы играют роль реагента, сшивающего трех- и двухфункциональные молекулы силилированных комплексов по конденсационному механизму. Молекулы АПТЭС, содержащие первичные аминные группы, выступают одновременно как в роли основного катализатора, так и в роли трехфункциональной компоненты наряду с соединениями **6** и **7**. Отверждение на воздухе сопровождается потерей массы на 20-24% за счет удаления этилового спирта. Таким образом могут быть получены пленки с содержанием металла 7-9 мас.%. На рис. 1 представлены спектр возбуждения люминесценции (ВЛ) и спектр фотолюминесценции (ФЛ) плёнки, сформированной из соединения **1**, АПТЭС и олигодиметилсилоксандиолов. Спектр ВЛ содержит полосу 360 нм и малоинтенсивный пик при 248 нм ( $\lambda_{\text{пер}} = 490$  нм). При возбуждении светом с длиной волны 370 нм спектр ФЛ показывает единственную широкую полосу с максимумом при 427 нм.

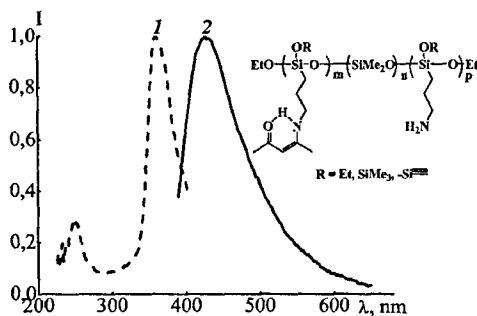


Рис. 1. Спектр ВЛ (1,  $\lambda_{\text{пер.}} = 490$  нм) и спектр ФЛ (2,  $\lambda_{\text{возб.}} = 370$  нм) плёнки, сформированной из соединения **1**, АПТЭС и олигодиметилсилоксандиолов.

Считается, что эмиссия в области 420 нм кремнийсодержащих органично-неорганических золь-гель пленок, содержащих аминные группы, обусловлена наличием в аморфном твердом теле наноразмерных силесквioxановых образований. Природа флуоресценции этого типа имеет много общего с люминесценцией неорганических кремний- и германийоксидных стёкол, вызываемой дефектами их структуры.

Наличие в плёнке катиона европия лишь незначительно

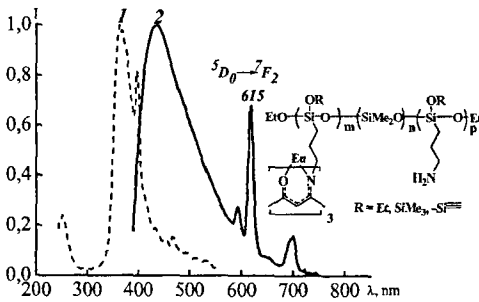


Рис. 2. Спектры ВЛ (1,  $\lambda_{\text{рег.}} = 615$  нм) и спектры ФЛ (2,  $\lambda_{\text{возб.}} = 370$  нм) плёнки, содержащей катионы европия(III), Eu 7.9%.

несколько сдвинут в длинноволновую область относительно плёнки, не содержащей катиона РЗМ.

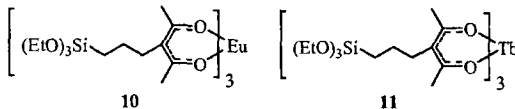
Спектр ВЛ плёнки, сформированной из комплекса тербия, АПТЭС и олигодиметилсилоксандиолов, практически идентичен аналогичному спектру плёнки европия. Спектр ФЛ ( $\lambda_{\text{возб.}} = 370$  нм) состоит из 4 линий испускания катиона тербия 489 нм ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ), 546 нм ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ), 586 нм ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ), 622 нм ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ), из которых наиболее интенсивным является переход  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ . Эмиссия матрицы проявляется в виде интенсивной широкой полосы с  $\lambda_{\text{макс.}} = 430$  нм.

Введение объемистой *трис*(триметилсилокси)силильной группы стабилизирует полученные комплексы 8 и 9 по отношению к атмосферной влаге. Процессы гидратации для них протекают очень медленно. Данное качество представляет существенный интерес для получения летучих координационных соединений РЗМ, а также для увеличения их растворимости в жидких силоксановых композициях.

Соединения 8 и 9 растворяются в фотополимеризующихся жидких силоксановых каучуках. Максимально достижимая концентрация по металлу в жидком полиметилвинилсилоксане составляет 0.8–1.0 мас. %. Фотолитическое отверждение слоя композиции толщиной 30–50 мкм в присутствии олигоорганосилоанового инициатора ( $\text{Me}_3\text{Si}$ )<sub>3</sub>SiPh, приводит к образованию твердой пленки. Летучесть комплекса Eu 8 составляет  $1.5 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. при 65.2°C.

## 2.2. Комплексы европия и тербия на основе 3-(3'-триэтоксисилилпропил)пентан-2,4-диона.

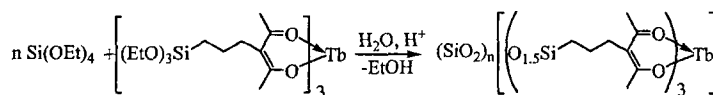
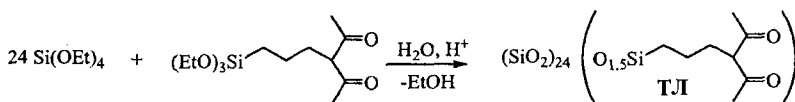
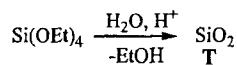
Трис(β-дикетонаты) 10 и 11, полученные на основе лиганда 4, обладают хорошими пленкообразующими свойствами.



изменяет вид спектра возбуждения люминесценции (рис. 2), несмотря на существенную разницу в длине волны регистрации ( $\lambda_{\text{рег.}} = 615$  нм). В спектре фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{возб.}} = 370$  нм) наблюдаются три узких линии испускания катиона европия 592, 615 и 697 нм, обусловленных переходами с возбужденного уровня  $^5D_0$  на три подуровня основного мультиплета  $^7F_1$ ,  $^7F_2$  и  $^7F_4$ . Максимум интенсивной эмиссии матрицы ( $\lambda = 435$  нм)

Хелат европия из раствора в эфире через 20-30 мин даёт прозрачную желтую плёнку. Для получения качественной плёнки из комплекса тербия к нему необходимо добавить около 30 мас. % АПТЭС.

Силилированный комплекс **11** был использован для получения методом золь-гель химии тербийсодержащих кремнийоксидных стекол и исследования особенностей их фотолуминесценции. Из всех РЗМ тербий представляется наиболее удобным для оценки передачи энергии от кремнийоксидной матрицы на лиганд и затем на катион, поскольку он обладает сильными люминесцентными свойствами и его переходы наиболее приближены к УФ-области, в которой следует ожидать эффектов поглощения и испускания в бесцветных золь-гель стеклах, получаемых на основе тетраэтоксисилана. Нами были получены 4 типа стекла и исследованы их спектры ВЛ и ФЛ.



**T-Tb 3**,  $n=68$ ,  $[\text{Tb}^{3+}] = 3.30$  мас. %

**T-Tb 6**,  $n=30$ ,  $[\text{Tb}^{3+}] = 6.27$  мас. %

Стекло **T** представляет собой аморфную двуокись кремния, полученную из чистого тетраэтоксисилана, стекло **TJ1** - двуокись кремния с инкорпорированными фрагментами лиганда **4**. Стекла **T-Tb 3** и **T-Tb 6** получены гидролитической соконденсацией тетраэтоксисилана с комплексом **11** (содержание  $\text{Tb}^{3+}$  соответственно 3.30 и 6.27 мас. %). Спектр ВЛ стекла **T** содержит широкую полосу 338 нм ( $\lambda_{\text{пер}} = 433$  нм), которая сдвигается до 376 нм с увеличением длины волны регистрации до 515 нм. Возбуждение в эту область ( $\lambda_{\text{возб}} = 360$  нм) приводит к появлению в спектре ФЛ сложной полосы с максимумом при 433 нм и плечом при 520 нм. Таким образом, для генерирования эмиссии двуокиси кремния, полученной гидролизом тетраэтоксисилана, требуется возбуждение светом с длиной волны  $\lambda = 340\text{-}380$  нм. Переход к стеклу **TJ1** сопровождается появлением в  $\text{SiO}_2$  структурных фрагментов силсесквиоксана  $\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . При той же длине волны возбуждения 360 нм это приводит к общему сдвигу эмиссии в длинноволновую область и усилению полосы 510-515 нм. Оба эффекта усиливаются с возрастанием  $\lambda_{\text{возб}}$  до 420 нм. Спектры испускания стекол, содержащих комплекс тербия при  $\lambda_{\text{возб}} = 360$  нм, имеют различающийся вид в зависимости от концентрации (рис. 3).

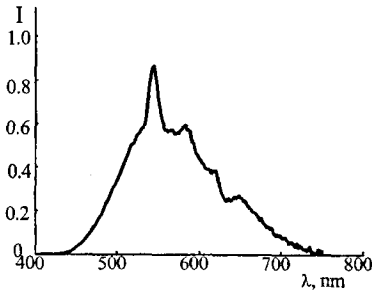


Рис. 3. Спектр ФЛ стекла Т-Тб 3,  $\lambda_{\text{возб}}=360$  нм.

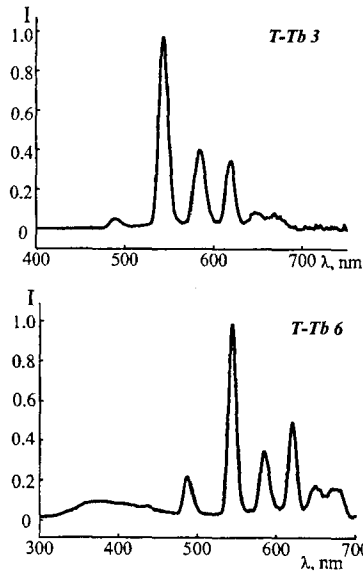


Рис. 4. Спектры ФЛ стекол Т-Тб 3 ( $\lambda_{\text{возб}}=275$  нм) и Т-Тб 6 ( $\lambda_{\text{возб}}=280$  нм).

катиона  $\text{Tb}^{3+}$ , в то время как люминесценция матрицы либо не проявляется, либо ее интенсивность становится очень малой (рис. 4).

### 2.3. Комплексы европия с триэтоксисиллпропилкарбамоилзамещенными $\beta$ -дикетонами.

В настоящем разделе показана возможность синтеза новых комплексов европия(III) как реакцией кремнийсодержащего ацетилацетона с  $\text{Eu}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ , так и взаимодействием

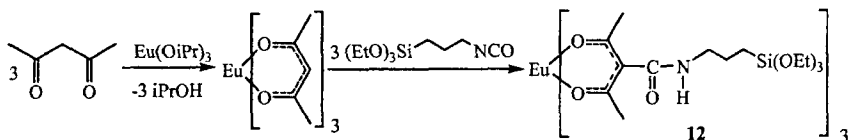
При концентрации тербия 3.30 мас. % на фоне широкой полосы испускания матрицы с максимумом при 560 нм появляется узкая линия 546 нм, принадлежащая наиболее интенсивному переходу  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  в катионе  $\text{Tb}^{3+}$ . Три других перехода 584 нм, 620 нм и 649 нм имеют вид плеч на склоне полосы испускания матрицы. Смещение  $\lambda_{\text{возб}}$  до 420 нм вызывает исчезновение катионной люминесценции стекла Т-Тб 3. Увеличение содержания тербия до 6.27 %, по-видимому, вызывает концентрационное тушение и люминесценция  $\text{Tb}^{3+}$  не проявляется. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что существует канал передачи поглощенной золь-гель матрицей квантов световой энергии на катион. Невысокая интенсивность катионной люминесценции говорит о сравнительно низкой вероятности реализации данного механизма.

Спектры ФЛ тербийсодержащих стекол содержат полосу в коротковолновой области с  $\lambda=275$  нм, положение которой сохраняется неизменным как при варьировании концентрации комплекса тербия, так и при изменении длины волны регистрации (543 или 621 нм). Данная полоса имеет общую природу с полосой 298 нм в электронном спектре поглощения и обусловлена  $n \rightarrow \pi^*$  переходом в хелатном лиганде. Облучение светом с длиной волны 275-280 нм вызывает зеленое свечение тербийсодержащих стекол. В спектрах присутствуют только узкие линии испускания

безводных трис(β-дикетонатов) европия с ИПТЭС. А также представлены способы получения люминесцирующих золь-гель пленок и силиконовых каучуков.

### Производные ацетилацетона.

Комплекс европия **12** синтезировали взаимодействием смеси соединений **5a**, **5b** с изопропилатом европия. Из двух образующихся продуктов в реакции может участвовать только енольная форма соединения **5a**. Не вступивший в реакцию триэтоксисилильный уретан **5b** удаляется при нагревании в вакууме. Альтернативный вариант синтеза комплекса **12** заключается в реакции безводного трис(ацетилацетоната) европия с ИПТЭС:



ИК-спектр, данные элементного анализа и спектрофлуориметрии подтвердили полную идентичность образцов комплекса Eu, полученных разными способами.

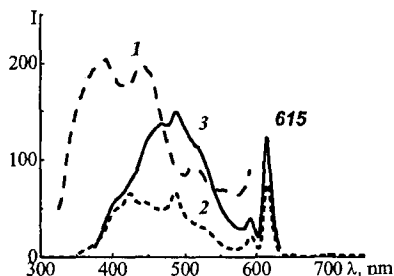


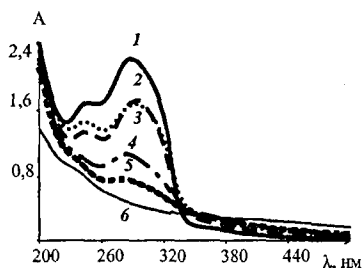
Рис. 5. Спектр ВЛ (1,  $\lambda_{\text{рег}} = 615$  нм) и ФЛ (2,  $\lambda_{\text{возб}} = 285$  нм; 3,  $\lambda_{\text{возб}} = 340$  нм) плёнки, содержащей комплекс **12**,  $[\text{Eu}^{3+}] = 15.4$  мас. %.

наблюдается широкая эмиссия матрицы ( $\lambda_{\text{макс}} = 450$  нм) и 6 узких полос от катиона  $\text{Eu}^{3+}$ : 425 нм ( ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ), 486 нм ( ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ), 590 нм ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ), 615 нм ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ), 652 нм ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ), 700 нм ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ). Максимальную интенсивность показывает сверхчувствительный электродипольный переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , а высокоэнергетичные переходы с высоколежащих возбуждённых уровней  ${}^5\text{D}_3$  и  ${}^5\text{D}_2$  накладываются на широкую полосу испускания матрицы. Смещение  $\lambda_{\text{возб}}$  до 340 нм (рис. 5, кривая 3) приводит к её возрастанию относительно перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Поглощенная плёнкой световая энергия испускается главным образом в виде широкой полосы кремнийоксидной матрицы, в то время как люминесценция катиона европия представляется весьма умеренной. Одна из причин этого заключается в том, что существующий механизм передачи энергии от матрицы к катиону малоэффективен. В то же время наблюдаемые коротковолновые полосы испускания 425 и 486 нм свидетельствуют о том, что обычно наблюдаемые быстрые переходы из

Получение прозрачных твёрдых плёнок из соединения **12** было достигнуто добавлением к нему АПТЭС или растворением в 96% этиловом спирте (1:2 по объёму) и выдерживанием раствора в течение 2-3 сут.

Спектр ВЛ европийсодержащих плёнок содержит три широких перекрывающихся полосы с максимумами при 387, 440 и 512 нм ( $\lambda_{\text{рег}} = 615$  нм). Спектры ФЛ были измерены при возбуждении светом с длинами волн 285 и 340 нм (рис. 5). При возбуждении коротковолновой части спектра ( $\lambda_{\text{возб}} = 285$  нм)

возбуждённых состояний катиона  $\text{Eu}^{3+}$   ${}^5\text{D}_2$  и  ${}^5\text{D}_3$  в  ${}^5\text{D}_0$  (с последующей эмиссией с низшего уровня  ${}^5\text{D}_0$ ) в полученном нами структурированном



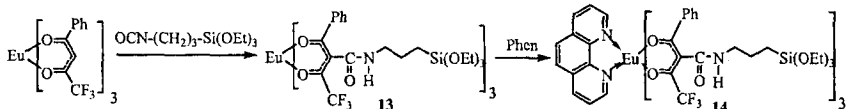
**Рис. 6.** Трансформация УФ спектра плёнки комплекса **12** на кварцевой подложке при нагревании на воздухе: *1* – до нагревания, *2* – 100°C, *3* – 150°C, *4* – 200°C, *5* – 250°C, *6* – 300°C.

комплексе проявляются слабо. Вследствие этого происходит редко наблюдаемое прямое испускание с высокоэнергетичных уровней.

Исследование термической устойчивости пленки проводили методом УФ и ФЛ спектроскопии. При нагревании наблюдается последовательное уменьшение интенсивности полос поглощения 245 и 278 нм (рис. 6) и их полное исчезновение при 300°C. Изменения, наблюдаемые в спектре флуоресценции, выражены менее ярко. С увеличением температуры до 200°C полосы испускания матрицы и катиона  $\text{Eu}^{3+}$  подвергаются только весьма незначительной трансформации. Нагревание плёнки до 300°C вызывает резкое уменьшение интенсивности полос испускания  $\text{Eu}^{3+}$ , в то время как полоса эмиссии кремнийоксидной матрицы сохраняется.

### Производные бензоилтрифторацетона.

Взаимодействие безводного трис(бензоилтрифторацетоната) европия  $\text{Eu}(\text{БТФА})_3$  с ИПТЭС протекает с образованием комплекса **13**, который вступает в реакцию с 1,10-фенантролином, давая соединение **14**. Ход реакции с ИПТЭС легко контролируется методом ИК-спектроскопии по уменьшению очень интенсивной полосы поглощения группы  $\text{-NCO}$  при  $2274 \text{ см}^{-1}$  и появлению широкой полосы  $3340 \text{ см}^{-1}$  валентных колебаний N-H. Прибавление раствора 1,10-фенантролина к **13** вызывало выпадение осадка комплекса **14**.



Соединение **13**, представляющее собой вязкую жидкость, легко образует прозрачные золь-гель пленки при нанесении на подложку методом полива. Время отверждения зависит от толщины слоя и составляет  $5 \div 20$  ч.

На рис. 7 представлены спектры ВЛ и ФЛ соединения **13** в виде пленки на кварцевой подложке. Спектр ВЛ при регистрации на длине волны 615 нм имеет 4 полосы с плохо разрешенными максимумами 305, 340, 370 и 470 нм. При  $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм в спектре присутствуют 6 узких полос (500, 582, 594, 615, 654, 704 нм), которые относятся к переходам в катионе  $\text{Eu}^{3+}$ . Наиболее интенсивным является переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  с  $\lambda = 615$  нм. Флуоресценция кремнийоксидной матрицы выражена широкой малоинтенсивной полосой в диапазоне от 390 до 550 нм. На рис. 8 представлены спектры ФЛ и ВЛ раствора комплекса **14**

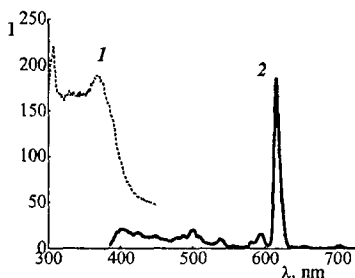


Рис. 7. Спектр ВЛ (1,  $\lambda_{\text{рег.}} = 615$  нм) и ФЛ (2,  $\lambda_{\text{возб.}} = 370$  нм) пленки комплекса 13. Толщина пленки 134 мкм.

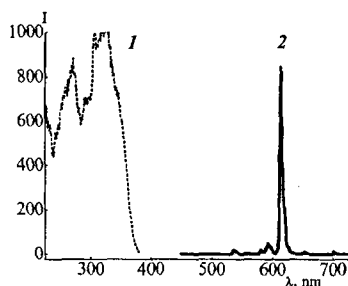
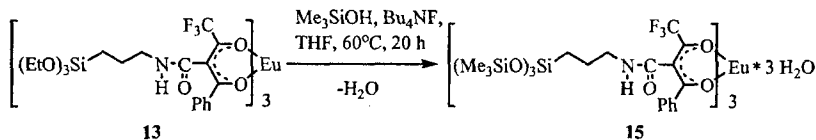


Рис. 8. Спектр ВЛ (1,  $\lambda_{\text{рег.}} = 615$  нм) и ФЛ (2,  $\lambda_{\text{возб.}} = 340$  нм) комплекса 14 в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $C = 2 \cdot 10^{-3}$  М.

в ацетонитриле. Относительный квантовый выход люминесценции 14, вычисленный методом сравнения со стандартным красителем роданином 6G, составил 10 %. Измерения в разбавленных растворах показывают отсутствие люминесценции кремнийорганической составляющей комплекса.

Для получения прозрачных люминесцирующих силиконовых каучуков необходимы комплексы лантаноидов, растворимые в жидких силоксановых композициях. Испытания показали, что 13, 14 практически не совмещаются с жидкими силиконами. Проблема совместимости может быть решена за счет использования олигосилоксановых лигандов. В работе были использованы 2 силиконовые композиции. Термоотверждаемая представляла собой двухкомпонентную смесь полиметилфенилвинилсилоксана и полиметилфенилгидридсилоксана. В качестве фотоотверждаемой композиции использовали компаунд СИЭЛ 159-470 производства ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС». Для увеличения растворимости в молекулы комплексов вводили группы  $\text{Me}_3\text{SiO}$ . Нагревание соединений 13, 14 с избытком триметилсиланола в растворе ТГФ в присутствии каталитических количеств фтористого тетрабутиламмония привело к образованию триметилсилилированных производных: 15 и его фенантролинового аналога.



В ИК-спектре соединения 15 наблюдалось появление сильной полосы поглощения при  $843 \text{ см}^{-1}$ , характерной для группы  $\text{Me}_3\text{Si}$  и исчезновение полосы поглощения  $952 \text{ см}^{-1}$ , характерной для группы  $\text{(EtO)}_3\text{Si}$ . Существенные изменения произошли также в области колебаний фрагмента Si-O-Si ( $1050\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$ ).



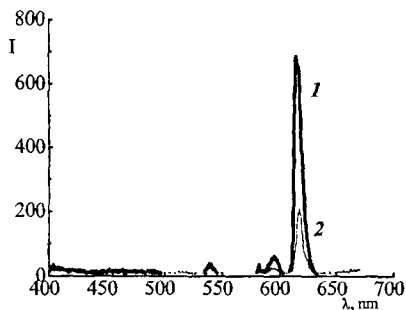
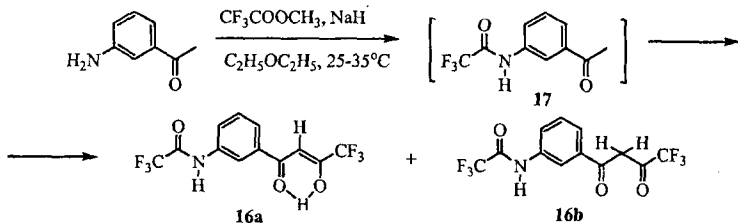


Рис.9. Спектры ФЛ термо- (1) и фотоотвержденных (2) пленок, допированных комплексом европия 15 при  $\lambda_{\text{возб.}} = 340$  нм: 1 -  $h = 420$  мкм; 2 -  $h = 19$  мкм.

Силилированный комплекс 15 обладает умеренной совместимостью с силиконовыми композициями, в то время как фенантролиновый аналог растворяется плохо. Причем растворимость 15 в фенилсодержащей термоотверждаемой композиции выше, чем в фотоотверждаемой. Были получены жидкие композиции с содержанием 0.2 - 0.9 мас. % для фото-отверждаемой композиции и 0.5 - 1.5 мас. % для термоотверждаемой, что обеспечивало получение яркой красно-оранжевой фотолюминесценции отвержденных пленок при их облучении светом ртутной лампы ДРТ-240. На рис. 9 показаны спектры фотолюминесценции пленок, содержащих 0.5 мас.% комплекса европия 15.

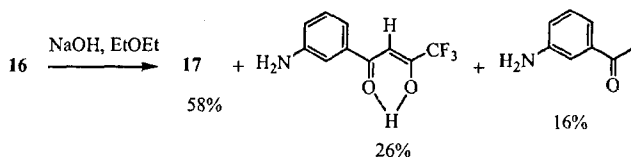
### 3. 3-Трифторацетамидобензоилтрифторацетон и люминесцирующие комплексы европия на его основе.

Комплексы европия и тербия с функциональными лигандами используются в качестве люминесцентных меток во флуоресцентном иммунном анализе с временным разрешением (ФИАВР). Ковалентное связывание координационного соединения с молекулой белка обычно осуществляется за счет введения в молекулу лиганда  $\text{SO}_2\text{Cl}$ - и  $\text{CNS}$ - групп, которые взаимодействуют с концевыми  $\text{NH}_2$ -группами полипептидной цепи. Присоединение координационного соединения, имеющего на периферии первичную аминную группу, производится с помощью бифункционального глутарового альдегида. Предпринятая нами попытка синтезировать лиганд с первичной аминной группой взаимодействием 3-аминоацетофенона с избытком метилового эфира трифторуксусной кислоты и гидроксида натрия привела к образованию 3-трифторацетамидобензоилтрифторацетона 16 вместо ожидаемого 3-аминобензоилтрифторацетона:

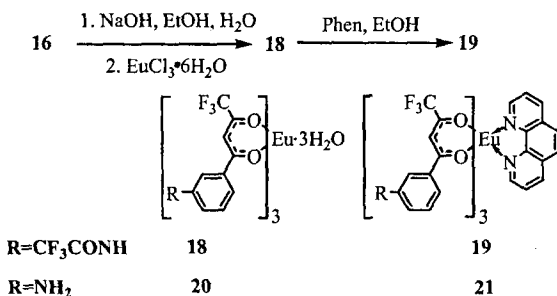


Промежуточным продуктом в данном процессе является 3-трифторацетиамидоацетофенон 17. Согласно ЯМР и РСА исследованиям, соединение 16 существует главным образом в енольной форме (16а: 16б = 95:5, хлороформ-D).

Попытка превращения трифторацетамидной группы в аминную путем щелочного гидролиза 16 вызвала параллельное протекание реакции расщепления β-дикетона до исходного 3-аминобензоилацетона (16%) и 3-трифторацетиамидоацетофенона (58%). Целевое соединение получено с выходом 26%:



Координационные соединения 18 и 19 получали из β-дикетоната натрия, хлорида европия и 1,10-фенантролина в водно-спиртовой среде:



Соединения 18, 19 оказались более устойчивыми по отношению к щелочи. Действием NaOH из них получены комплексы европия 20, 21 с аминной группой. Появление аминной группы в продуктах реакции 20, 21 доказано методом ИК-спектроскопии. Наблюдается исчезновение полосы поглощения ν(NH) амидной группы при 3300 см<sup>-1</sup> и появление двух полос 3364 и 3455 см<sup>-1</sup>, принадлежащих первичной аминной группе.

Соединения 18-21 показывают интенсивную катионную ФЛ в разбавленных растворах ацетонитрила (C = 10<sup>-6</sup>÷10<sup>-7</sup> М). Спектры эмиссии в целом идентичны (рис. 10, 11), в то время как спектры ВЛ различаются (рис. 11). В спектрах ФЛ всех комплексов наиболее интенсивным является переход <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> в катионе Eu<sup>3+</sup> с λ<sub>max</sub> 615 нм. Соединения 19 и 21 обладают лучшими люминесцентно-спектральными характеристиками по сравнению с 18 и 20. Если сравнивать между собой соединения 18, 19 и 20, 21, то можно заметить, что наличие реакционносвязывающей первичной аминной группы приводит к снижению коэффициента поглощения и относительной интенсивности люминесценции комплекса. При этом

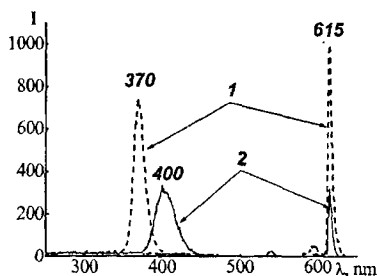


Рис. 10. Спектры ВЛ ( $\lambda_{\text{рег}} = 615$  нм) и ФЛ комплексов **18** ( $I$ ,  $\lambda_{\text{возб}} = 340$  нм,  $C = 6.8 \cdot 10^{-6}$  М) и **20** ( $2$ ,  $\lambda_{\text{возб}} = 440$  нм,  $C = 3 \cdot 10^{-3}$  М) в  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

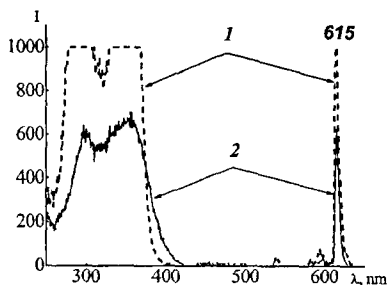


Рис. 11. Спектры ВЛ ( $\lambda_{\text{рег}} = 615$  нм) и ФЛ комплексов **19** ( $I$ ,  $\lambda_{\text{возб}} = 340$  нм,  $C = 1.9 \cdot 10^{-6}$  М) и **21** ( $2$ ,  $\lambda_{\text{возб}} = 360$  нм,  $C = 1.4 \cdot 10^{-3}$  М) в  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

интенсивность люминесценции остается на достаточно высоком уровне, что позволяет рекомендовать эти соединения для использования в иммунофлуоресцентном анализе с временным разрешением.

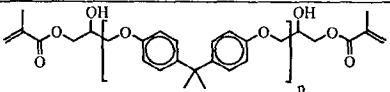
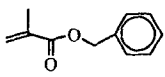
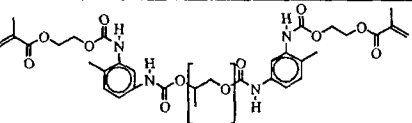
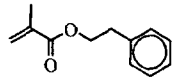
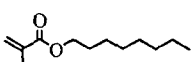

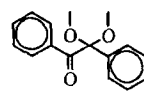
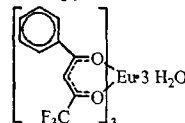
#### 4. Люминесцирующие малодефектные органические стекла, допированные трис(бензоилтрифторацетонат) европия.

Методом послойной фотополимеризации впервые получены малодефектные органические стёкла, содержащих интенсивно люминесцирующую компоненту - трис(бензоилтрифторацетонат) европия. В работе использованы две фотополимеризующие композиции: ФПК-1 и ФПК-2, различающиеся природой олигомеров и полимеров (таблица 1). В качестве фотоинициатора и в том, и в другом случае использовался 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон (ДМФАФ).

Послойная фотополимеризация ФПК-1 приводит к образованию жесткого, а ФПК-2 – мягкого полимеров. Первый из них обозначен символом Т, а второй – М. Прозрачные стекла, допированные европием, получали послойной фотополимеризацией ФПК-1 и ФПК-2, содержащих растворенное в них координационное соединение. Было получено 5 образцов с содержанием европия от 0.1 до 0.6 мас. %.

| № | Обозначение образцов | Концентрация, мас. % |         |
|---|----------------------|----------------------|---------|
|   |                      | комплекса            | европия |
| 1 | Т                    | -                    | -       |
| 2 | Т-Eu 0.5             | 2.62                 | 0.5     |
| 3 | М                    | -                    | -       |
| 4 | М-Eu 0.1             | 0.58                 | 0.1     |
| 5 | М-Eu 0.6             | 3.18                 | 0.6     |

Таблица 1. Состав, структурные формулы, названия и аббревиатуры всех компонентов ФПК.

| ФПК-1:  |   |
|---|---|
|  |  |
| Олигоэпоксидиакрилат (ЭАС-20М), 45 %  | Бензилметакрилат (БМА), 55 %  |
| ФПК-2:  |   |
|  |  |
| Олигоэфиуретанакрилат (ОУА-2000, n≈27), 62.5%                                     | Феноксиметилметакрилат (ФЭМ), 30%   |
|  |  |
| n-Октилметакрилат (ОМА), 6%   | Метакриловая кислота (МАК), 1,5%  |
| Фотонициатор:   | Люминесцирующий комплекс:   |
|  |  |
| 2,2-Диметокси-2-фенилацетофенон (ДМФАФ),<br>0.03 моль/л                           | Трис(бензоилтрифторацетонат) европия<br>Eu(BTFA) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O  |

Комплекс  $\text{Eu}(\text{BTFA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  хорошо растворяется в исходных жидких олигомерных композициях. Концентрация 0.1 - 0.6 мас. % по европию практически не сказывается на скорости фотополимеризации композиций. Увеличение до 2 - 3 мас. % вызывает заметное замедление процесса. На *рис. 12* представлены спектры пропускания образцов 1-5, из которого следует, что как допированные, так и недопированные стекла обладают высокой степенью пропускания (около 90%) в диапазоне 500-1100 нм. Коротковолновый край полосы пропускания сдвигается на 50-70 нм в длинноволновую область при

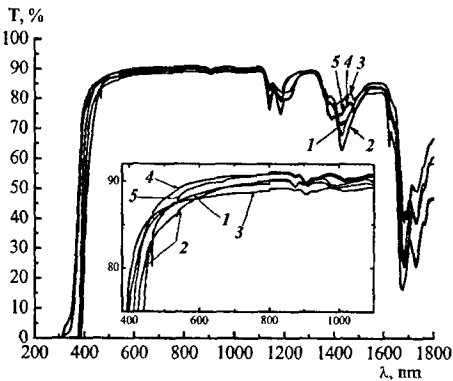


Рис. 12. Спектры пропускания органических стёкол:  
1 - Т; 2 - Т-Eu 0.5; 3 - М; 4 - М-Eu 0.1;  
5 - М-Eu 0.6.

добавлении комплекса в количестве 0.58 мас.%. Увеличение концентрации до 3.18 мас.% вызывает дальнейший сдвиг ещё на 10-15 нм. Добавки комплекса практически не изменяют пропускание полимера Т и увеличивают пропускание полимера М на 2.5 - 3.0% в диапазоне 500-1100 нм. Поглощение появляется для обоих типов стёкол, начиная с 1100 нм.

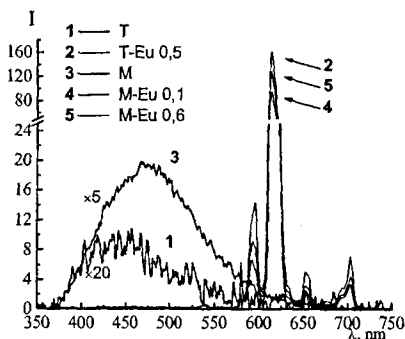


Рис. 13. Спектры ФЛ органических стёкол ( $\lambda_{\text{возб.}} = 337 \text{ нм}$ ).

допированных европием образцах 2, 4, 5 флуоресценция матриц отсутствует. Это может быть обусловлено либо изменением их надмолекулярной структуры, вызванном внедрением комплекса в межмолекулярное пространство, либо передачей энергии электронного возбуждения молекулами полимера на лигандное окружение комплекса. Наибольшей интенсивностью в спектрах всех трёх образцов обладает сверхчувствительный электродипольный переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Люминесцирующий комплекс европия придаёт стёклам яркую красно-оранжевую окраску. Особенно наглядно она проявляется при облучении их УФ светом.

Анализ полимерных стёкол Т и М методом дифференциальной сканирующей калориметрии свидетельствует о том, что в изученном температурном интервале ( $-60 - +450^\circ\text{C}$ ) фазовых переходов не наблюдается. Микроструктура поверхности стёкол была определена методом атомно-силовой микроскопии. Недопированные стёкла имеют ровную поверхность, высота рельефа составляет 40 нм (Т) и 12 нм (М), кратеры отсутствуют. Внедрение координационного соединения в межмолекулярное пространство приводит к появлению кратеров диаметром 300-400 нм, глубиной 20-100 нм (Т-Еу 0.5) и диаметром не более 100 нм, глубиной 15-17 нм (М-Еу 0.6). Однако данные изменения практически не сказываются на оптических свойствах стёкол.

В спектрах фотолюминесценции недопированных стёкол Т и М присутствуют малоинтенсивные размытые полосы в области 350-600 нм (рис. 13). Допированные стёкла проявляют интенсивную люминесценцию катиона европия. Формы полос для всех трёх образцов приблизительно идентичны, что свидетельствует о практически одном и том же влиянии двух типов матриц на лигандное окружение катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Наиболее сильную люминесценцию показывает комплекс, инкорпорированный в жесткую матрицу полимера Т. В

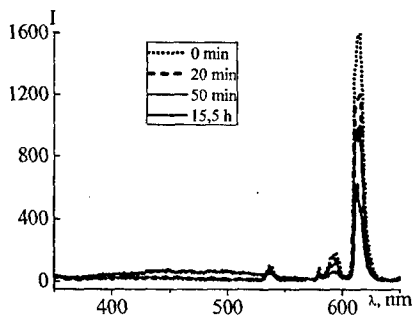


Рис. 14. Трансформация спектра ФЛ стекла Т-Еу 0.5 при облучении: 1 – 20, 2 – 50 мин, 3 – 15 ч 30 мин.

Измерения ЭСП показали (рис. 15), что облучение пленок и стекол вызывает усиление поглощения в УФ области спектра, т.е. оно способствует формированию внутреннего самопоглощения или так называемого «светофильтра». В качестве последнего служит верхний слой полимера, подвергающийся наиболее интенсивному воздействию света.

Лежащие ниже слои испытывают действие излучения, с потерей некоторой доли жесткого ультрафиолета. В качестве светофильтра могут выступать также входящие в состав стекла фрагменты, имеющие полосы поглощения в УФ-области спектра. В связи с этим наиболее подверженный фотолитическому разложению комплекс европия должен сохраняться в глубоких слоях дольше, чем в поверхностном слое. С целью проверки реализации данного эффекта нами были проведены сравнительные эксперименты, в которых исследовалась зависимость интенсивности катионной флуоресценции от экспозиции в тонких (20–25 мкм) пленках и массивных стеклах (2.3 мм), допированных комплексом

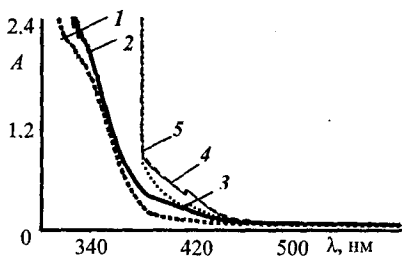


Рис. 15. Трансформация ЭСП стекла Т при облучении. Время облучения 1 – 0, 2 – 5, 3 – 20, 4 – 50 и 5 – 170 мин.

Для оценки перспектив использования стекол в качестве лазерных материалов, светопреобразующих покрытий, а также полимеров для изготовления активных и пассивных элементов ОИС были исследованы их спектральные и оптические свойства при длительном воздействии (до 15, 5 ч) УФ-облучения. Объектами исследования являлись стекла и тонкие плёнки, полученные из ФПК-1. На рис. 14 показана трансформация спектра ФЛ для экспозиций 20, 50 мин и 15 ч 30 мин. Наблюдается медленное уменьшение испускания катодона европия.

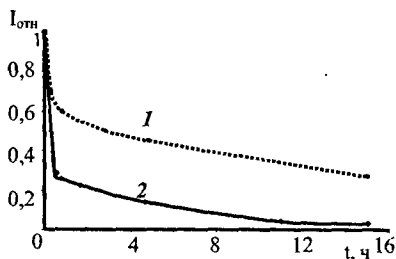


Рис. 16. Зависимость интенсивности свечения катиона  $\text{Eu}^{3+}$  в стекле (1) и в пленке (2) от продолжительности облучения: Т-Еу 0.5.

европия. На рис. 16 показаны кривые падения интенсивности полосы перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Видно, что разложение комплекса в толстых слоях (стеклах) происходит медленнее, чем в тонких пленках, просвечивающихся на всю глубину. Полученные данные указывают на то, что органические стекла, синтезированные методом послойной фотополимеризации, проявляют высокую устойчивость к действию УФ-света.

Термоокислительная устойчивость полимеров исследована методом титриметрического анализа. На рис. 17 представлены кривые потери массы при нагревании раздробленных стекол Т и Т-Еу 0.5 в атмосфере воздуха до 450°C. Видно, что введение координационного соединения в концентрации 3.5 мас.% заметно снижает устойчивость

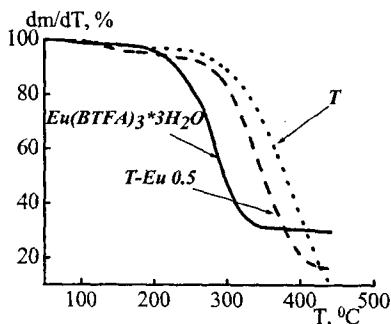


Рис.17. ТГА полимеров Т, Т-Еу 0.5 и комплекса  $\text{Eu}(\text{BTFA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

системы. Интегральная кривая допированного стекла располагается ниже кривой недопированного. На дифференциальной кривой наиболее интенсивный максимум сдвинут в низкотемпературную область на 60°C (от 399 до 339°C). Быстрое термоокислительное разложение стекол Т и Т-Еу 0.5 начинается с 250-260°C. При этой температуре чистый трис(бензоилтрифторацетонат) европия теряет ~20% своей массы. Не заключенный в оболочку полимера, он подвергается намного более интенсивному процессу возгонки и разложения по сравнению с полимерами Т и Т-Еу 0.5.

## ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием  $\beta$ -дикетонов с кремнийорганическими соединениями (3-аминопропилтриэтоксисиланом, 3-аминопропилтрис(триметилсилокси)силаном, триэтоксисиланом и 3-изоцианатопропилтриэтоксисиланом) получена серия новых лигандов: 4-(3'-триэтоксисилилпропил)аминопент-3-ен-2-он, 4-(3'-трис(триметилсилокси)силилпропил)аминопент-3-ен-2-он, 3-(3'-триэтоксисилил-пропил)пентан-2,4-дион, 3-(3'-триэтоксисилилпропиламинокарбонил)-4-гидроксипент-3-ен-2-он. Установлено, что реакции могут происходить как по центральному атому  $\beta$ -дикетона (реакция с СН-кислотами), так и по одному из карбонильных атомов углерода.

2. Реакцией полученных  $\beta$ -дикетонов и  $\alpha$ -аминокетонов с изопропилатами европия, тербия, эрбия синтезированы координационные соединения соответствующих металлов. Наличие в комплексах триэтоксисилильной группы позволяет формировать методом золь-гель химии прозрачные люминесцирующие пленки и стекла. Введение триметилсилокси группы к атому кремния обеспечивает получение летучих комплексов европия и эрбия, а также увеличивает их растворимость в жидких полисилоксановых каучуках.

3. Получен новый  $\beta$ -дикетон - 3-трифторацетамидобензоилтрифторацетон и интенсивно люминесцирующие комплексы европия на его основе. Щелочным гидролизом указанных комплексов введена первичная аминная группа, способная обеспечить химическое связывание люминесцентной метки с полипептидной цепью. Полученные соединения представляют интерес для использования в иммунофлуоресцентном анализе с временным разрешением.

4. Методом послойной фотополимеризации из растворов трис(бензоилтрифторацетоната) европия в фотополимеризующихся композициях получены люминесцирующие малодефектные органические стёкла с высокой степенью пропускания в диапазоне от 500 до 1100 нм, которые перспективны для использования в фотонике и солнечной энергетике. Выявлена роль температуры и УФ света на оптические свойства стекол, которые показали достаточно высокие для органических материалов свето- и термостойкость. Установлено формирование «внутреннего светофильтра», замедляющего процесс деструкции люминесцирующей компоненты; незначительное влияние комплекса европия на фотолитическую устойчивость матрицы и более заметное – на термическую устойчивость.

#### СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Семёнов В.В., Черепеникова Н.Ф., Меленкова (Золотарева) Н.В., Домрачев Г.А., Бушук Б.А., Бушук С.Б., Кальвинковская Ю.А. Прозрачные люминесцирующие золь-гель плёнки, содержащие катионы европия(III) и тербия(III) // Доклады АН. - 2007. - Т. 412. - № 1. - С. 69-72.
2. Семёнов В.В., Черепеникова Н.Ф., Меленкова (Золотарева) Н.В., Курский Ю.А., Кузнецова О.В., Лопатин М.А. Функциональные кремнийсодержащие иминолы и энаминкетоны. Получение и гидролитическая конденсация // Журнал прикладной химии. - 2007. - Т. 80. - № 4. - С. 663-669.
3. Семёнов В.В., Черепеникова Н.Ф., Меленкова (Золотарева) Н.В., Кузнецова О.В., Бушук Б.А., Бушук С.Б., Кальвинковская Ю.А. Получение прозрачных золь-гель плёнок, содержащих катионы европия, тербия и иттербия, на основе 4-(3'-триэтоксисиллилпропилимино)лент-2-ен-2-ола // Координационная химия. - 2007. - Т. 33. - № 7. - С. 550-556.
4. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И., Ефимова Ю.А., Домрачев Г.А. Синтез нового хелатирующего лиганда из пентан-2,4-диона и 3-аминопропилтрис(триметилсилокси)силана. Получение на его основе иминолятных комплексов европия(III) и эрбия(III) // Координационная химия. - 2008. - Т. 34. - № 10. - С. 791-796.
5. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Клапшина Л.Г., Горшков О.Н., Касаткин А.П., Антонов И.Н., Михайлов А.Н., Сидоренко К.В., Треушников В.М., Треушников В.В., Домрачев Г.А. Спектрально-люминесцентные свойства малодефектных органических стекол, допированных трис(бензоилтрифторацетонатом) европия // Доклады АН. - 2008. - Т. 420. - № 6. - С. 781-787.
6. Домрачев Г.А., Семенов В.В., Золотарева Н.В., Клапшина Л.Г., Батенькин М.А., Арапова А.В., Кириллов А.И., Лопатин М.А., Обьедков А.М., Горшков О.Н., Касаткин



- А.П., Антонов И.Н., Михайлов А.Н., Сидоренко К.В., Треушников В.М., Треушников В.В. Спектрально-люминесцентные и оптические свойства малодфектных органических стекол, допированных трис(бензоилтрифторацетонатом) европия // *Российские нанотехнологии*. - 2009. - Т. 4. - № 3-4. - С. 94-104.
7. Семенов В.В., **Золотарева Н.В.**, Клапшина Л.Г., Курский Ю.А., Лопатин М.А., Домрачев Г.А. Синтез С-функционализированного ацетилацетона и комплекса европия. Получение и люминесценция европийсодержащих золь-гель пленок // *Журнал общей химии*. - 2009. - Т. 79. - № 9. - С. 1447-1455.
  8. Семенов В.В., **Золотарева Н.В.**, Долгоносова А.Ю. Олигомеризация в реакции ацетилацетона с органодиизоцианатами // *Журнал органической химии*. - 2009. - Т. 45. - № 6. - С. 948-950.
  9. Семенов В.В., **Золотарева Н.В.**, Домрачев Г.А., Бушук Б.А., Бушук С.Б. Фотолюминесценция тербийсодержащих золь-гель стёкол // *Журнал общей химии*. - 2009. - Т. 79. - № 12. - С. 1948-1951.
  10. Семенов В.В., **Золотарева Н.В.**, Лопатин М.А., Домрачев Г.А. Получение фенаитролин- $\beta$ -дикетонатного кремнийсодержащего комплекса европия (III). Фотолюминесценция в растворе и в золь-гель пленке // *Журнал общей химии*. - 2010. - Т. 80. - № 9. - С. 1439-1442.
  11. Семенов В.В., **Золотарева Н.В.**, Фаерман В.И., Домрачев Г.А., Горшков О.Н., Касаткин А.П., Скамницкий Д.В., Шенина М.Е., Круглов А.В., Треушников В.М., Треушников В.В. Исследование спектральных и оптических свойств малодфектных органических стекол при длительном воздействии ультрафиолетового света // *Высокомолекулярные соединения, серия А*. - 2010. - Т. 52. - № 6. - С. 934-944.
  12. Семенов В.В., **Золотарева Н.В.**, Домрачев Г.А. Получение 4-формилфенил-N-7, 7-диэтилгептилкарбамата и комплекса европия на его основе // *Журнал органической химии*. - 2011. - Т. 47. - № 4. - С. 503-506.
  13. Семенов В.В., **Золотарева Н.В.**, Домрачев Г.А. 3-Трифторацетамидо-бензоилтрифторацетон и комплексы европия на его основе // *Доклады АН*. - 2011. - Т. 439. - № 3. - С.351-354.
  14. Семенов В.В., **Золотарева Н.В.**, Черкасов А.В. Синтез 3-трифторацетамидобензоилтрифторацетона и люминесцирующих комплексов европия на его основе // *Журнал общей химии (в печати)*.
  15. Семенов В.В., **Золотарева Н.В.**, Треушников В.В., Треушников В.М. Исследование структуры люминесцирующих органических стекол методами атомно-силовой микроскопии и рентгенографии // Конференция «Нанотехнологии – производству – 2008». - Фрязино. - 2008. - С. 66-68.
  16. Горшков О.Н., **Золотарева Н.В.**, Касаткин А.П., Семенов В.В., Скамницкий Д.В., Шенина М.Е. Модификация оптических спектров малодфектных органических плёнок и стекол при ультрафиолетовом облучении // *XXVII Научные чтения имени академика Н.В.Белова*. - Нижний Новгород. - 2008. - С.135-137.
  17. **Золотарева Н.В.** Получение и люминесценция комплексов РЗМ на основе кремнийсодержащих лигандов // *XIV Нижегородская сессия молодых ученых. Тезисы докладов*. – Нижний Новгород. - 2009. – С. 81-82.
  18. **Золотарева Н.В.** Получение и люминесценция комплексов РЗМ на основе кремнийсодержащих лигандов // *XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии*. - Санкт-Петербург. - 2009. - С. 73-74.
  19. **Золотарева Н.В.**, Семенов В.В. Получение люминесцирующих материалов на основе координационных соединений редкоземельных металлов с кремнийорганическими

- лигандами // Всероссийская молодежная конференц-школа, посвященная 150-летию со дня рождения А. Е. Фаворского «Идеи и наследие А. Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века». Тезисы докладов. - Санкт-Петербург. - 2010. - С. 190.
20. **Золотарева Н.В.**, Семенов В.В. Спектрально-люминесцентные и оптические свойства малодофектных органических стекол, допированных трис(бензоилтрифторацетонатом) европия. Исследование устойчивости к действию УФ-света // XV Нижегородская сессия молодых ученых. Тезисы докладов. – Нижний Новгород. - 2010. – С. 113-114.
  21. **Zolotareva N**, **Semenov V**. Preparation of luminescent materials based on coordination compounds of rare-earth metals with organic and organosilicon ligands // First International Conference on Luminescence of Lanthanides (ICLL-1). - Odessa, Ukraine. - 2010. - P. 47.
  22. **Золотарева Н.В.**, Семенов В.В. Люминесцирующие комплексы европия на основе 3-трифторацетамидобензоилтрифторацетона // XVI Нижегородская сессия молодых ученых. Тезисы докладов. – Нижний Новгород. - 2011.
  23. **Золотарева Н.В.**, Семенов В.В. Синтез 3-трифторацетамидобензоилтрифторацетона и люминесцирующих комплексов европия на его основе // XIV Молодежная конференция по органической химии. Тезисы докладов. - Екатеринбург. - 2011. - С. 103-105.
  24. Семенов В.В., **Золотарева Н.В.**, Ладиллина Е.Ю. Новые люминесцентные материалы на основе кремнийорганических золь-гель мономеров, олигомеров и силиконовых каучуков // Симпозиум «Синтетическая, теоретическая, биологическая и прикладная химия элементорганических соединений», посвященный 90-летию академика М.Г. Воронкова. Тезисы докладов. - Санкт-Петербург. - 2011. - С. 44.
  25. Семенов В.В., **Золотарева Н.В.**, Мяков В.Н. Люминесцирующие термо- и фотоотверждаемые силиконы, допированные комплексом европия // Симпозиум «Синтетическая, теоретическая, биологическая и прикладная химия элементорганических соединений», посвященный 90-летию академика М.Г. Воронкова. Тезисы докладов. - Санкт-Петербург. - 2011. - С. 96.

**Золотарева Наталья Вадимовна**

**Функционализованные  $\beta$ -дикетоны и  $\alpha$ -енаминокетоны.  
Люминесцирующие комплексы лантаноидов на их основе.**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Подписано в печать 27.12.11. Формат 60x84/16  
Усл. печ. л. 1,51. Тираж 100 экз. Заказ № 507

---

Отпечатано «Издательский салон» ИП Гладкова О.В.  
603022, Нижний Новгород, Окский съезд, 2, оф. 501  
тел./факс: (831) 439-45-11; тел.: (831) 416-01-02

