

02

## Люминесцентные свойства разнолигандных $\beta$ -дикетонатов неодима, полученных в среде сверхкритического диоксида углерода в полимерных матрицах различной природы

© В.С. Каплин<sup>1</sup>, А.С. Копылов<sup>1</sup>, Т.С. Зархина<sup>1</sup>, П.С. Тимашев<sup>1,2,3</sup>, А.Б. Соловьева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики РАН им. Н.Н. Семёнова, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> ИФТ РАН, ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт регенеративной медицины, Первый МГМУ им. И. М. Сеченова, 119048 Москва, Россия

e-mail: piroklas@gmail.com

Поступила в редакцию 20.12.2019 г.

В окончательной редакции 02.02.2020 г.

Принята к публикации 28.02.2020 г.

Разнолигандные люминофорные комплексы ацетилацетоната неодима с фенантролином синтезированы в матрицах полимеров (олигоуретанметакрилат, фторопласт, поликарбонат) в среде сверхкритического диоксида углерода, при этом роль одного из лигандов в таких комплексах выполняют фрагменты полимерной матрицы. Описаны спектры люминесценции полученных тройных систем, при этом показано, что положение максимумов люминесценции батохромно смещено относительно двойных систем  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ /полимер, полученных аналогичным способом, а величина сдвига зависит от природы полимерной матрицы. Показано, что при введении этих компонентов в полимеры из раствора подобные люминофорные разнолигандные комплексы неодима не образуются. Методом дифференциально-термического анализа подтверждено формирование новых структур  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ /Phen/полимер при импрегнации олигоуретанметакрилата  $\beta$ -дикетонатом неодима и фенантролином в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ , не образующихся при введении этих компонентов из раствора.

**Ключевые слова:** люминесценция, ацетилацетонат неодима, фенантролин, разнолигандные  $\beta$ -дикетонаты, сверхкритический диоксид углерода.

DOI: 10.21883/OS.2020.07.49555.30-20

### Введение

Наличие интенсивной люминесценции у комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности у  $\beta$ -дикетонатов, позволяет использовать их при получении люминесцентных полимерных материалов различного назначения: оптоволоконных волноводов, OLED, оптических сенсоров, конвертеров солнечной энергии [1–5]. Органические комплексы РЗЭ обладают большим сродством к полимерам, чем неорганические люминофоры, а также эффективно преобразуют поглощаемую энергию света в узкополосное люминесцентное излучение через механизм сенсбилизации лиганда [6].

Одной из проблем, возникающих при получении полимеров, допированных металлокомплексами, является гомогенность и равномерность распределения их в полимерной матрице, обеспечивающая высокую эффективность преобразования УФ излучения. Одним из методов получения полимеров, обеспечивающих гомогенность распределения РЗЭ, является соответствующая модификация мономеров с последующей их гомо- или сополимеризацией [7]. Однако процесс полимеризации (выбор метода и иницирующего воздействия) довольно сложен и должен проводиться с учётом специфики строения

и свойств металлосодержащих мономеров [8]. Также гомогенность распределения люминофорных комплексов РЗЭ обеспечивает использование „растворного метода“ (совместное растворение полимера и люминофора в подходящем растворителе) [9] или метода „пропитки“ (т.е. набухания полимерной матрицы в органических растворителях, содержащих комплексы РЗЭ). Однако использование этих способов ограничивается небольшим числом полимеров, способных к набуханию или растворению в органических растворителях [10].

Ранее нами было установлено, что методом сверхкритической (ск) импрегнации полимеров удаётся получить люминофорные полимерные материалы, содержащие  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ . Характер люминесценции  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ , введённого таким образом в полимерные матрицы (олигоуретанметакрилат, фторопласт, поликарбонат), меняется относительно его люминесценции в растворе: наблюдается уширение полос люминесценции и ухудшение их разрешения [11]. Такое изменение ширины полос люминесценции может быть вызвано взаимодействием комплекса в среде ск-флюида с фрагментами полимерной матрицы, которые могут рассматриваться как дополнительные лиганды. При этом интенсивность

люминесценции образующихся систем была невысока. Поскольку возбуждение центрального иона металла в  $\beta$ -дикетонатах РЗЭ происходит посредством переноса энергии на центральный ион от лигандного окружения, введение дополнительных лигандов используется для варьирования положения энергетических уровней комплекса и интенсивности флуоресценции, а также некоторых физико-химических характеристик люминофора — растворимости и летучести [12]. В качестве дополнительного лиганда, повышающего квантовый выход и эффективность сенсбилизации фотолюминесценции в комплексах РЗЭ, обычно используют 1,10-фенантролин (Phen) [13], обладающий большой поглощательной способностью, быстрой интеркомбинационной конверсией и эффективным переносом энергии на центральный ион [14]. Кроме того, введение фенантролина повышает интенсивность флуоресценции  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ благодаря исключению основного пути безызлучательной диссипации энергии через колебания окружающих ион Ln(III) молекул. Взаимодействие с молекулами воды во внешней координационной сфере комплекса приводит к потере значительной части поглощённой энергии на возбуждение высокочастотных колебаний групп O—H ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ) и к её последующей безызлучательной релаксации [15]. Введение молекул фенантролина приводит к замещению молекул воды во внешней координационной сфере и уменьшению энергии колебаний окружающих ион групп [16]. В данной работе в среде ск- $\text{CO}_2$  осуществлена импрегнация ряда полимеров (олигоуретанметакрилат, фторопласт, поликарбонат) смешанным комплексом  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  с фенантролином. При этом образование комплекса происходило непосредственно в полимерной матрице, причём фрагменты макромолекул, очевидно, участвовали в стабилизации системы. Использование в качестве растворителя ск- $\text{CO}_2$ , в котором практически отсутствует эффект сольватации, позволило осуществить этот процесс.

## Экспериментальная часть

### Реактивы и материалы

Использовали ацетилацетонат неодима (III) в виде кристаллогидрата  $\text{Nd}(\text{Acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich), 1,10-фенантролин кристаллический (Acros Organics 99+%) (Phen), двуокись углерода (ООО „НИИ КМ“ 99.8% ГОСТ 8050-85).

В работе использовали следующие полимеры в виде оптически прозрачных плёнок:

- олигоуретанметакрилат (ОУМ-5, синтезирован в лаборатории № 1623 ФИЦ ХФ РАН (А.В. Котова, Н.Н. Глаголев, И.А. Матвеева и др. // ВМС. А. 2010. Т. 52. С. 805), толщина плёнки  $900\text{ }\mu\text{m}$ );

- поликарбонат LEXAN 8010 (SABIC Innovative Plastics, толщина плёнки  $375\text{ }\mu\text{m}$ );

- сополимер винилиденфторида и тетрафторэтилена (2:1), Ф-42 (марка В, ГОСТ 25428-82), получен испарением раствора в ацетоне, толщина плёнки  $345\text{--}405\text{ }\mu\text{m}$ .

Проведена серия опытов по ск-импрегнации исходных полимеров (ОУМ-5, Ф-42 и ПК) комплексом  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и фенантролином. В том числе проведена ск-импрегнация полимеров: сначала полимеры пропитывались в ск-среде  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ , затем регистрировались спектры люминесценции полученных образцов, после чего проводилась повторная ск-пропитка молекулами фенантролина. Навески  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  в опытах —  $100\text{ mg}$ . Навески фенантролина в опытах —  $20\text{ mg}$ . Массы импрегнируемых образцов варьировались от  $50$  до  $150\text{ mg}$ . Методика и условия процесса СКФ-импрегнации были описаны в [11]. Для пропитки полимеров  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и фенантролином „растворным методом“ полимеры в течение  $22\text{ h}$  выдерживались в смеси ацетон/хлороформ в объёмном соотношении 13:8, содержание в растворах  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и Phen  $1.2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ . При данном соотношении растворителей все три исследуемых полимера (ОУМ-5, Ф-42, ПК) набухают без разрушения. Набухаемость оценивали сопоставлением линейных размеров плёнок до пропитки и сразу после извлечения плёнок из раствора. Для ОУМ-5 и Ф-42 она составила около 20%, для ПК — около 5%.

### Методы исследования

Спектры люминесценции растворов и плёнок регистрировались с использованием спектрофлуориметра Shimadzu RF-5301PC. Почти все спектры люминесценции были представлены широкими полосами, образованными наложением нескольких более узких полос, поэтому спектры раскладывали на составляющие компоненты в программе Origin 7.0.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 фирмы NETZSCH. Навески образцов составляли  $10\text{--}12\text{ mg}$ . Процесс деструкции полимеров проводили на воздухе при скорости потока газа  $30\text{ ml/min}$  и линейной скорости нагрева  $10^\circ\text{C/min}$ . Изменения потери массы регистрировались с точностью до  $10^{-3}\text{ mg}$ , относительная погрешность измерения температуры составляла  $\pm 1.5^\circ\text{C}$ , тепловых эффектов —  $\pm 3\%$ .

Процесс термоокислительной деструкции (ТОД) описывали зависимостями потери массы (ТГ), скорости потери массы (ДТГ) и тепловых эффектов (ДСК) от температуры. В качестве параметров, характеризующих деструкцию, были выбраны: по кривым ТГ — температура стадийности ( $^\circ\text{C}$ ) процесса потери массы, потеря массы в основной стадии ( $\Delta m, \%$ ) и коксовый остаток ( $\%$ ), по кривым ДТГ — максимальная скорость потери массы ( $W_{\text{max}}, \%/min$ ), по кривым ДТА — величины тепловых потоков, сопровождающих стадии потери массы ( $Q, J/g$ ).

**Таблица 1.** Характерные максимумы полос люминесценции  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ , Phen и  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  с Phen, введённых в среде  $\text{sc-CO}_2$  в полимеры, а также  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и фенантролина в совместном растворе в хлороформе. Положение наиболее интенсивных полос люминесценции выделено жирным

Растворенное вещество	Положения максимумов полос люминесценции ск-импрегнированных полимеров и растворов, nm			
	Раствор в хлороформе	ОУМ-5	Ф-42	ПК
$\text{Nd}(\text{Acac})_3$	413, <b>437</b> , 462, 487	418, <b>448</b> , 472, 512	393, <b>432</b> , 461, 514	417, <b>430</b> , 460
Фенантролин	—	<b>440</b> , 505	<b>451</b> , 507	<b>428</b> , 463
$\text{Nd}(\text{Acac})_3$ и Phen	383, <b>405</b> , 425, 444, 476	<b>496</b> , 546	<b>453</b> , 520	<b>422</b> , 456
Экстракт ОУМ-5, ск-импрегнированной $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ и Phen	404, 427, <b>445</b> , 468		—	

## Обсуждение результатов

### Люминесцентные свойства полимеров, содержащих $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ и фенантролин

Как уже упоминалось, введение в комплекс  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  дополнительного лиганда — фенантролина может способствовать снижению вероятности тушения люминесценции молекулами воды [15] во внешней координационной сфере комплекса, а также повышению эффективности сенсibilизации центрального атома (т.е. повышению интенсивности люминесценции).

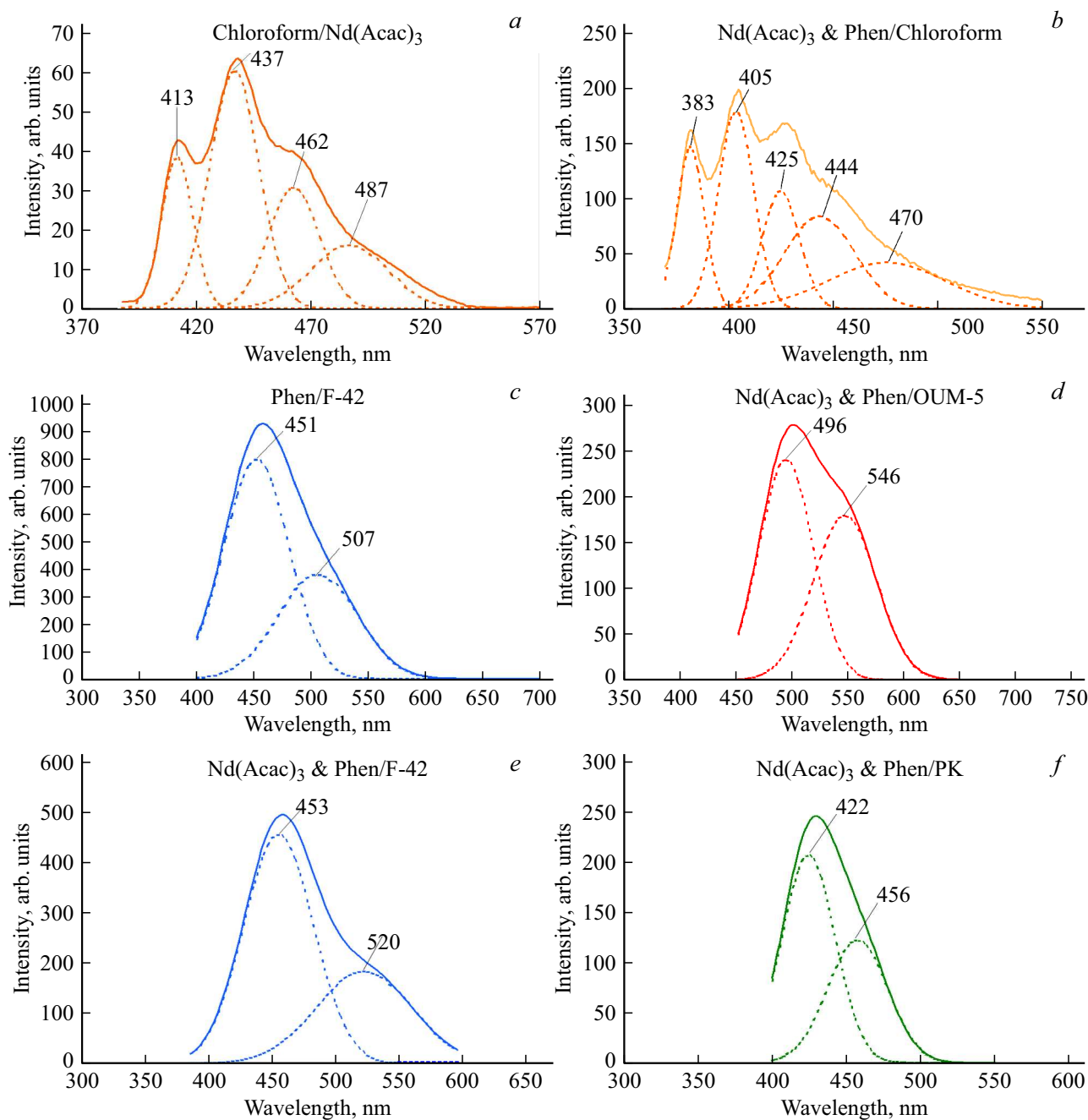
**Природа люминесценции полимеров, ск-импрегнированных  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и фенантролином.** На рис. 1 приведены спектры флуоресценции, а в табл. 1 — соответствующие положения полос ацетилацетоната неодима и фенантролина в растворе и образцов полимеров (ОУМ-5, Ф-42 и ПК), содержащих введённый в среде  $\text{sc-CO}_2$  ацетилацетонат неодима и фенантролин, а также полимеров, ск-импрегнированных обоими соединениями. Видно (рис. 1, с, табл. 1), что в спектрах образцов ОУМ-5, Ф-42 и ПК, содержащих Phen, присутствуют малоинтенсивные широкие полосы люминесценции с максимумами около 450 nm. Поскольку фенантролин в растворах не обладает люминоформными свойствами, можно полагать, что при введении в среде  $\text{sc-CO}_2$  в используемые полимеры Phen может образовывать с донорно-акцепторными группировками макромолекул слабосвязанные комплексы, что приводит к появлению у него интенсивной люминесценции в соответствующих матрицах.

В спектрах люминесценции образцов, содержащих  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и Phen (рис. 1, d, e, i), зафиксировано bathochromное смещение максимумов относительно максимумов люминесценции систем  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ /полимер и Phen/полимер [11], что, очевидно, означает образование смешанного  $\beta$ -дикетоната неодима  $\text{Nd}(\text{Acac})_3(\text{Phen})$ , стабилизированного слабыми взаимодействиями с фрагментами макромолекул носителя. Об этом свидетельствует

разрушение комплекса при вымывании из сшитой полимерной матрицы ОУМ-5 в хлороформ и отсутствие прямых взаимодействий в растворах сольватированного Phen,  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и полимерных молекул.

Наибольшая величина сдвига зафиксирована для системы  $\text{Nd}(\text{Acac})_3(\text{Phen})/\text{ОУМ-5}$ : границы широкой полосы люминесценции, очевидно образующейся наложением нескольких узких полос, смещаются на величину около 80 nm. Следующий по величине сдвиг наблюдается для Ф-42 — 30 nm. Широкая полоса люминесценции  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  в этом полимере имеет максимум около 430 nm, а также хорошо выраженное плечо в области 520 nm. После импрегнации таких образцов фенантролином границы люминесценции, как следует из данных табл. 1, также претерпевают bathochromный сдвиг. Причём широкая полоса с максимумом около 460 nm может относиться как к люминесценции новообразовавшейся системы  $\text{Nd}(\text{Acac})_3/\text{Phen}/\text{полимер}$ , так и к люминесценции молекул фенантролина, не принявших участия в образовании этой системы, так как положение её максимума совпадает с максимумом люминесценции полимеров, импрегнированных одним фенантролином. Однако аналогичное смещение плеча, относящегося к люминесценции комплекса неодима (520 nm) до  $\sim 545$  nm очевидно свидетельствует об образовании новых центров люминесценции. В матрице поликарбоната положение максимумов люминесценции введённых в среде  $\text{sc-CO}_2$   $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и фенантролина соответствует полосам люминесценции чистого Phen (табл. 1). Это, очевидно, связано с большим сродством фенантролина (по сравнению с  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ ) к ароматическому поликарбонату.

Следует подчеркнуть, что образование смешанных  $\beta$ -дикетонатов неодима в полимерных матрицах наблюдается только при импрегнации полимерных матриц в среде  $\text{sc-CO}_2$ . Так, в табл. 1 приведены данные по положениям полос в спектре люминесценции экстракта, полученного выдерживанием в хлороформе плёнки ОУМ-5, импрегнированной  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ , а затем фенантролином. Спектр явно состоит из нескольких



**Рис. 1.** Спектры люминесценции полимеров, ск-импрегнированных фенантролином (для Ф-42 (F-42)  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  nm (c), для ОУМ-5 и ПК (PK) вид спектров схож со спектром, представленным для Ф-42 (F-42)), ск-импрегнированных  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  и фенантролином (для ОУМ-5  $\lambda_{\text{возб}} = 435$  nm (d), для Ф-42 (F-42)  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  nm (e), для ПК (PK)  $\lambda_{\text{возб}} = 410$  nm (f)), а также раствора  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  nm) (a) и совместного раствора  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  и фенантролина в хлороформе ( $\lambda_{\text{возб}} = 360$  nm) (b).

накладывающихся друг на друга узких полос, положения максимумов которых совпадает с максимумами полос люминесценции совместного раствора  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  и фенантролина в хлороформе (табл. 1). Исходя из этого можно сделать вывод, что разнолигандные системы  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  и фенантролина, характеризующиеся батохромным смещением люминесценции относительно люминесценции систем  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ /полимер, образуются только при участии полимерной матрицы.

Интересно отметить, что при проведении ск-импрегнации полимеров  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  и фенантролином, находящимися в реакторе в отдельных емкостях (массы навесок  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  и фенантролина — 20 mg), системы  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ /Phen/полимер, скорее всего, не образуются. В спектрах люминесценции импрегнированных таким способом полимеров преимущественно наблюдаются высокоинтенсивные полосы, относящиеся к люминесценции фенантролина, положение которых при этом

перекрывается с положением низкоинтенсивных полос люминесценции  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ . При этом полос, которые можно было бы отнести к люминесценции разнолигандного комплекса, зарегистрировать не удалось. Скорее всего, сродство молекул фенантролина к полимерной матрице много больше, чем у ацетилацетоната неодима, из-за чего фенантролину энергетически более выгодно стабилизироваться в полимерной матрице.

**Люминесценция полимеров, содержащих  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и фенантролин и полученных альтернативными методами.** Получить системы, содержащие смешанные  $\beta$ - $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и фенантролина и проявляющие батохромно смещённую люминесценцию иными способами, кроме как импрегнацией в ск-среде, не удалось. Было отмечено, что у раствора фенантролина в ацетилацетоне люминесценция не регистрируется, а в спектре люминесценции смеси  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и фенантролина, взятых в равномолярном соотношении ( $1.2 \cdot 10^{-3}$  М для каждого компонента) в хлороформе, не наблюдается сдвигов относительно положения полос в спектре люминесценции  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  в хлороформе, что свидетельствует об отсутствии комплексообразования в системе  $\text{Nd}(\text{Acac})_3/\text{Phen}$  в этих условиях.

Для плёнки Ф-42, полученной испарением совместного раствора Ф-42,  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и фенантролина в ацетоне, зарегистрированы спектры люминесценции, идентичные спектрам плёнки Ф-42, отлитой из совместного раствора Ф-42 с  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ . Кроме того, была сделана попытка получения системы  $\text{Nd}(\text{Acac})_3/\text{Phen}/\text{полимер}$  (ОУМ-5, Ф-42, ПК) пропиткой полимеров раствором, содержащим  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и Phen в равномолярном соотношении ( $1.2 \cdot 10^{-3}$  М для каждого компонента). В спектрах люминесценции полученных образцов (выдержанных в органическом растворителе, содержащем  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и фенантролин) присутствовали полосы, соответствующие полосам люминесценции ацетилацетоната неодима и фенантролина, введённых в полимеры аналогичным методом. Однако полос люминесценции разнолигандного комплекса в таких образцах обнаружено не было.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что полимеры (ОУМ-5, Ф-42, ПК), содержащие смешанные  $\beta$ -дикетонаты неодима ( $\text{Nd}(\text{Acac})_3(\text{Phen})$ ), стабилизированные фрагментами полимерной матрицы, можно получить только импрегнацией матриц компонентами в среде ск- $\text{CO}_2$ .

### Процессы термоокислительной деструкции ск-импрегнированных полимеров

Для подтверждения образования смешанных  $\beta$ -дикетонатов в полимерных матрицах в условиях ск-среды был проведён дифференциально-термический анализ (ДТА) исходных полимеров, полимеров, импрегнированных  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ , фенантролином, а также  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и фенантролином. В качестве иллюстрации здесь приведены

**Таблица 2.** Кинетические параметры термоокислительной деструкции полимера ОУМ-5, содержащего  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и фенантролин, введённые различными методами

Наименование образца	$Q$ , J/g	$W_{\max}$ , %/min	Кокс при 500°C, %
ОУМ-5, исходный	615	40	14
ОУМ-5 + $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ , ск-импрегнация	1261	43	1
ОУМ-5 + $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ , пропитка в растворе	1082	17	6
ОУМ-5 + Phen, ск-импрегнация	614	12	11
ОУМ-5 + Phen, пропитка в растворе	477	22	29
ОУМ-5 + $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ + Phen, ск-импрегнация	314	13	12
ОУМ-5 + $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ + Phen, пропитка в растворе	362	14	23

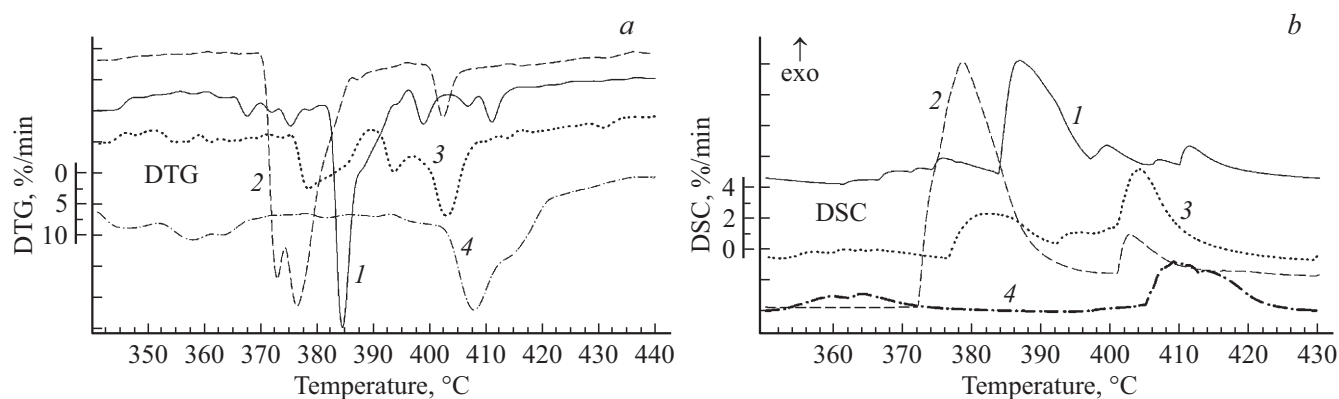
*Примечание.*  $Q$ , J/g — суммарный тепловой эффект, сопровождающий ТОД,  $W_{\max}$ , %/min — скорость потери массы.

результаты анализа для ОУМ-5, поскольку в этом полимере наблюдается наиболее значительные изменения спектра люминесценции при импрегнации ацетилацетонатом неодима и фенантролином.

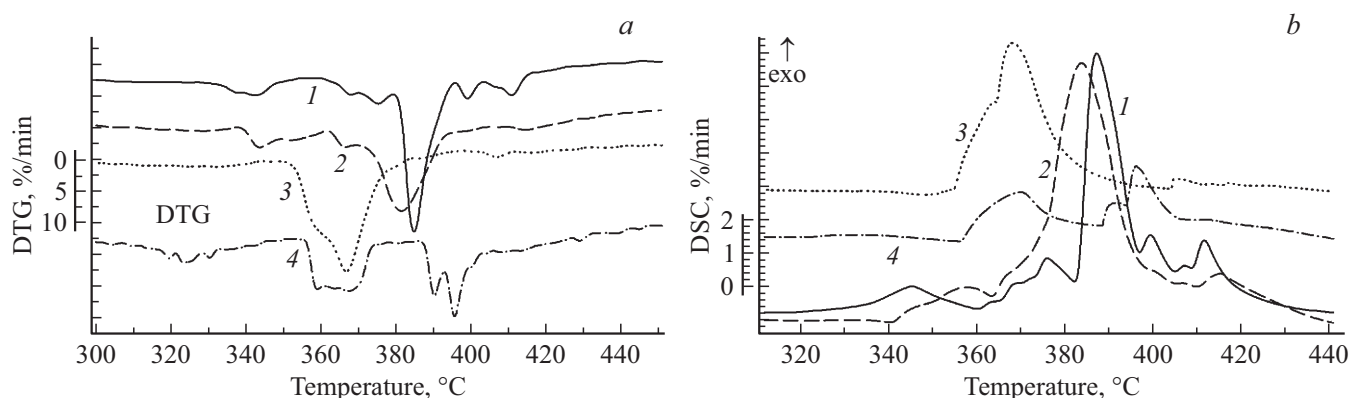
### Термоокислительная деструкция ОУМ-5, ск-импрегнированного $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ и фенантролином.

Оказалось, что  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ , введённый в условиях ск- $\text{CO}_2$  в матрицу ОУМ-5, проявляет каталитические свойства, ускоряя процесс ТОД, при этом мало меняя механизм процесса. Так, начало ТОД сдвигается в область более низких температур на 10–15°C по отношению к ТОД исходного, ничем не импрегнированного полимера (рис. 2, *a, b*, кривые 1 и 2), и несколько изменяется стадийность процесса ТОД. При этом более чем в 10 раз уменьшается количество коксового остатка после ТОД (табл. 2).

Фенантролин, введённый в ОУМ-5 в условиях ск- $\text{CO}_2$ , в отличие от  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  меняет механизм ТОД одновременно с повышением термостабильности полимера (рис. 2, *a, b*, кривые 1, 3). В области температур 370–420°C появляются три стадии потери массы с максимумами скорости потери массы при 377, 394 и 405°C, отсутствующие на кривых ТОД исходного ОУМ-5. Уменьшается более чем в 3 раза максимальная скорость потери массы  $W_{\max}$  по сравнению со скоростью потери массы  $W_{\max}$  при ТОД исходного ОУМ-5 (табл. 2). Также изменяется характер кривых тепловыделения (рис. 2, *b*, кривые 1, 3). На кривых ДСК вместо одного экзотермического пика с максимумом при 387°C у исходного ОУМ-5 появляются три экзопика с



**Рис. 2.** Кривые дифференциального термического анализа при термоокислительной деструкции ОУМ-5, импрегнированного  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  в условиях  $\text{sc-CO}_2$ . *a* — кривые ДТГ, *b* — кривые ДСК, 1 — исходный ОУМ-5, 2 — ОУМ-5, ск-импрегнированный  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ , 3 — ОУМ-5, ск-импрегнированный Phen, 4 — ОУМ-5, ск-импрегнированный  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  и Phen.



**Рис. 3.** Кривые дифференциального термического анализа при термоокислительной деструкции ОУМ-5, пропитанного  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  в органическом растворителе. *a* — кривые ДТГ, *b* — кривые ДСК, 1 — исходный ОУМ-5, 2 — ОУМ-5, пропитанный  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ , 3 — ОУМ-5, пропитанный Phen, 4 — ОУМ-5, пропитанный  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  и фенантролином.

максимумами при 379, 395 и 406°C. Такие изменения кривых ТГ и ДСК при термоокислительной деструкции ОУМ-5, очевидно, свидетельствуют о том, что в результате импрегнации ОУМ-5 фенантролином в условиях  $\text{sc-CO}_2$  происходит взаимодействие фенантролина с фрагментами полимерной матрицы ОУМ-5, что меняет механизм ТОД полимера и приводит к повышению термостабильности системы.

При совместном введении в ОУМ-5  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  и фенантролина в условиях  $\text{sc-CO}_2$  (соблюдая при этом определенную очередность введения) процессы ТОД тройной системы отличаются от соответствующих процессов систем ОУМ-5/ $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  и ОУМ-5/Phen. На дифференциальных кривых ТОД образующейся системы не наблюдается отдельных четких стадий потери массы вплоть до 400°C (рис. 1, кривая 4). На кривых ТОД появляется высокотемпературная стадия (400–425°C) с максимумом скорости потери массы при 408°C, отсутствующая на кривых ДТГ систем ОУМ-5/ $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  и ОУМ-5/Phen. Эта стадия сопровождается существенно меньшим экзотермическим эффектом  $Q$ , чем тепловые эффекты при

деструкции всех рассмотренных выше систем (табл. 2). Такие изменения процесса ТОД — сдвиг основной стадии деструкции в высокотемпературную область, а также небольшая величина экзотермического эффекта ( $Q = 314 \text{ J/g}$ ) — свидетельствуют о более высокой термостойкости рассматриваемой тройной системы ОУМ-5/ $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ /Phen (по сравнению с соответствующими двойными системами), полученной при импрегнации ОУМ-5 указанными компонентами в условиях  $\text{sc-CO}_2$ .

#### **Термоокислительная деструкция ОУМ-5, пропитанного $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ и фенантролином „растворным методом“.**

При введении  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  „растворным методом“ (смотри экспериментальную часть) процессы ТОД, содержащие  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  и ОУМ-5, практически не отличаются от таких процессов для ОУМ-5, импрегнированного комплексом в  $\text{sc}$ -среде. Также, но в меньшей степени наблюдается каталитическая активность, связанная с влиянием комплекса  $\text{Nd}(\text{Asac})_3$  (табл. 2). Не меняется стадийность процесса и величина коксового остатка (рис. 3, *a, b*, кривая 2), сдвиг миниму-

ма скорости потери массы в область более низких температур относительно исходного ОУМ-5 незначительный ( $2-3^{\circ}\text{C}$ , рис. 3, а, кривые 1, 2) по сравнению со сдвигом  $10-15^{\circ}\text{C}$  у образцов ОУМ-5/ $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ , импрегнированных в условиях  $\text{ск-СО}_2$  (рис. 2, а, кривые 1, 2).

При введении фенантролина в ОУМ-5 „растворным методом“ характер кривых ТОД полученной системы практически не изменяется по сравнению с исходным ОУМ-5, стадийность процесса сохраняется, наблюдается только сдвиг максимумов пиков тепловыделения и изменение скорости потери массы в более низкотемпературную область на  $22^{\circ}\text{C}$  с сохранением величины скорости. Полученные результаты демонстрируют, что при введении фенантролина из раствора в набухший ОУМ-5 Phen оказывает слабое воздействие на ТОД матрицы, что возможно, связано с более слабым взаимодействием Phen с матрицей по сравнению с импрегнацией в ск-среде.

При введении в ОУМ-5  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  и фенантролина из раствора формируется система, термоокислительная деструкция которой сильно отличается от процесса ТОД системы ОУМ-5/ $\text{Nd}(\text{Acac})_3/\text{Phen}$ , полученной в условиях  $\text{ск-СО}_2$ . Очевидно, в этих условиях не происходит формирования разнолигандного тройного комплекса ОУМ-5/ $\text{Nd}(\text{Acac})_3/\text{Phen}$ , а каждый из компонентов самостоятельно взаимодействует с матрицей. В частности, на ДТГ имеется три четких пика. Первый пик в области температур  $350-380^{\circ}\text{C}$  характерен для процесса ТОД полимерной матрицы ОУМ-5, пропитанной через раствор только фенантролином (рис. 3, а, кривые 3, 4). Следующие два пика находятся в более высокотемпературной области ( $380-410^{\circ}\text{C}$ ) и, очевидно, отвечают за деструкцию фрагментов ОУМ-5, связанных с ацетилацетонатом неодима. При этом важно, что в данной системе  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  не ускоряет термодеструкцию полимера. Таким образом, при „пропитке“ полимера ОУМ-5 раствором  $\beta$ -дикетоната неодима и фенантролина в органическом растворителе (в отличие от аналогичного введения компонентов в ск-среде) каждый компонент воздействует на ТОД матрицы по отдельности.

Все эти данные позволяют предположить, что при ск-импрегнации ОУМ-5, уже содержащего  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ , фенантролином, происходит замещение связанного с матрицей и оказывающего каталитический эффект на ТОД матрицы  $\beta$ -дикетоната неодима на фенантролин. При этом координационно ненасыщенный  $\beta$ -дикетонат связывается с матрицей через молекулы фенантролина в виде смешанного разнолигандного комплекса  $\text{Nd}(\text{Acac})_3/\text{Phen}/\text{полимер}$ , в котором уже не способен проявлять каталитическую активность. При этом альтернативными методами (в том числе пропиткой в растворе) тройные системы, содержащие  $\beta$ -дикетонат неодима, фенантролин и полимер, получить не удаётся. Эти предположения также подтверждаются изменением люминесцентных свойств образующихся систем.

## Выводы

Синтезированы люминофорные разнолигандные комплексы ацетилацетоната неодима и фенантролина путём введения компонентов в полимерные матрицы в среде  $\text{ск-СО}_2$ . Показано, что такие системы ( $\text{Nd}(\text{Acac})_3/\text{Phen}/\text{полимер}$ ) обладают люминесценцией, батохромно смещённой относительно полос люминесценции введенного в полимерные матрицы  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ , при этом величина сдвига зависит от природы матрицы, что свидетельствует об образовании нового смешанного  $\beta$ -дикетоната, стабилизированного фрагментами полимерных молекул. Для различных методов модификации полимеров (ск-импрегнация, отливка из раствора, пропитка в растворе) эффекта образования люминофорного разнолигандного  $\beta$ -дикетоната  $\text{Nd}(\text{III})$  (где роль одного из лигандов играют макромолекулы полимера) удаётся добиться только при импрегнации в ск-среде. Дифференциально-термическим анализом ск-импрегнированных полимеров подтверждено формирование комплексом  $\text{Nd}(\text{Acac})_3$  с фенантролином и полимером тройных систем в матрице ОУМ-5, а также отсутствие таких систем в полимере при введении компонентов из раствора.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания тема V. 46.14, № 0082-2014-0006 и при поддержке гранта РФФИ 18-29-06019 мк с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Анализ химических, биологических систем и природных материалов: люминесцентная спектроскопия“ (№ 506694).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Kobayashi T., Nakatsuka S., Iwafuji T., Kuriki K., Imai N., Nakamoto T., Claude C.D., Sasaki K., Koike Y. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 2421. doi 10.1063/1.120080
- [2] Kido J., Okamoto Y. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2357–2368. doi 10.1021/cr010448y
- [3] Taraeva A.Yu., Gerasimova V.I., Zavorotny Yu.S., Ribaltovskii A. O. // J. Appl. Spectr. 2007. V. 74. N 1. P. 42; Taraeva A.Yu., Gerasimova V.I., Zavorotny Yu.S., Rybal'tovskiy A.O. // Журн. прикл. спектр. 2007. Т. 74. № 1. С. 42. doi 10.1007/s10812-007-0007-x
- [4] Khramov R.N., Santalova I.M., Fakhranurova L.I., Simonova N.B., Manokhin A.A., Rzhnevsky D.I., Murashev A.N. // Biophysics. 2010. V. 55. N 3. P. 447–452; Хрaмов P.H., Сaнтaлoвa И.М., Фaхрaнурoвa Л.И., Мaнoхин A.A., Симoнoвa Н.Б., Ржeвский Д.И., Мурaшев A.H. // Биофизика. 2010. Т. 55. В. 3. С. 507–513. doi 10.1134/S0006350910030164

- [5] Tarayeva A.Yu., Gerasimova V.I., Zavorotny Yu.S., Rybal'tovskiy A.O., Bagratashvili V.N. // SCF-TP. 2008. V. 3. N 1. P. 59; Тараева А.Ю., Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н. // СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 1. С. 59–66.
- [6] Sabbatini N., Guardigli M., Lehn J.-M. // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 123. P. 201–228. doi 10.1016/0010-8545(93)85056-A
- [7] Petrochenkova N.V., Petukhova M.V., Mirochnik A.G., Karasev V.E. // Rus. J. Coord. Chem. 2001. V. 27. N 9. P. 676–679. doi 10.1023/A:1017961808099
- [8] Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. В. 7. С. 1513–1531.
- [9] Ivanitskiy A.E., Kolchev M.L., Butsenko E.S. // TSPU Bulletin. 2013. V. 8. P. 136; Иваницкий А.Е., Колчев М.Л., Буценко Е.С. // Вестник ТГПУ. 2013. Т. 8. С. 136.
- [10] Gerasimova V.I., Antoshkov A.A., Zavorotny Yu.S., Rybal'tovskii A.O., Lemenovskii D.A. // J. Lumin. 2013. V. 134. P. 339–344. doi 10.1016/j.jlumin.2012.08.024
- [11] Kaplin V.S., Kopylov A.S., Ionov D.S., Yurasik G.A., Solov'eva A.B. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. N 8. P. 1268–1273; Каплин В.С., Копылов А.С., Ионов Д.С., Юрасик Г.А., Соловьёва А.Б. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1268–1273. doi 10.1134/S0044453719080120
- [12] Binnemans K. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 2005. V. 35. Ch. 225. doi 10.1016/S0168-1273(05)35003-3
- [13] Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Karasev V.E. // Russ. Chem. Bull. 1997. V. 46. N 12. P. 2135. doi 10.1007/BF02495269
- [14] Bunzli J.-C.G., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. 2005. V. 34. P. 1048–1077. doi 10.1039/b406082m
- [15] Ermolaev V.L., Sveshnikova E.B., Vodunov E.N. // Phys.-Usp. 1996. V. 39. P. 261–282. doi 10.1070/PU1996v039n03ABEH000137
- [16] de Sa G.F., Malta O.L., de Mello Donega C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., da Silva Jr. E.F. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 196. P. 165–195. doi 10.1016/S0010-8545(99)00054-5