

ФОРМИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОЛИГОМЕРОВ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА САМАРИЯ (II)

Н. Н. Костюк¹, Т. А. Дик²

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск Беларусь,
e-mail: nnkostyuk@bsu.by, dick@bsu.by*

Методом электрохимического синтеза в неводной среде получено соединение двухвалентного самария состава $\text{Sm}_4(\text{acac})_8 \cdot 3\text{Hacac}$, где Hacac – ацетилацетон (2,4-пентандион). Состав соединения был установлен на основании данных элементного анализа, колебательной спектроскопии, масс-спектрометрии и термогравиметрического анализа. Показано, что основным координационным узлом является Sm_4L_8 , имеющий наноразмерный уровень. Блоки олигомера Sm_4L_8 формируют более сложные по составу надмолекулярные структуры, которые проявляются в масс-спектре в виде катионов $[\text{Sm}_5\text{L}_{10}]^+$ и $[\text{Sm}_6\text{L}_{12}]^+$.

Ключевые слова: самарий; ацетилацетон; хелат; масс-спектрометрия; β -дикетон.

A FORMATION OF THE SUPRAMOLECULAR NANOSIZE OLIGOMERS OF THE SAMARIUM(II) ACETYLACETONATE

N. N. Kostyuk, T. A. Dick

*Belarusian State University, Nezavisimosti av.4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: N. N. Kostyuk (nnkostyuk@bsu.by)*

The chelate of samarium(II) was electrochemically synthesized as $\text{Sm}_4(\text{acac})_8 \cdot 3\text{Hacac}$, where Hacac (HL) – acetylacetonate (2,4-pentanedione). The composition of compound was estimated by elemental analyses, vibrational spectroscopy, mass-spectrometry and thermal analyses data. It was established that the main coordination site is Sm_4L_8 . The blocks of main coordination site make up upward of Sm_4L_8 supramolecular oligomers. It manifests itself in mass-spectrum as $[\text{Sm}_5\text{L}_{10}]^+$ and $[\text{Sm}_6\text{L}_{12}]^+$.

Key words: samarium; acetylacetonate; chelate; mass spectrum; β -diketone.

ВВЕДЕНИЕ

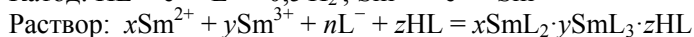
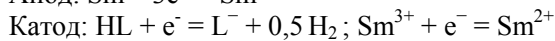
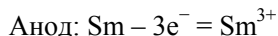
В настоящее время разработан целый ряд методов получения наноразмерных частиц. Не представляется сложным получение наночастиц металлов, сплавов, оксидов, карбидов и др. [1]. Однако, многие свойства наноматериалов зависят не столько от степени их дисперсности, сколько от наличия определенного надмолекулярного состава. Так, при изготовлении оптических усилителей, светодиодов и энергосберегающих источников света на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) ведущую роль играют как упорядоченность строения олигомеров, так и чистота нанодисперсного материала [2]. Для многих соединений РЗЭ четко установлена корреляция молекулярного строения и надмолекулярной организации хелатов РЗЭ с их способностью к люминесценции [3–5]. При получении современных технически востребованных наноматериалов необходимо решать не столько задачу получения нанодисперсий, сколько задачу формирования регулярной надмолекулярной структуры. Другими

словами, для хелатных соединений необходимо контролировать олигомерный состав прекурсоров.

Надмолекулярная структура хелатов РЗЭ, как правило, формируется по ходу синтеза. При синтезе хелатов РЗЭ методами реакций обмена лигандов можно получать олигомерные надмолекулярные структуры. Их образование обусловлено недостаточной координационной насыщенностью центрального атома-комплексообразователя при правильном стехиометрическом соотношении металла и лиганда (β -дикетон) в соотношении 1:3. Однако, данное направление синтеза дает достаточно загрязненные побочными продуктами материалы, которые обладают пониженным квантовым выходом в следствие тушения люминесценции остаточными примесями. Применение различных методов очистки, основанных, главным образом, на перекристаллизации или сублимации, не дают веществ нужной чистоты. Одновременно выход целевого продукта падает ниже 30 %.

В настоящей работе была исследована возможность получения β -дикетонатов самария высокой степени чистоты с устойчивым надмолекулярным составом получаемых соединений, которые могут быть потенциально использованы в качестве прекурсоров рабочих элементов светодиодов, оптических усилителей и катализаторов тонкого химического синтеза.

Для получения ультрачистых хелатов самария можно использовать электролиз [6]. Известно, что электрохимический синтез хелатов самария осуществляется по следующей схеме:



где $n = 2x + 3y$; HL – β -дикетон или комплексон [7].

Как видно из приведенной системы уравнений в растворе будут формироваться хелатные соединения самария переменной валентности. При этом в зависимости от условий проведения электролиза будет изменяться как состав получаемых хелатов, так и соотношение двух и трехвалентного самария.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Препаративный электролиз проводили при постоянном токе в потенциостатических условиях при напряжении 3В. Термостатированная электрохимическая ячейка имела цилиндрическую форму. Ее объем составлял 70 см³. Самариевый анод располагался в центре ячейки, а никелевый катод вдоль ее внутренней поверхности. Плотность тока составляла 55–3 мА/см². В качестве фонового электролита использовали 0,1 н раствор тетраэтиламмонийбромид в ацетонитриле. Количество прошедшего через ячейку электричества измеряли с помощью медного кулометра. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре МХ-1320 до 2000 а.е.м., при энергии ионизации 50 В, в токе эмиссии 60 мкА и ускоряющем напряжении 30 кВ. Вещество вводилось в масс-спектрометр при температуре 200⁰С. Порог чувствительности прибора составлял 10⁻⁴ %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При прохождении относительно небольших количеств электричества 700–860 Кл образуются смешанные по степени окисления металла β -дикетонаты самария. При количестве электричества прошедшего через ячейку 1000–1020 Кл в осадок выпада-

ло соединение двухвалентного самария $\text{Sm}_4(\text{acac})_8 \cdot 3\text{Hacac}$, а из раствора было выделено соединение трехвалентного самария $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot \text{Hacac}$. Состав полученных соединений был установлен на основании данных элементного анализа, колебательной спектроскопии, масс-спектрометрии и термогравиметрического анализа с использованием, в том числе, изотермических прогреваний.

На основании данных масс-спектрометрии установлено, что устойчивым надмолекулярным строением и высокой степенью чистоты обладает соединение $\text{Sm}_4(\text{acac})_8 \cdot 3\text{Hacac}$. В его масс-спектре наблюдаются сигналы с m/z 243-253, 349-360 и 440-449, которые относятся к катионам $[\text{Sm}(\text{acac})]^{+}$, $[\text{Sm}(\text{acac})_2]^{+}$ и $[\text{Sm}(\text{acac})_3]^{+}$ соответственно. Данная спектральная картина, в целом, соответствует основным процессам деструкции β -дикетонатов трехвалентных переходных металлов: образованию моно-, бис- и трис- по лиганду катионов. При этом катион $[\text{SmL}]^{+}$ имеет наименьшую интенсивность пика. Максимальной относительной интенсивностью, как правило, обладает пик $[\text{SmL}_2]^{+}$, который соизмерим по интенсивности с $[\text{SmL}_3]^{+}$. В нашем случае пик катиона $[\text{SmL}_2]^{+}$ по интенсивности превосходит пик катиона $[\text{SmL}_3]^{+}$ более, чем в 500 раз. Данная спектральная картина подтверждает тот факт, что основным координационным узлом полученного хелата является олигомер состава Sm_4L_8 .

На рис. 1 представлена зависимость суммарной относительной интенсивности пиков от состава катиона в масс-спектре $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{Hacac}$. Как видно из представленных данных все катионы распадаются на две большие группы: катионы с четным количеством лигандов, обладающие высокой относительной интенсивностью пиков и катионы с нечетным количеством лигандов в их составе и имеющих низкую относительную интенсивность пиков в масс-спектре.

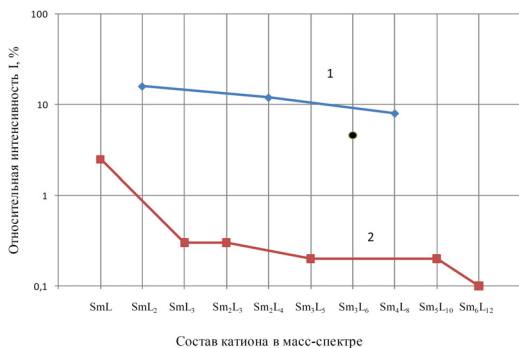


Рисунок 1. Зависимость суммарной относительной интенсивности пиков от состава катиона в масс-спектре $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{Hacac}$

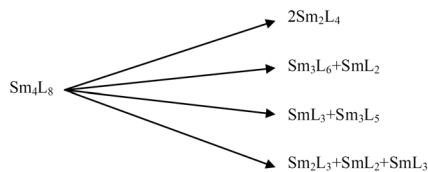


Рисунок 2. Основные направления деструкции главного координационного узла $\text{Sm}_4\text{L}_8 \cdot 3\text{Hacac}$

Данная спектральная картина еще раз подчеркивает тот факт, что основной координационный узел имеет в своем составе четное количество лигандов. Наличие промежуточного состояния, когда олигомер имеет четное количество лигандов и нечетное количество атомов самария подтверждает тот факт, что в основном координационном узле должно быть четное количество атомов металла. Показательным является и то обстоятельство, что на катионе $[\text{Sm}_4\text{L}_8]^{+}$ заканчивается прямая, построенная для олигомеров, катионы которых имеют максимальные относительные интенсивно-

сти пиков. Более высокая относительная интенсивность катионов $[\text{Sm}_2\text{L}_4]^+$ и $[\text{SmL}_2]^+$ обусловлена тем, что при деструкции основного координационного узла $[\text{Sm}_4\text{L}_8]^+$ под воздействием электронной ионизации образуются четнолигандные осколки. Данный вывод основывается также на результатах анализа деструкции Sm_4L_8 , представленной на рис. 2.

Наличие более сложных по составу осколков олигомеров Sm_5L_{10} и Sm_6L_{12} свидетельствует о том, что олигомеры на базе основного координационного узла Sm_4L_8 формируют дополнительные надмолекулярные структуры более высокой сложности, которые имеют менее прочные межмолекулярные связи, чем связи, формирующие основной координационный узел. В пользу того, что более сложные по составу олигомеры не являются основным координационным узлом свидетельствует крайне низкая относительная интенсивность пиков их катионов. Как показывают расчеты основной координационный узел в проекции имеет размер десятков нанометров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что по ходу электролиза в неводной среде с растворимым самариевым анодом может быть получено соединение двухвалентного самария, описываемое общей формулой $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{Hacac}$. Основным координационным узлом является Sm_4L_8 , имеющий наноразмерный уровень. Блоки олигомера Sm_4L_8 формируют более сложные по составу надмолекулярные структуры, которые проявляются в масс-спектре в виде осколков Sm_5L_{10} и Sm_6L_{12} . Как показывает спектральная картина $\text{Sm}_4(\text{acac})_8 \cdot 3\text{Hacac}$ в масс-спектре доминируют осколки катионов, имеющих четное количество атомов самария и лигандов. Очевидно, что варьирование условий проведения электролиза (растворитель, наличие или отсутствие нейтрального лиганда, температура, взаимное расположение электродов и др.) будет приводить к получению новых по олигомерному составу наноструктурированных хелатов самария.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О. Л. Хасанов [и др.]. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. [электронный ресурс]. 2-е изд. (эл). Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf: 272 с.). ISBN 978-5-9963-2929-8.
2. Люминесцентные свойства нематических лантаноидсодержащих смесей / А.А.Князев [и др.] // Журнал физической химии. - 2011. - Т.85, №7. - С.1377-1380.
3. Молостова Е.Ю. Фотофизические свойства мезогенных аддуктов трис- β -дикетонатов лантаноидов и композитов на их основе / Е.Ю.Молостова. – Казань: Офсетная лаборатория КНИТУ, 2013. - 20 с. (автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук).
4. Polyelectrolyte-Stabilized Nanotemplates Based on Gd(III) Complexes with Macrocyclic Tetra-1,3-diketones as a Positive MR Contrast Agents / N.A.Shamsutdinova [et al]// ChemistrySelect. – 2016. - V.I. – P. 1377-1385.
5. Synthesis, metal binding and spectral properties of novel bis-1,3-diketone calix[4]arenes / S.N.Podyachev [et al]// New J. Chem. – 2017. – V.41. – P.1526–1537.
6. The Synthetic Possibilities of Electrolysis with Sacrificial Samarium Anode / N.N., Kostyuk, T.A.Dick., A.G.Trebnikov// Article in monography «Trends in electrochemistry research».- 2005/- P. 247–266.