

О.В. Зелікова, О.С. Заїченко, Н.Є. Мітіна, А.С. Волошиновський, С.В. Хом'як\*

Національний університет "Львівська політехніка",

кафедра органічної хімії

\*кафедра технології біологічно-активних сполук, фармації та біотехнології

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ ОЛІГОПЕРОКСИДНІ МЕТАЛОКОМПЛЕКСИ

© Зелікова О.В., Заїченко О.С., Мітіна Н.Є., Волошиновський А.С., Хом'як С.В., 2007

Синтезовано нові полімерні металокомплекси рідкоземельних елементів ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) на основі поверхнево-активних олігопероксидних лігандів. Методами елементного аналізу, ІЧ та УФ спектроскопії підтверджена структура отриманих металокомплексів. Показана здатність отриманих олігомерних поверхнево-активних металокомплексів до люмінесценції в різних діапазонах хвиль.

The new polymeric metalocomplexes of rare earth elements ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) are synthesized on the basis of superficially-active oligoperoxide ligands. The structure of obtained metalocomplexes confirmed by the methods of element analysis, IR and UV spectroscopies. Luminescence in the different ranges of waves of obtained oligomeric superficially-active metalocomplexes was shown.

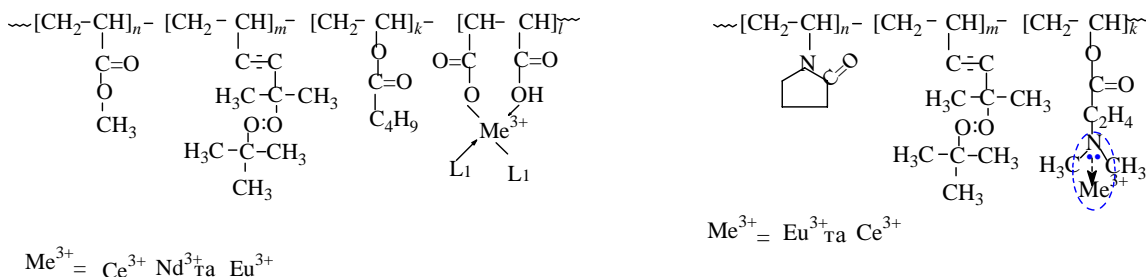
**Постановка проблеми.** Останнім часом хімія полімерних металокомплексних сполук становить особливий інтерес для дослідників. Завдяки застосуванню таких сполук у різних галузях хімії, фізики, біології, медицини отримано полімерні металокомплекси майже зі всіма металами Періодичної системи. [1–3] Такі сполуки використовуються, як ініціатори радикальних процесів, для отримання полімерів з унікальними фізико-механічними властивостями [4–5]. У теперішній час медико-біологічні дослідження потребують все досконаліших препаратів, за допомогою яких можна визначати природу і кількість складних біологічних об'єктів, таких як протеїни, полісахариди або патологічні клітини. Однією з переваг використання як маркерів для біологічних об'єктів комплексів рідкоземельних металів, характерною особливістю яких є здатність до люмінесценції в певному діапазоні довжин хвиль, є можливість застосування декількох фізичних методів для його детекції.

Тому синтез поверхнево-активних олігопероксидних металокомплексів з катіонами рідкоземельних металів, що здатні виступати, як в ролі полімерних люмінесцентних маркерів, так і в ролі ініціаторів-стабілізаторів вододисперсійної радикальної полімеризації для створення полімерних люмінесцентних наночастинок, є дуже перспективним і доцільним. Крім того, використання для створення таких полімерних металокомплексів лігандів з регульованим функціональним складом, молекулярною масою дає можливість отримувати люмінесцентні маркери, здатні до специфічної взаємодії з біологічними об'єктами.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** У літературі приділяється багато уваги синтезу металокомплексів, зокрема і полімерних, що застосовуються для проведення контрольованої радикальної полімеризації з метою отримання полімерів з заданими властивостями [4, 6]. Багато досліджень проводиться з синтезу полімерних металокомплексів з катіонами рідкоземельних елементів, а також дослідження цих сполук як біоаналітичних реагентів [7, 8]. У роботах [9, 10] описані способи отримання олігопероксидних металокомплексів металів змінної валентності та процеси радикальної полімеризації, ініційованої ними. Поверхнево-активні реакційноздатні металокомплекси катіонів ряду лантанодів з функціональними поверхнево-активними олігопероксидними лігандами, здатними до ковалентного зв'язування біологічних об'єктів та сорбції на поверхню клітини, є перспективними об'єктами для отримання нових біоаналітичних реагентів, для дослідження апоптозу клітин та для їх сепарації.

**Мета.** Метою роботи був цілеспрямований синтез водорозчинних люмінесцентних функціональних поверхнево-активних олігопероксидів, які можуть бути використані як біоаналітичні маркери, а також як ініціатори та стабілізатори водяних дисперсій полімерних частинок, на поверхні яких знаходяться катіони рідкісноземельних елементів.

Об'єктами дослідження в роботі були металокомплекси, які отримували за методикою описаною в роботі [9]. Для отримання олігопероксидних металокомплексів були використані солі  $\text{NdCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EuCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) та кополімери вінілацетату (ВА), 2-третбутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕП) та малеїнового ангідриду (МАНГ), а також N-вінілпіролідону (N-ВП), ВЕП та диметиламінетил метакрилату (ДМАЕМ). Структурні формули отриманих металокомплексів наведені нижче:



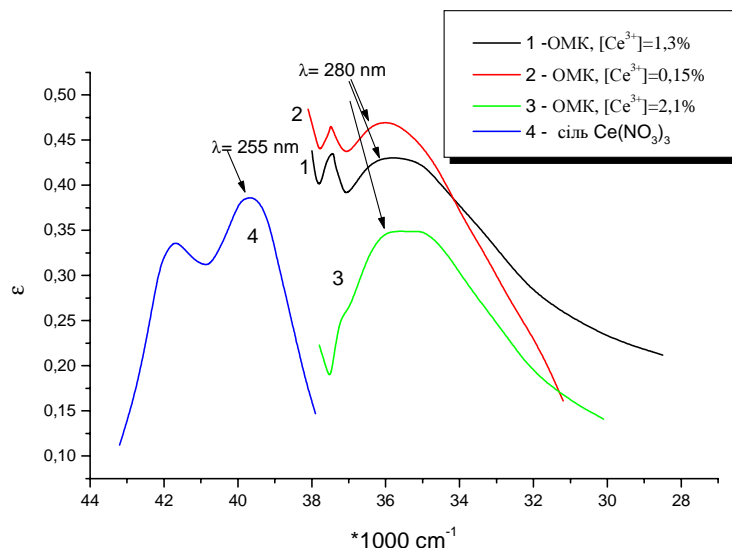
### Характеристика олігопероксидних металокомплексів з катіонами рідкісноземельних металів

Ліганд (% мас.)	Катіон	Атомний номер катіону	Молекулярна маса катіону	Співвідношення ліганд:сіль при синтезі, г/г	Вміст катіону у структурі ОМК, %
ВА-ВЕП-БАК-МАНГ (16,7:25:41,6:16,7)	$\text{Ce}^{3+}$	58	140	2:2	1,3
ВА-ВЕП-БАК-МАНГ (16,7:25:41,6:16,7)	$\text{Ce}^{3+}$	58	140	2:1	0,15
ВА-ВЕП-БАК-МАНГ (16,7:25:41,6:16,7)	$\text{Ce}^{3+}$	58	140	2:2 *	2,1
ВА-ВЕП-БАК-МАНГ (16,7:25:41,6:16,7)	$\text{Ce}^{3+}$	58	140	2:0,5	0,09
ВА-ВЕП-БАК-МАНГ (16,7:25:41,6:16,7)	$\text{Nd}^{3+}$	60	144	2:2	1,03
ВА-ВЕП-БАК-МАНГ (16,7:25:41,6:16,7)	$\text{Nd}^{3+}$	60	144	2:1	0,9
ВА-ВЕП-БАК-МАНГ (16,7:25:41,6:16,7)	$\text{Nd}^{3+}$	60	144	2:0,5	0,47
N-ВП – ВЕП- ДМАЕМ (30,1:37,9:32)	$\text{Eu}^{3+}$	63	152	1:1	6,34
N-ВП – ВЕП- ДМАЕМ (30,1:37,9:32)	$\text{Eu}^{3+}$	63	152	1:2	4,21
N-ВП – ВЕП- ДМАЕМ (30,1:37,9:32)	$\text{Eu}^{3+}$	63	152	2:1	3,25
N-ВП – ВЕП- ДМАЕМ (30,1:37,9:32)	$\text{Ce}^{3+}$	58	140	1:1,2	7,11
N-ВП – ВЕП- ДМАЕМ (30,1:37,9:32)	$\text{Ce}^{3+}$	58	140	1:0,8	5,00
N-ВП – ВЕП- ДМАЕМ (30,1:37,9:32)	$\text{Ce}^{3+}$	58	140	1:0,4	4,69

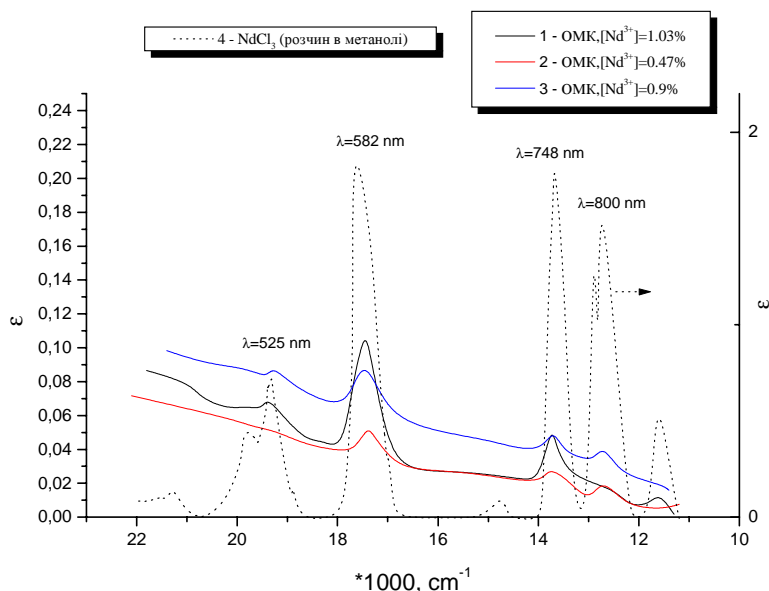
\*Співвідношення водяна та олеофаза під час синтезу дорівнювали 1:2 (для решти – 1:1)

Входження в структуру катіонів металу підтверджували методами елементного аналізу (див. табл.), а також УФ та ІЧ спектрами (рис. 1–4).

На електронних спектрах ОМК з катіонами  $Ce^{3+}$  (рис.1) з'являється смуга поглинання при 280 нм, якої немає в електронних спектрах вихідного ліганду. Цю смугу поглинання можна віднести до смуги поглинання катіонів церію, а зміщення щодо смуги поглинання вихідної солі церію можна пояснити електронними переходами з f- рівня на d-рівень катіону, такий перехід характерний саме для катіонів церію при комплексоутворенні.



**Рис. 1.** Електронні УФ спектри солі  $Ce(NO_3)_3$  (4) та олігопероксидних металокомплексів на її основі (1 – 3) з різним вмістом катіонів:  
1 – 1,3% на ліганд, 2 – 0,15% на ліганд та 3 – 2,1 % на ліганд



**Рис. 2.** Електронні УФ спектри солі  $NdCl_3$  (4) та олігопероксидних металокомплексів на її основі (1 – 3) з різним вмістом катіонів : 1 – 1,03% на ліганд, 2 – 0,47% на ліганд та 3 – 0,9 % на ліганд

Як видно з електронних спектрів поглинання координаційних комплексів  $\text{Nd}^{3+}$  (рис. 2.) з олігопероксидними лігандами порівняно зі спектром вихідної солі, у спектрах комплексів з'являються всі смуги поглинання, характерні для смуг поглинання самої солі, але інтенсивність їх істотно знижена внаслідок істотно меншого вмісту катіонів солі в ОМК.

На рис. 3 показані ІЧ спектри отриманих металокомплексів та вихідного олігопероксидного ліганду. Видно, що спостерігається в спектрах поглинання координаційних металокомплексів церію з аміновмісними лігандами в ІЧ області (рис. 3, а) істотний зсув смуги поглинання, що можна віднести до третинних аміногруп олігопероксидного ліганду, в короткохвильову область внаслідок комплексоутворення з катіоном за участю неподіленої електронної пари нітрогену. В ІЧ спектрах поглинання комплексів церію з карбоксилвмісними олігопероксидними лігандами (рис. 3, б) треба відмітити розщеплення смуг поглинання карбонільних груп та зсув їх, що свідчать, на нашу думку, про участь певної кількості карбоксильних груп олігомеру в комплексоутворенні.

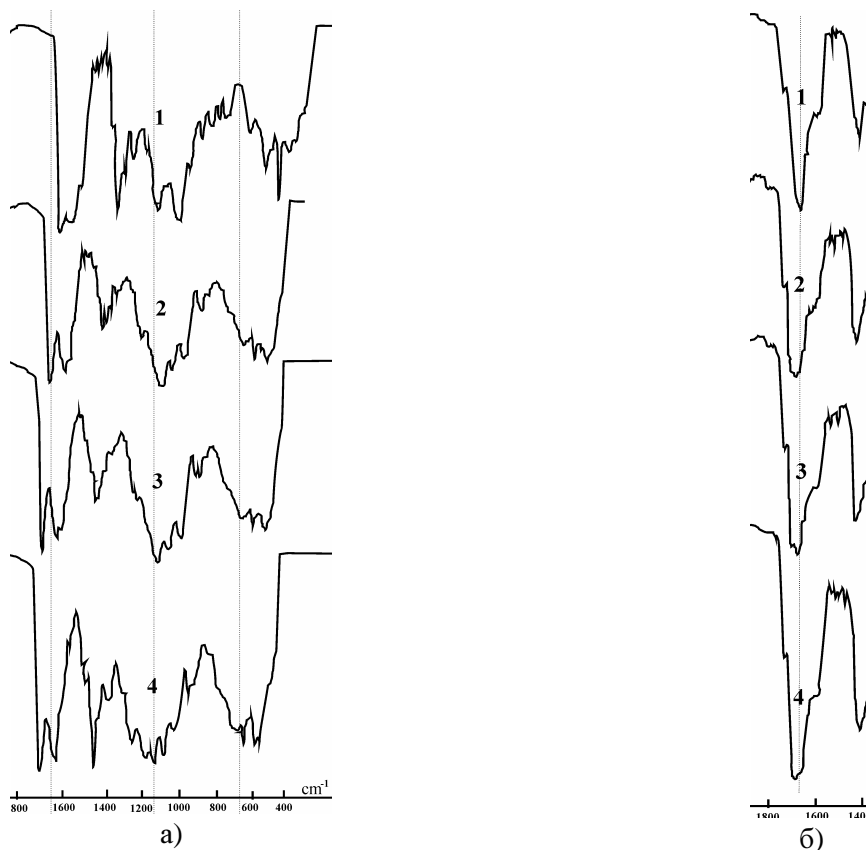


Рис. 3. ІЧ-спектри олігопероксидних металокомплексів з церієм на основі кополімеру *N*-ВП – ВЕП- ДМАЕМ (а) та ВА-ВЕП-БАК-МАНГ (б):

- а) 1 – вихідний кополімер; 2 – хелат  $\text{Ce}^{3+}$  з співвідн. конц. = 1:1,2; 3 – хелат  $\text{Ce}^{3+}$  з співвідн. конц. = 1:0,8; 4 – хелат  $\text{Ce}^{3+}$  з співвідн. конц. = 1:0,4.  
 б) 1 – вихідний кополімер; 2 – хелат  $\text{Ce}^{3+}$  з вмістом Се = 0,09%; 3 – хелат  $\text{Ce}^{3+}$  з вмістом Се = 0,15%; 4 – хелат  $\text{Ce}^{3+}$  з вмістом Се = 2,1%

Оскільки отримані металокомплекси містять у своєму складі катіони рідкісноземельних металів, то було доцільно дослідити здатність таких ОМК до люмінесценції. На рис. 4 спектри люмінесценції олігопероксидного металокомплексу  $\text{Ce}^{3+}$  з лігандом на основі кополімеру ВА-ВЕП-БАК-МАНГ. Видно, що отримані металокомплекси церію з олігопероксидними лігандами здатні до люмінесценції при  $\lambda=340\text{-}360$  нм, внаслідок збудження ультрафіолетовим джерелом випромінювання при 250 нм. ОМК до люмінесценції. При чому, потрібно відмітити, що у вихідних олігопероксидів здатність до люмінесценції відсутня, крім того видно, що інтенсивність люмінесценції залежить від концентрації катіонів церію в ОМК.

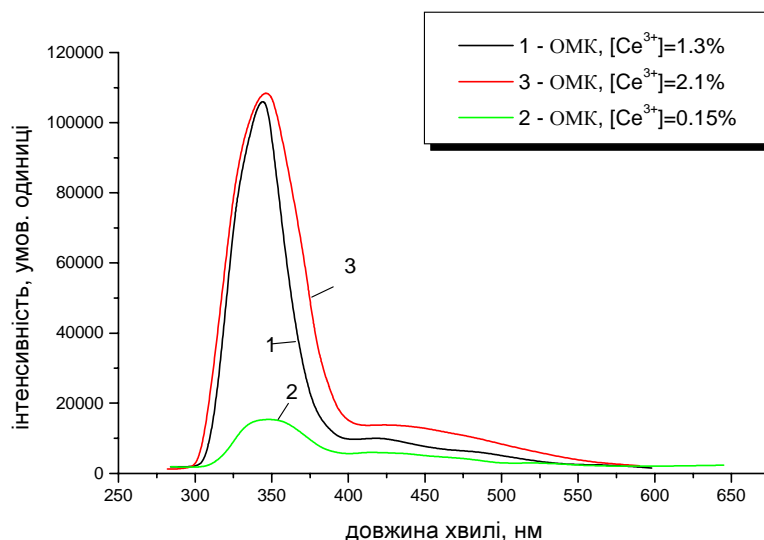


Рис. 4. Спектри люмінесценції олігопероксидних металокомплексів на основі кополімеру ВА-ВЕП-БАК-МАНГ з вмістом  $Ce^{3+}$ : 1 – 1.3% на ліганд; 2 – 0,15% на ліганд; 3 – 2,1 % на ліганд

Також була досліджена здатність до люмінесценції водних розчинів отриманих металокомплексів. На рис. 5 показані спектри люмінесценції водних розчинів металокомплексів  $Eu^{3+}$  з лігандом N-ВП-ВЕП-ДМАЕМ. Так само, як і для металокомплексів  $Ce^{3+}$  для металокомплексів  $Eu^{3+}$  інтенсивність люмінесценції залежить від вмісту катіонів у структурі ОМК. Також видно, що смуга емісії для металокомплексів  $Eu^{3+}$  зміщена у видиму область ( $\lambda=370-550$  нм), крім того в спектрах з'являється смуга в області  $\lambda=600 - 650$  нм, яка є характерною для люмінесценції катіону європію. Зменшення інтенсивності люмінесценції в спектрах водних розчинів металокомплексів  $Eu^{3+}$  на основі кополімеру N-ВП-ВЕП-ДМАЕМ (рис. 5) порівняно зі спектрами люмінесценції металокомплексу  $Ce^{3+}$  з лігандом ВА-ВЕП-БАК-МАНГ, які досліджували у твердому стані (рис. 4), можна пояснити екрануючим впливом води.

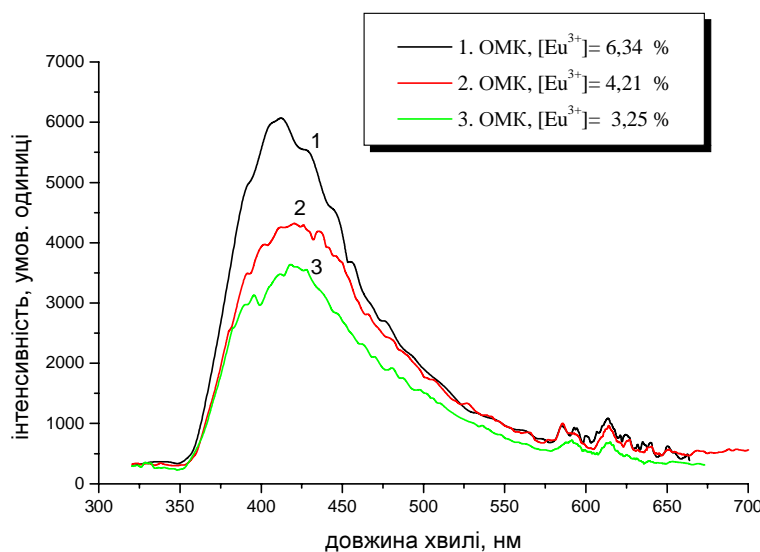


Рис. 5. Спектри люмінесценції олігопероксидних металокомплексів на основі кополімеру N-ВП-ВЕП-ДМАЕМ з вмістом  $Eu^{3+}$ : 1 – 6,34%; 2 – 4,21%; 3 – 3,25%

Синтезовані олігопероксидні металокомплекси понижують поверхневий натяг розчинів. На поверхневу активність впливає кількість катіонів, зв'язаних в комплекс, а складна залежність поверхневого натягу від концентрації ОМК може бути пов'язана з конформаційними переходами макромолекул олігомерних комплексів. Наявність пероксидних груп у складі ОМК дозволили використовувати їх як емульгатори-ініціатори в латексній полімеризації. Були досліджені процеси полімеризації Ст. при різних концентраціях ОМК, також здійснювали серію дослідів з визначення впливу концентрації катіону у складі ОМК. Показано що концентрація ОМК в системі та концентрація катіонів у складі ОМК впливають на кінетику полімеризації та на колоїдно-хімічні властивості (розмір частинок та їх полідисперсність).

**Висновки.** • Внаслідок проведених досліджень отримано нові поліфункціональні олігопероксидні металокомплекси рідкісноземельних елементів.

- УФ спектроскопічними дослідженнями показано, що сполука утворюється внаслідок координації рідкісноземельного катіона з олігопероксидним лігандом.

- Показано, що інтенсивність люмінесценції збільшується внаслідок комплексоутворення з функціональними олігопероксидними лігандами.

- Поверхнева активність отриманих сполук та наявність у структурі полімерного ліганду пероксидних фрагментів обумовлює можливість їх використання як емульгаторів-ініціаторів вододисперсійної полімеризації для отримання люмінесцентних наночастинок.

1. G.Bergerhoff. *Metallo-Complexes// Angewandte Chemie.* – 2003 v.3 – P.686–692. 2. Помогайло А.Д., Уфлянд І.Е., Вайнштейн Э.Ф. *Пространственная организация макромолекулярных металлохелатов // Успехи химии.* – 1995. – Т.64, №9. – С.913–934. 3. Давыдова С.Л., Платтэ Н.А., Каргин В.А. *Макромолекулярные комплексные соединения как катализаторы химических реакций // Успехи химии.* – 1968. – Т.34, 12 – С.22–23. 4. Matyjaszewski K., Shipp D.A., Qiu J., Gaynor S.G. *Water-Borne Block and Statistical Copolymers Synthesized Using Atom Transfer Radical Polymerization. // Macromolecules.* – 2000. – Vol. 33. – P.2296–2298. 5. Mullagaliev I.R., Kil'diyarov A.R., Ionova I.A., Dairilov V.T., Monakov Yu.B. *Preparation of a VOCl<sub>3</sub> – Al(isoC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub> Catalytic System and Kinetic Parameters of Butadiene Polymerization // Polymer Science.* – 2000. – Vol.42. – №6. – P.596–598. 6. Barbosa C.A., Coelho M.R.G., Gomes A.S. *Synthesis of Block Copolymers Consisting of Liquefied Crystalline and Amorphous Segments by Living/Controlled Radical Polymerization // Macromolecular Symposia.* – Vol.168, iss.1. – P.91-101. 7. S. Kukla, V. Cimrova, D. Vyprachticky *Terbium binding in highly luminescent polymer complexes// Collect. Czech. Chem. Commun.* – 2006 – Vol. 71, No. 9. – P.1333–1349. 8. J.R. Lakowicz, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, C.J. Murphy. *Luminescence Spectral Properties of CdS Nanoparticles. // J. Phys. Chem. B* – 1999, – 103 – P. 7613–7620. 9. Zaichenko A., Mitina N., Kovbuz M., Artym I., Voronov S. *Surface-Active Metal-Coordinated Oligoperoxidic Radical Initiators. 1. The Interrelation Between the Microstructure of Ditertiary Oligoperoxides and Their Ability to Form Stable Metal Complexes. // Journal of Polymer Science.* – 2000. – Vol.A38. – P.516–527. 10. Zaichenko A., Mitina N., Shevchuk O., Hevus O., Kurysko T., Bukartyk N., Voronov S. *Colloidal systems containing cold free-radical forming particles and coatings on their basis. // Macromolecular Symposia.* – 2001. – Vol.164 (Reactive Polymer). – P. 25–46.