

УДК 541.64

## ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ 2-МЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛЕНИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. Т. Н. Некрасова<sup>1</sup>, М. В. Соловский<sup>1</sup>, М. С. Борисенко<sup>1,\*</sup>,  
А. И. Фишер<sup>1,2</sup>, член-корреспондент РАН Е. Ф. Панарин<sup>1</sup>

Поступило 27.10.2020 г.

После доработки 29.12.2020 г.

Принято к публикации 25.01.2021 г.

Синтезирована 2-метакрилоилоксиэтилениминодиуксусная кислота и ее новые водорастворимые сополимеры с *N*-винилпирролидоном. Исследовано взаимодействие сополимеров в разбавленных водных растворах с ионами лантаноидов; установлено усиление люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в 25 раз в полимерном комплексе по сравнению с низкомолекулярным аналогом при формировании гетеролигандных комплексов как с теноилтрифторацетоном, так и в гетерометаллических (биметаллических) комплексах  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .

**Ключевые слова:** лантаноиды, люминесценция, сополимеры, 2-метакрилоилоксиэтилениминодиуксусная кислота, *N*-винилпирролидон, комплексообразование

**DOI:** 10.31857/S2686953521020084

В связи с широким применением люминесцентных методов исследования в различных областях биохимии, медицинской диагностики, большое внимание уделяется люминесцирующим координационным комплексам ионов лантаноидов ( $\text{Ln}^{3+}$ ). Лантаноиды оказались в центре внимания исследователей благодаря своим уникальным оптическим свойствам [1, 4]: квазимонохроматичность излучения (полуширина полос люминесценции 5–10 нм, в то время как для органических хромофоров более 100 нм), стабильность свечения во времени, независимость положения полос люминесценции от природы лиганда и растворителя, большой стоксовский сдвиг в спектрах, высокие значения времени жизни возбужденного состояния ( $\approx 1000$  мкс). Кроме того, имеет место независимость формы спектра от природы лиганда, за исключением штарковского расщепления *f*-уровней, вызываемого изменением кристаллического поля лигандов [1–3].

В полимерных комплексах лантаноидов сохраняются уникальные оптические свойства ионов

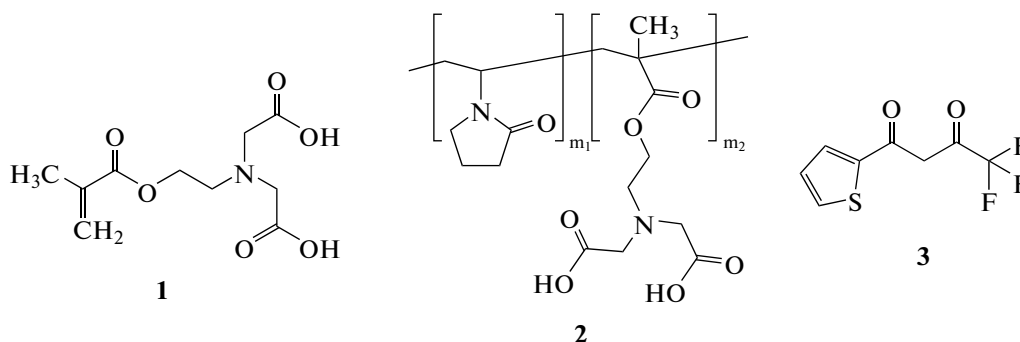
[5]. Использование полимерных комплексов  $\text{Ln}^{3+}$  в биомедицине позволяет пролонгировать действие зонда по сравнению с низкомолекулярными аналогами, что важно при проведении длительных исследований. Полимерные комплексы с короткоживущими радионуклидами  $\text{Ln}^{3+}$  могут быть использованы для получения механически прочных и стабильных материалов в виде пленок, гелей, покрытий при лечении онкологических заболеваний. Применение комплексов в биологии и биомедицинских исследованиях предъявляет к лиганду особые требования, такие как растворимость в воде, биосовместимость, отсутствие токсичности и т.д. Получение новых полимерных комплексов, удовлетворяющих этим условиям, требует разработки методов синтеза мономеров, содержащих хелатные группы, способных вступать в реакции сополимеризации с гидрофильными виниловыми мономерами различной природы, и поэтому является актуальным.

В данной работе синтезирован новый мономер – 2-метакрилоилоксиэтилениминодиуксусная кислота (2-МОЭИДУК) **1**. Методом радикальной сополимеризации получены его водорастворимые сополимеры **2** с *N*-винилпирролидоном (ВП). Люминесцентными методами исследовано их взаимодействие с ионами лантаноидов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в разбавленных водных растворах.

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004 Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 190013 Россия

\*E-mail: aarghm@hq.macro.ru



Мономер **1** был получен алкилированием гидрхлорида 2-аминоэтилметакрилата, синтезированного по методу [6], монохлоруксусной кислотой. В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР 2-МОЭИДУК в  $\text{D}_2\text{O}$  присутствует характерный для протонов группы ( $\text{CH}_2$ ) остатков монохлоруксусной кислоты сигнал 3.55 м. д., сигналы протонов карбоксильных групп: 7.85 м. д.  $^{13}\text{C}$  ЯМР,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м. д.: 17.64 ( $\text{CH}_3$ ), 41.58 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 59.32 ( $\text{N-CH}_2$ ), 69.44 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 121.09 ( $\text{CH}_2$ ), 138.97 ( $=\text{C}$ ); 171.95 ( $\text{C=O}$ ); 176.26 ( $\text{COOH}$ ).

Сополимеризацию 2-МОЭИДУК с *N*-винилпирролидоном (при молярном соотношении 20 : 80) проводили в этаноле с инициатором – динитрилом азоизомасляной кислоты (4.5 мас. %) в запаянных ампулах в атмосфере аргона при  $60^\circ\text{C}$  в течение 48 ч. Содержание 2-иминодиуксусной кислоты (ИДУК) в полученном сополимере с ВП (ВП–ИДУК), определенное потенциометрическим титрованием, составило 20.2 мол. %, выход 50.0%. Сополимер хорошо растворим в воде. Молекулярная масса полученного сополимера, определенная методами седиментации и диффузии, составила 58 кДа.

Для приготовления комплексов **2** с ионами лантаноидов использовали водные растворы солей  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“Aldrich”),  $c = 1 \times 10^{-4}$  моль  $\text{л}^{-1}$ . Навеску сополимера растворяли в дистиллированной воде и 0.1 н раствором  $\text{NaOH}$  доводили pH раствора сополимера до 7.5–8.0. Затем растворы разбавляли до  $c_{\text{пол}} = 0.02$  мг  $\text{мл}^{-1}$  (что соответствует концентрации  $5.75 \times 10^{-5}$  моль  $\text{л}^{-1}$  групп  $\text{COO}^-$ ) и добавляли рассчитанное количество раствора соли лантаноида, задаваемое соотношением  $[\text{Ln}^{3+}] : [\text{COO}^-]$ . Гетеролигандные и гетерометаллические комплексы получали добавлением варьируемого количества теноилтрифторацетона (ТТА) **3** (раствор в этаноле,  $c_0 = 5.3 \times 10^{-3}$  моль  $\text{л}^{-1}$ ) или  $\text{GdCl}_3$  соответственно.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-256 УВИ (ЛОМО ФОТОНИКА, Россия). Спектры возбуждения и

фотолюминесценции записывали на спектрофлуориметре LS-100 (РТИ, Канада), измерения проводились с использованием кварцевой кюветы с длиной оптического пути 1 см в термостатируемой ячейке при  $25^\circ\text{C}$ . Сополимеры, содержащие фрагменты иминодиуксусной кислоты, полученные реакцией модификации цепей [7], образуют стабильные комплексы с ионами поливалентных металлов, логарифм константы образования которых находится в интервале 7–8.

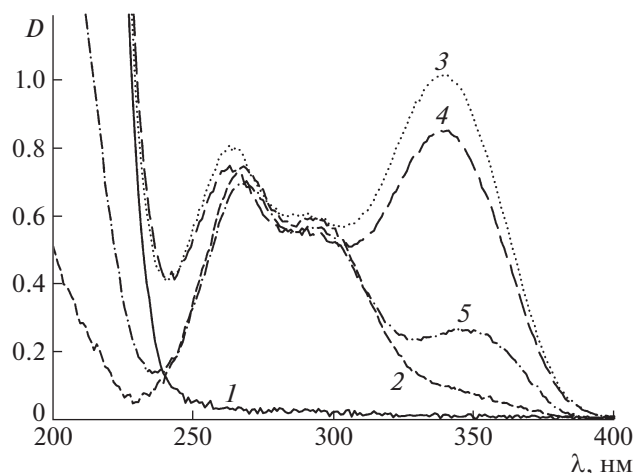
Карбоксильные группы алифатических кислот только координируют  $\text{Ln}^{3+}$ , но не обеспечивают эффективный перенос энергии из-за очень слабого поглощения в ультрафиолетовой области, поэтому для усиления люминесценции комплексов использовали соединение **3**, образующее комплексы с ионами лантаноидов и обеспечивающее перенос энергии электронного возбуждения с триплетного уровня соединения **3** на резонансный уровень иона  $\text{Eu}^{3+}$  [4].

УФ-спектры поглощения растворов приведены на рис. 1.

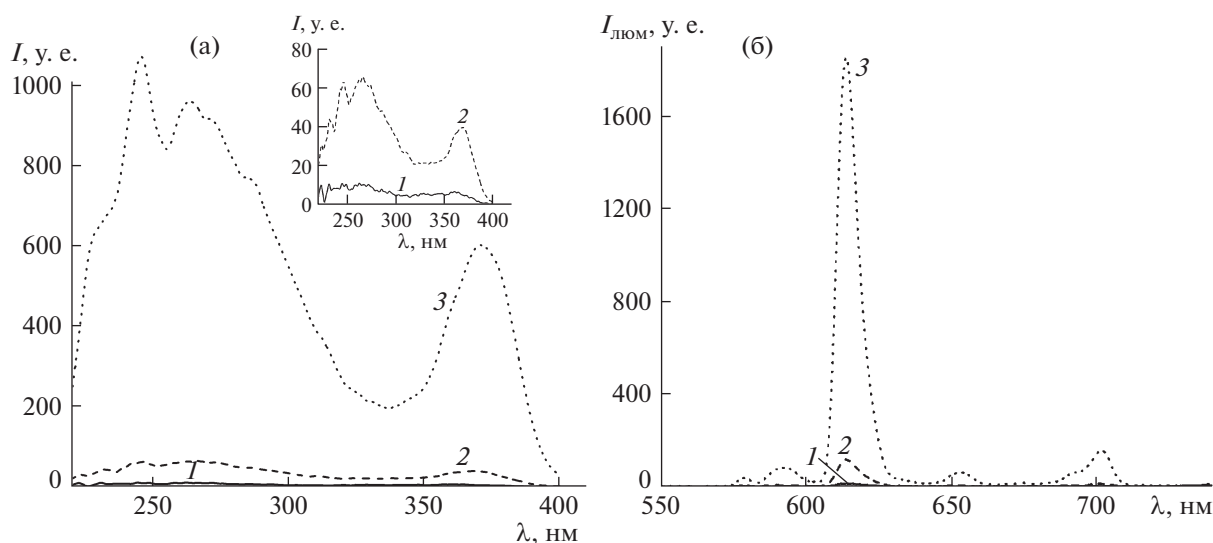
Наличие в спектрах поглощения полосы с  $\lambda_{\text{макс}}$  340 нм, отсутствующей у исходных компонентов, указывает на образование комплекса  $[\text{Eu}^{3+}] : [\text{ВП-ИДУК} : \text{ТТА}]$ .

Спектры возбуждения и фотолюминесценции растворов  $[\text{ВП-ИДУК} + \text{Eu}^{3+} + \text{ТТА}]$  при изменении концентрации ТТА приведены на рис. 2. Спектры возбуждения регистрировали при наблюдении в полосе люминесценции европия  $\lambda_{\text{набл}} = 614$  нм.

Появление в спектрах возбуждения растворов  $[\text{ВП-ИДУК} + \text{Eu}^{3+} + \text{ТТА}]$  новой полосы, по сравнению со спектрами свободного  $\text{Eu}^{3+}$ , указывает на то, что происходит процесс передачи энергии, поглощенной ТТА, с его триплетного уровня ( $E = 20500$   $\text{см}^{-1}$ ) на резонансный уровень иона  $\text{Eu}^{3+}$  ( $E(^5D_0) = 17200$   $\text{см}^{-1}$ ). Величина энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем  $\text{Eu}^{3+}$  составляет  $3200$   $\text{см}^{-1}$ , и лежит в области значений  $2500\text{--}3500$   $\text{см}^{-1}$ , необходимых для эффективной пере-



**Рис. 1.** УФ-спектры поглощения водно-этанольных растворов ВП–ИДУК (кривая 1), ТТА (кривая 2), смеси ВП–ИДУК с ТТА (кривая 3), смеси ВП–ИДУК, ТТА и  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  (кривая 4), смеси  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  с ТТА (кривая 5). Концентрации  $[\text{ВП–ИДУК}] = 0.95 \text{ г л}^{-1}$ ,  $[\text{ТТА}] = 1.13 \times 10^{-4} \text{ моль л}^{-1}$ ,  $[\text{Eu}^{3+}] = 4.5 \times 10^{-5} \text{ моль л}^{-1}$ ;  $[\text{Eu}^{3+}] : [\text{ТТА}] = 0.40$ ; во всех растворах содержание этанола 5.0 об. %.



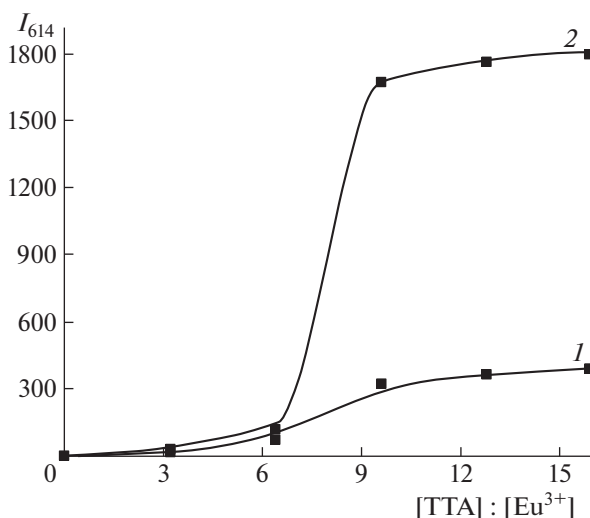
**Рис. 2.** Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{набл}} = 614 \text{ нм}$ ) (а) и фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 375 \text{ нм}$ ) (б) растворов  $[\text{ВП–ИДУК} + \text{Eu}^{3+} + \text{ТТА}]$  при изменении концентрации ТТА.  $[\text{ТТА}] : [\text{Eu}^{3+}] = 3.2$  (кривая 1), 6.4 (кривая 2), 9.6 (кривая 3) при постоянном соотношении  $[\text{Eu}^{3+}] : [\text{COO}^-] = 0.3$ . На врезке (а) кривые 1 и 2 даны при увеличении.

дачи энергии [8]. В спектрах люминесценции присутствуют полосы в области 580, 595, 614, 655 и 702 нм, характерные для иона  $\text{Eu}^{3+}$  и относимые к переходам из состояния  $^5D_0$  на уровни  $^7F_{i(0-5)}$ . Изменение формы спектров возбуждения в растворе является признаком изменения состава координационной сферы комплекса по мере включения в нее ТТА с ростом его концентрации [9].

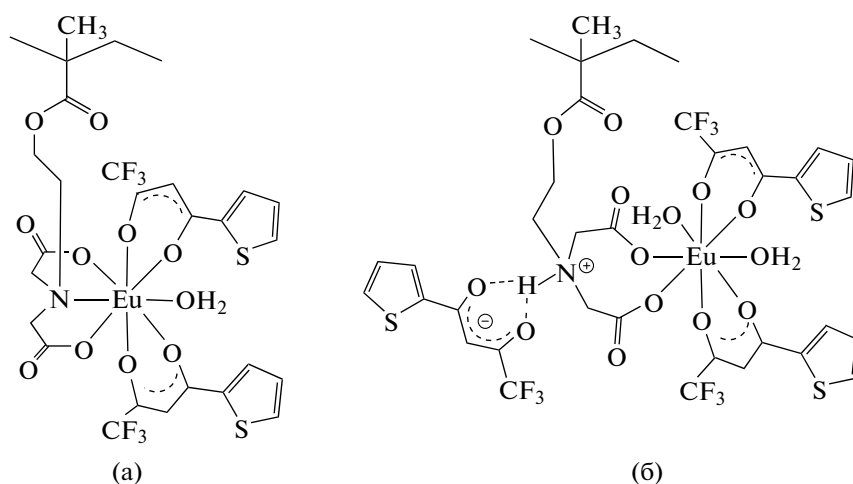
Зависимость интенсивности полосы люминесценции  $\lambda = 614 \text{ нм}$  ( $I_{614}$ ) растворов  $\text{EuCl}_3$  и

$[\text{EuCl}_3 + \text{ВП–ИДУК}]$  при добавлении ТТА от соотношения  $[\text{ТТА}] : [\text{Eu}^{3+}]$  приведена на рис. 3.

Из рисунка видно, что интенсивность люминесценции растворов комплекса  $[\text{ВП–ИДУК} : \text{Eu}^{3+} : \text{ТТА}]$ , по сравнению с таковой растворов  $[\text{2-МОЭИДУК} + \text{Eu}^{3+} + \text{ТТА}]$  при одинаковых соотношениях компонентов, в 25 раз выше. Наблюдаемый рост интенсивности люминесценции вызван “полимерным эффектом”, который возникает в результате гидрофобизации макромолекулярного клубка при замене молекул воды в сольватной



**Рис. 3.** Зависимость  $I_{614}$  растворов  $\text{EuCl}_3$  (кривая 1) и  $[\text{EuCl}_3 + \text{ВП-ИДУК}]$  (кривая 2);  $[\text{Eu}^{3+}] : [\text{COO}^-] = 0.3$ ;  $c_{\text{пол}} = 0.02 \text{ мг мл}^{-1}$  от концентрации ТТА. Для сравнения значений  $I_{614}$  на кривых 1 и 2 при одном и том же усилении ФЭУ значения  $I_{614}$  для кривой 2 нужно разделить на 6.5.



**Рис. 4.** Предполагаемое строение гетеролигандных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  с полимерным лигандом ВП-ИДУК и ТТА: звено полимерного лиганда ВП-ИДУК занимает три координационных места во внутренней сфере  $\text{Eu}^{3+}$  (а); третичный атом азота протонирован и взаимодействует с енолятным анионом ТТА, звено лиганда ВП-ИДУК занимает два координационных места во внутренней сфере металла (б).

оболочке  $\text{COO}^-$  групп на ионы  $\text{Eu}^{3+}$ . Известно, что молекулы воды являются эффективными тушителями люминесценции  $\text{Ln}^{3+}$  [1] за счет безызлучательной потери энергии на колебаниях связи  $\text{O}-\text{H}$ .

Из рис. 3 видно, что изменение  $I_{614}$  с ростом соотношения  $[\text{TTA}] : [\text{Eu}^{3+}]$  происходит немонотонно. По-видимому, сначала при соотношении  $[\text{TTA}] : [\text{Eu}^{3+}] < 3$  молекула ТТА взаимодействует с атомом третичного азота ИДУК, а затем с  $\text{Eu}^{3+}$ , включенным в комплекс  $[-\text{RCOO}^- : \text{Eu}^{3+}]$ . То есть формирование комплекса  $[\text{ВП-ИДУК} : \text{Eu}^{3+} : \text{TTA}]$

происходит в условиях конкурентного взаимодействия молекул ТТА с атомом третичного азота в боковом радикале ИДУК и ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , так как константа образования комплекса  $[\text{Eu}^{3+} : \text{TTA}]$  в воде невелика ( $\lg K_{\text{уст}} = -3.4$ ) [10]. При взаимодействии с полимерными лигандами образование связи комплексон-металл происходит как между близко расположенными, так и удаленными вдоль цепи карбоксилатными группами. Это вызывает усиление стерических препятствий в макромолекулярном клубке и приводит к формированию "координационно ненасыщенных" ком-

**Таблица 1.** Изменение относительной интенсивности люминесценции ( $I/I_0$ ) ионов  $\text{Eu}^{3+}$  при добавлении  $\text{GdCl}_3$  к раствору [ВП–ИДУК :  $\text{Eu}^{3+}$  : ТТА] при различных значениях  $[\text{TТА}] : [\text{Eu}^{3+}]$ ,  $[\text{Eu}^{3+}] : [\text{COO}^-] = \text{const} = 0.3$

| [ $\text{Gd}^{3+}$ ] : [ $\text{Eu}^{3+}$ ] | $I/I_0$                      |             |      |      |      |
|---|------------------------------|-------------|------|------|------|
|   | [ТТА] : [ $\text{Eu}^{3+}$ ] |             |      |      |      |
|   | 4.7                          | 7.6         | 9.5  | 18.9 | 28   |
| 0   | 1                            | 1           | 1    | 1    | 1    |
| 0.96  | 1.2                          | 1.57        | 1.55 | 1.47 | 1.43 |
| 1.9   | 1                            | 1.57        | 1.55 | 1.49 | 1.42 |
| 3.8   | 1                            | 1.64        | 1.62 | 1.74 | 1.99 |
| 5.7   | не<br>иссл.                  | 1.54        | 1.69 | 1.96 | 1.83 |
| 7.6   | не<br>иссл.                  | не<br>иссл. | 1.49 | 2.02 | 1.8  |

плексов типа  $(-\text{RCOO}^-)_{(3-n)}\text{Eu}^{3+}$ , где  $n = 1$  или  $2$  [5]. Возможные варианты строения гетеролигандных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  с полимерным лигандом ВП–ИДУК и ТТА представлены на рис. 4.

Еще одним возможным способом усиления люминесценции ионов лантаноидов является формирование биметаллических комплексов с ионами других  $f$ -элементов (колюминесценция), так как появляется дополнительная ступень для передачи энергии [4, 11]. Нами исследовано влияние ионов  $\text{Gd}^{3+}$  на интенсивность люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в комплексе [ВП–ИДУК :  $\text{Eu}^{3+}$  : ТТА] при различном соотношении [ТТА] : [ $\text{Eu}^{3+}$ ]. При добавлении  $\text{GdCl}_3$  (табл. 1) наблюдается усиление люминесценции в 1.5–2 раза, которое зависит как от соотношения [ТТА] : [ $\text{Eu}^{3+}$ ], так и от соотношения [ $\text{Gd}^{3+}$ ] : [ $\text{Eu}^{3+}$ ].

Наблюдаемое изменение люминесценции указывает на эффективность внутрисистемного переноса энергии  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , способствующего росту интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ .

Таким образом, впервые синтезированные водорастворимые сополимеры 2-метакрилоилоксиэтилениминодиуксусной кислоты с  $N$ -винилпирролидоном образуют в воде комплексы с ионами лантаноидов. Формирование на основе синтезированных сополимеров гетеролигандных комплексов с ТТА позволило повысить интенсивность люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в 25 раз по сравнению с интенсивностью  $\text{Eu}^{3+}$  в присутствии ТТА при тех же соотношениях. Добавление ионов  $\text{Gd}^{3+}$  привело дополнительно к двукратному росту интенсивности люминесценции. Формирование комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  на основе синтезированных сополимеров позволило управлять интенсивностью люминесценции путем варьирования

соотношения взаимодействующих компонентов. Полученные результаты могут быть основой для создания водорастворимых бифункциональных люминесцирующих полимерных комплексов, сочетающих одновременно оптические и магнитные свойства ионов лантаноидов.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2020-794).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bünzli J.-C.G.* Lanthanide light for biology and medical diagnosis // *J. Lumin.* 2016. V. 170. № 3. P. 866–878. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.033>
2. *Bünzli J.-C.G.*, Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers // *J. Coord. Chem.* 2014. V. 67. № 23–24. P. 3706–3733. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.957201>
3. *Bochkarev M.N., Pushkarev A.P.* Synthesis and luminescence of some rare earth metal complexes // *Org. Photonics Photovolt.* 2016. V. 4. P. 60–67. <https://doi.org/10.1515/oph-2016-0007>
4. *Уточникова В.В., Кузьмина Н.П.* Фотолюминесценция ароматических карбоксилатов лантаноидов // *Коорд. химия.* 2016. Т. 42. № 10. С. 640–656. <https://doi.org/10.7868/S0132344X16090073>
5. *Карасев В.Е., Петроченкова Н.В.* Лантанидсодержащие полимеры / Владивосток: Дальнаука. 2005. 194 с.
6. *Коршунов М.А., Михлин В.С.* Синтез гидрохлорида 2-аминоэтилметакрилата // *ЖОрХ.* 1969. Т. 5. № 2. С. 254–256.
7. *Тихонова Л.И.* Комплексообразование  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ , и  $\text{Ce}^{3+}$  с поливинилпирролидонполивинилиминодиуксусными кислотами // *Журн. физ. химии.* 1974. Т. 48. № 4. С. 823–827.
8. *Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubisd J.C., Kankarea J.* Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // *J. Lumin.* 1997. V. 75. № 2. P. 149. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0)
9. *Utochnikova V.V.* The use of luminescent spectroscopy to obtain information about the composition and the structure of lanthanide coordination compounds // *Coord. Chem Rev.* 2019. V. 398. 113006. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.07.003>
10. *Arnaud N., Georges J.* Comprehensive study of the luminescent properties and lifetimes of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  chelated with various ligands in aqueous solutions: influence of the synergic agent, the surfactant and the energy level of the ligand triplet // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2003. V. 59. № 8. P. 1829–1840. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00414-6](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00414-6)
11. *Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б.* Колюминесценция ионов и молекул в наночастицах комплексов металлов // *Усп. химии.* 2012. Т. 81. № 9. С. 769–789.

**WATER-SOLUBLE LUMINESCENT COMPLEXES  
OF LANTHANIDES BASED ON COPOLYMERS  
OF 2-METHACRYLOYLOXYETHYLENEIMINODIACETIC ACID**

**T. N. Nekrasova<sup>a</sup>, M. V. Solovskij<sup>a</sup>, M. S. Borisenko<sup>a,#</sup>, A. I. Fisher<sup>a,b</sup>,  
and Corresponding Member of the RAS E. Ph. Panarin<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, 199004 St. Petersburg, Russian Federation*

<sup>b</sup> *Saint-Petersburg State Institute of Technology, 190013 St. Petersburg, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: aarghm@hq.macro.ru*

2-methacryloyloxyethyleniminodiacetic acid and its new water-soluble copolymers with *N*-vinylpyrrolidone have been synthesized. Interaction of copolymers in dilute aqueous solutions with lanthanide ions was studied. An increase in the luminescence of Eu<sup>3+</sup> by a factor of 25 in the polymer complex compared to the low-molecular-weight analog was found during the formation of heteroligand complexes with both tenoyltri-fluoroacetone and heterometallic (bimetallic) complexes of Eu<sup>3+</sup> and Gd<sup>3+</sup>.

*Keywords:* lanthanides, luminescence, copolymers, 2-methacryloyloxyethyleniminodiacetic acid, *N*-vinylpyrrolidone, complexation