

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЕВРОПИЯ

© Т. Н. Некрасова¹, Н. А. Нестерова¹, И. И. Гаврилова¹, **В. Д. Паутов**, Е. Ф. Панарин^{1,2}

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр., д. 31

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
E-mail: polar@imc.macro.ru

Поступила в Редакцию 12 декабря 2018 г.

После доработки 4 июля 2019 г.

Принята к публикации 4 июля 2019 г.

Синтезированы водорастворимые полимерные комплексоны — сополимеры N-винилпирролидона с N-аллил-L-аминосалициловой кислотой с низким содержанием хелатных звеньев. Исследовано формирование на их основе гетеролигандных комплексов с Eu^{3+} . Установлено, что комплексообразование Eu^{3+} с полимерным комплексоном и низкомолекулярным органическим солигандом теноилтрифтороацетоном (ТТА) обеспечивает эффективный перенос энергии с молекулярных орбиталей полимерного лиганда на Eu^{3+} , что позволяет увеличить интенсивность люминесценции Eu^{3+} в водных растворах более чем на 1–1.5 порядка. Максимальная интенсивность люминесценции Eu^{3+} в гетеролигандном комплексе наблюдается при соотношении $[\text{Eu}^{3+}]:[\text{COO}^-] \sim 1$ и $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{TТА}] = 1.2\text{--}1.5$. В присутствии солей одновалентных металлов интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} практически не изменяется вплоть до концентрации $0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Добавление солей Ca^{2+} или Mg^{2+} приводит к резкому падению интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в растворе.

Ключевые слова: люминесцирующие полимерные комплексы европия; соли; стабильность комплексов

DOI: 10.1134/S0044461819100025

В последние десятилетия интенсивно ведутся работы по получению и исследованию полимерных комплексов лантанидов, а также композитов, содержащих ионы лантанидов [1–4], в которых сочетаются уникальные фотофизические свойства лантанидов и полимера (пленкообразование, пролонгирование при использовании в медицине, стабильность).

Среди различных способов получения полимерных материалов, содержащих лантанидные комплексы, большое внимание уделяется синтезу полимеров с хелатными звеньями с последующим их взаимодействием с ионом Ln^{3+} как в водных, так и органи-

ческих растворителях в зависимости от решаемой задачи. При использовании ионов лантанидов, например, Eu^{3+} как индикаторов в биологии и медицинской диагностике всегда нужно иметь в виду, что каждое приложение предъявляет особые требования к структуре лиганда [5]. В качестве макромолекулярных лигандов, образующих карбоксилатные комплексы с ионами лантанидов, часто используют (со)полимеры карбоновых кислот (акриловой, метакриловой, реже салициловой, аминобензойной, малеиновой) с нейтральными сомономерами, такими как метилметакрилат, стирол [1, 6–8].

Установление взаимосвязи между строением, конформационными характеристиками полимерных лигандов и люминесцентными свойствами их комплексов с ионами лантанидов в воде и в растворах, моделирующих биологические жидкости; изучение условий формирования полимерных комплексов ионов лантанидов, влияния включения в полимерную цепь хелатирующего фрагмента (лиганда), с одной стороны, и иона лантанида, с другой — на конформационные характеристики макромолекулярных металлокомплексов (ММК) представляет как фундаментальный, так и практический интерес [9].

Цель данной работы — синтез новых водорастворимых полимерных комплексонов с малым содержанием хелатных групп, в которых звенья, несущие *N*-аллил-*n*-аминосалициловую кислоту (АСК), для исключения эффекта соседа отделены друг от друга блоками, состоящими из звеньев *N*-винилпирролидона (ВП); исследование в водных растворах условий формирования и фотолюминесценции их комплексов с ионами европия и низкомолекулярным солигандом — теноилтрифторацетоном (ТТА); оценка стабильности комплексов в присутствии неорганических солей. Eu^{3+} люминесцирует в красной области ($\lambda_{\text{макс}} = 613$ нм), благодаря чему его комплексы находят применение в качестве сенсоров в биологии и медицине для визуализации и диагностики опухолей в биологических тканях [5].

Экспериментальная часть

Исходный сополимер ВП с диэтилацеталем акролеина (ДААК) был синтезирован по ранее разработанному методу [10] и содержал 22 мол% звеньев диэтилацетала акролеина, имел молекулярную массу $30 \cdot 10^3$. Состав сополимера определяли по элементному анализу на азот и дополнительно гидроксил-аминным методом. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в вискозиметре Уббелодде при 25°C в 0.1 М растворе ацетата натрия. Молекулярную массу рассчитывали, используя зависимость $[\eta] = 8.86 \cdot 10^{-5} M_{0.74}$ [11].

В работе использовали: 4-аминосалициловую кислоту, 99% (фирмы Acros Organics, Бельгия), $T_{\text{пл}} = 122^\circ\text{C}$; борогидрид натрия, 95% (фирмы Вектон, Россия), $T_{\text{пл}} = 505^\circ\text{C}$.

В исходном сополимере проводили удаление защитных групп 0.1 М раствором соляной кислоты при 50°C в течение 3 ч. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры, добавляли рассчитанное количество *n*-аминосалициловой кислоты (ПАСК) при перемешивании на магнитной мешалке, выдер-

живали 15 мин. Для формирования азометиновых связей между альдегидными группами сополимера и ПАСК pH реакционной среды доводили 1 М гидроксидом натрия до 11.0. Указанное значение pH поддерживали в течение 3 ч. Окончание реакции контролировали по отсутствию снижения pH от исходного в течение 30 мин. Для гидрирования образовавшегося основания Шиффа в реакционную среду вносили рассчитанное количество борогидрида натрия и выдерживали при перемешивании в течение 16 ч. Модифицированный сополимер выделяли колоночной хроматографией в режиме гель-фильтрации. Использовали колонку, упакованную сефадексом G-25 до объема 140 мл, элюент — вода, скорость потока элюента 3 мл·мин⁻¹. В хроматографических фракциях контролировали ковалентно связанную с полимерной цепью ПАСК по наличию полосы поглощения при 310 нм в УФ-спектре, несвязанная ПАСК поглощает при 299 нм. Обобщенная фракция модифицированного сополимера выходит первым пиком, ее выделяли методом лиофильной сушки. Содержание звеньев *N*-аллил-*n*-аминосалициловой кислоты в конечном сополимере определяли методами кондуктометрии и потенциометрии. Результаты обоих методов практически совпадают, содержание звеньев АСК составляет 4.2 мол%.

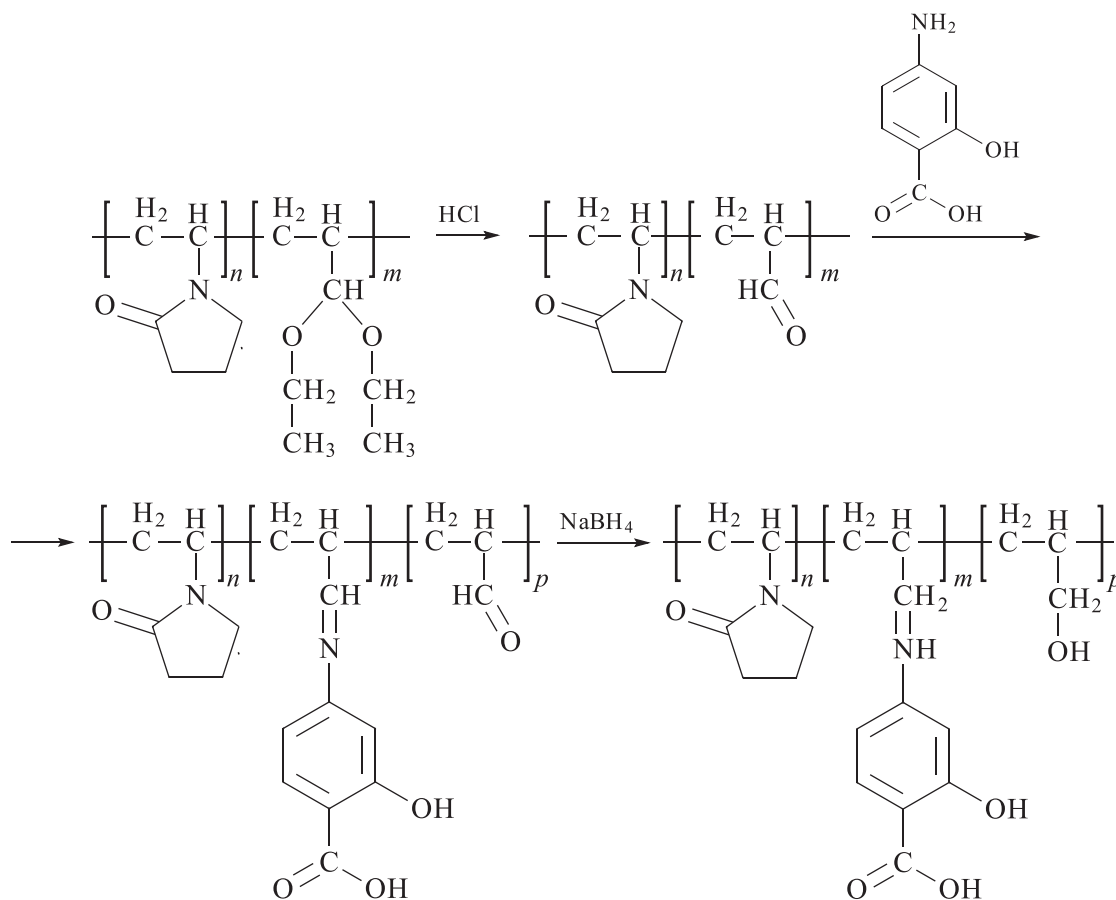
Спектры поглощения растворов сополимеров регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1280 (Япония) и СФ-256 УВИ (ООО ЛОМО Фототоника, Россия). Спектры возбуждения и люминесценции растворов записывали на спектрофлуориметре LS-100 (фирма РТИ, Канада).

Обсуждение результатов

Исходный водорастворимый сополимер ВП с акролеином был синтезирован путем радикальной сополимеризации ВП с диэтилацеталем акролеина с последующим удалением защитных групп по ранее разработанному авторами методу [10] взаимодействием с ПАСК и гидрированием образовавшегося основания Шиффа борогидридом натрия, что приводило к получению конечного тройного сополимера *N*-винилпирролидона с *N*-аллил-*n*-аминосалициловой кислотой и аллиловым спиртом (см. схему).

В спектрах поглощения раствора сополимера с полностью ионизованными группами (pH 8.5) наблюдается смещение полос в коротковолновую область по сравнению со спектрами раствора сополимера с неионизованными звеньями АСК (pH 3). При этом полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 317$ нм расщепляется на две с $\lambda_{\text{макс}} = 282$ и 310 нм. На рис. 1 приведены спектры

Схема синтеза П(ВП-АСК)



возбуждения и люминесценции водных растворов исследуемого сополимера при разных pH. При возбуждении в полосе поглощения водные растворы сополимеров люминесцируют в области 350–500 нм. Как и в спектрах поглощения, при понижении pH до 3 положение максимума смещается в длинноволновую

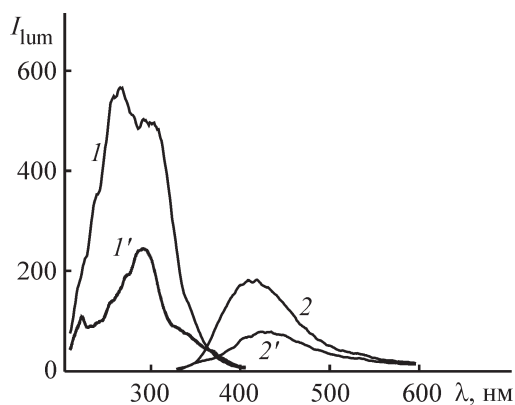


Рис. 1. Спектры возбуждения (I, I') П(ВП-АСК) и люминесценции ($2, 2'$) водных растворов сополимера П(ВП-АСК), pH 8.5 ($I, 2$) и 3 ($I', 2'$).

область на 5 нм, при этом интенсивность люминесценции уменьшается почти в 2.5 раза.

Образование комплексов между карбоксильными группами и ионами лантанидов происходит при нейтральных и слабощелочных pH. Исследование взаимодействия сополимера с ионами Eu³⁺ проводили при pH ~ 8.5 (при полной ионизации карбоксильных групп добавлением рассчитанного количества 0.01 М NaOH). При добавлении к водному раствору сополимера раствора Eu(NO₃)₃ спектры поглощения в области 250–550 нм не изменяются. Одновременно в спектрах люминесценции раствора интенсивность полосы люминесценции АСК падает в 3 раза, но люминесценция европия не наблюдается. Полученный результат свидетельствует о том, что поглощенная АСК энергия электронного возбуждения (ЭЭВ) передается иону европия, но переданная энергия расходуется на внутрисистемные безызлучательные процессы [12]. Для уменьшения вкладов безызлучательных процессов и усиления люминесценции (антенного эффекта) полимерных комплексов Eu³⁺ используются те же подходы, что и для низкомолекулярных координационных соединений Eu³⁺, т. е. формирование

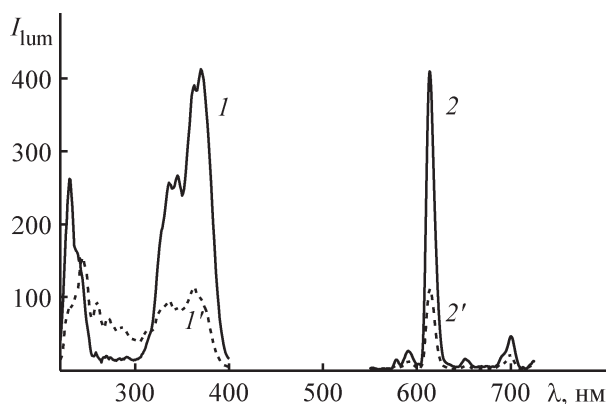


Рис. 2. Спектры возбуждения (*I, I'*) и фотолюминесценции (*2, 2'*) комплекса $[Eu^{3+}]:[COO^-] = 1$ в воде при $c_{TTA} = 0.9 \cdot 10^{-6}$ (*I', 2'*) и $3.5 \cdot 10^{-6}$ (*I, 2*).

гетеролигандных комплексов добавлением органического лиганда, способного переносить энергию, поглощенную хромофорами, на ион лантанида. В качестве солигандов для получения люминесцирующих комплексов Eu^{3+} часто используют теноилтрифтороацетон (ТТА) или фенантролин.

На рис. 2 приведены спектры возбуждения и фотолюминесценции водных растворов $[П(ВП-АСК) + Eu^{3+}]$ при разном соотношении $[ТТА]:[Eu^{3+}]$. Изменение соотношения интенсивностей полос в спектрах возбуждения Eu^{3+} в растворе сополимера, содержащем ТТА, и изменение люминесценции сверхчувствительного электродипольного (615 нм) и магнитно-дипольного переходов (591 нм) от 9.2 (0.1)

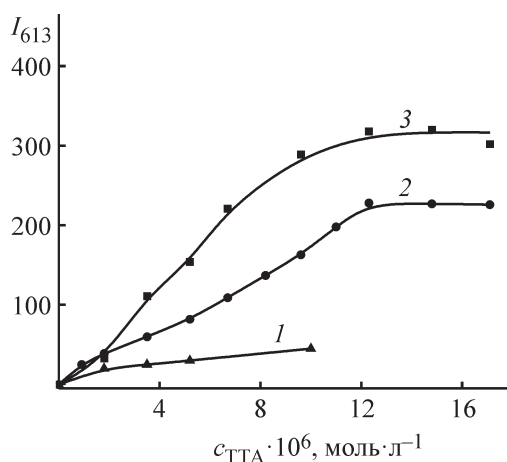


Рис. 3. Зависимость I_{613} свободных ионов Eu^{3+} (*1*) и в комплексе с П(ВП-АСК) (*2, 3*) от концентрации ТТА при значениях $[Eu^{3+}]:[COO^-] = 0.3$ (*2*) и 1 (*3*).

Значения I_{613} на кривой 3 следует умножить на 2.8.

до 16.6 (0.06) по мере увеличения концентрации ТТА свидетельствуют о перестройке лигандов во внутренней сфере комплекса.

На рис. 3 приведены зависимости I_{613} свободных ионов Eu^{3+} в воде (*1*) и ионов Eu^{3+} в комплексе с П(ВП-АСК) (*2*) в растворе при добавлении ТТА при $[Eu^{3+}]:[COO^-] = 0.3$ и 1 .

Из рис. 3 видно, что включение ионов Eu^{3+} в полимерный комплекс приводит к повышению интенсивности его люминесценции более чем на порядок. Полимерный эффект, наблюдаемый для (со)полимеров с высоким содержанием координирующих групп [1], в данном случае проявляется и в сополимерах с их низким содержанием. Связывание поливалентных ионов карбоксилсодержащими (со)полимерами при нейтральных и слабощелочных рН происходит, как правило, одновременно за счет донорно-акцепторных и ионных взаимодействий и сопровождается компактизацией макромолекулярного клубка [13, 14] в результате формирования связей не только между соседними, но и удаленными вдоль цепи COO^- -группами. Свободные ионы редкоземельных элементов координируют, как правило, 8–9 молекул воды. Следствием образования ионных связей между COO^- -группами и ионом Eu^{3+} является уменьшение числа координационно связанных молекул воды до 3.9 [10]. Компактизация макромолекулярного клубка приводит также к повышению заторможенности внутримолекулярных движений в цепи макромолекулы [13]. Введение нейтрального лиганда в комплекс обеспечивает дополнительную ступень передачи ЭЭВ с триплетных уровней лигандов (ароматического карбоксилат-иона и ТТА) на резонансный уровень иона европия. Совокупность этих факторов способствует многократному увеличению интенсивности люминесценции полимерного комплекса по сравнению с низкомолекулярным. Кроме того, полимерный эффект обусловлен тем фактом, что в (со)полимерах COO^- -группы находятся в менее полярном окружении по сравнению с низкомолекулярными лигандами, что обеспечивает более высокие константы связывания поливалентных ионов по сравнению с низкомолекулярными моделями [15].

Как отмечалось выше, в (со)полимерах с высоким содержанием COO^- -групп высока вероятность формирования координационно несовершенных комплексов, т. е. образование комплекса, в котором один ион Eu^{3+} будет координировать три COO^- -группы, затруднен в силу стерических ограничений. В случае, когда одна COO^- -группа приходится на 20–25 нейтральных мономерных звеньев, т. е. среднее расстояние между ними составляет $\sim 60 \text{ \AA}$, предпочти-

тельными являются структуры, в которых на один ионов Eu^{3+} приходится одна или две COO^- -группы. При исследовании зависимости I_{613} от соотношения $[\text{Eu}^{3+}]:[\text{COO}^-]$ в комплексе с ТТА было обнаружено, что рост I_{613} происходит в интервале отношений $[\text{Eu}^{3+}]:[\text{COO}^-] = 0.6-1$, т. е. оптимальным является связывание одной COO^- -группой 1–2 ионов Eu^{3+} .

На рис. 3 приведены зависимости I_{613} ионов европия в растворе комплекса $[\text{Eu}^{3+}]:[\text{COO}^-]$ от концентрации ТТА при отношении $[\text{Eu}]:[\text{COO}^-] = 0.3$ и 1 (кривые 2 и 3 соответственно). Концентрация, при которой интенсивность люминесценции перестает возрастать, соответствует насыщению всех мест связывания. При отношении $[\text{Eu}]:[\text{COO}^-] = 0.3$ или 1 это соответствует составу $[\text{ТТА}]/[\text{Eu}^{3+}] = 1.2$.

Использование гетеролигандных комплексов европия в качестве люминесцирующих зондов в медицине и биологии с целью визуализации биоткани требует исследования их люминесцентных свойств и устойчивости в условиях, приближающихся к физиологическим, по крайней мере в присутствии ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} (рис. 4). При добавлении NaCl отношение I_{613}/I_{0613} остается практически постоянным до $c_{\text{NaCl}} \sim 0.4$ моль·л⁻¹, а затем резко возрастает примерно в 1.5 раза; при добавлении CaCl_2 величина I_{613}/I_{0613} не изменяется лишь до $c_{\text{CaCl}_2} \leq 0.04$ моль·л⁻¹, а при $c_{\text{CaCl}_2} \sim 0.8$ моль·л⁻¹ падает до нуля. Замена CaCl_2 на MgSO_4 вызывает полное тушение люминесценции при $c_{\text{MgSO}_4} = 0.1$ моль·л⁻¹. Уменьшение I_{613} при добавлении ионов Ca^{2+} или Mg^{2+} обусловлено, по-видимому, вытеснением ионов европия из комплекса с сополимером и ТТА. Это предположение следует из анализа спектров люминесценции растворов сополимера. При добавлении CaCl_2 или MgSO_4

интенсивность полосы люминесценции сополимера возрастает, а люминесценция ионов европия I_{613} падает, что свидетельствует об уменьшении эффективности передачи ЭЭВ на ион европия в результате замены связи $\text{Eu}^{3+}-\text{COO}^-$ на $\text{Ca}^{2+}-\text{COO}^-$.

Замена аниона Cl^- на SO_4^{2-} при одновалентном катионе приводит к тушению люминесценции. При концентрации Na_2SO_4 0.66 моль·л⁻¹ полимер выпадает из раствора. Na_2SO_4 в отличие от NaCl является более «жестким» осадителем, кроме того, замена в комплексе с европием Cl^- аниона на SO_4^{2-} приводит к образованию менее растворимого комплекса.

Выводы

1. На основе *n*-аминосалициловой кислоты и сополимера *N*-винилпирролидона с акролеином синтезированы новые водорастворимые полимерные лиганды для связывания ионов европия. Показано, что формирование гетеролигандных комплексов Eu^{3+} с синтезированными сополимерами и низкомолекулярным лигандом теноилтрифторацетоном (ТТА) позволяет увеличить интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} в водных растворах более чем на порядок по сравнению с индивидуальным комплексом.

2. Максимальная интенсивность люминесценции Eu^{3+} в гетеролигандном комплексе наблюдается при отношении $[\text{Eu}^{3+}]:[\text{COO}^-] = \sim 1$ и $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{ТТА}] = = 1.2-1.5$. Однозарядные ионы неорганических солей практически не влияют на I_{613} водных растворов комплексов $[\text{Eu}^{3+}]:[\text{COO}^-]:[\text{ТТА}]$. Добавление двухвалентных катионов Mg^{2+} или Ca^{2+} приводит к резкому падению I_{613} , обусловленному вытеснением ионов Eu^{3+} из комплекса.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-13-00324.

Конфликт интересов

Панарин Е. Ф. заявляет, что он является заместителем главного редактора «Журнала прикладной химии», у остальных соавторов конфликт интересов, требующий раскрытия в данной статье, отсутствует.

Информация об авторах

Панарин Евгений Федорович, проф., член-корр. РАН, д.х.н., научный руководитель ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7005-5838>

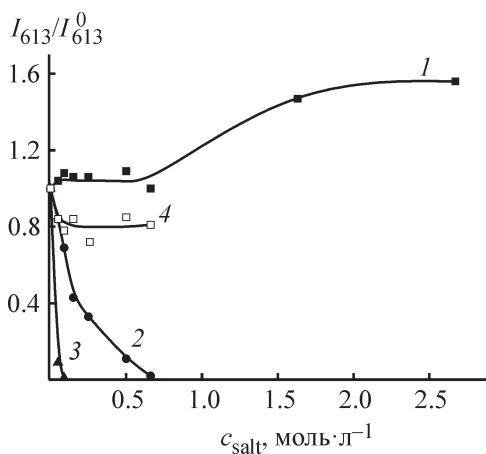


Рис. 4. Зависимость I_{613}/I_{0613} комплекса $[\text{Eu}^{3+}]:[\text{COO}^-]:[\text{ТТА}] = 1:1.4:1.8$ в воде от концентрации добавленной соли NaCl (1), CaCl_2 (2), MgSO_4 (3), Na_2SO_4 (4).

Некрасова Татьяна Николаевна, к.х.н., старший научный сотрудник ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8395-4843>

Гаврилова Ирина Иосифовна, научный сотрудник ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1900-125X>

Нестерова Наталья Александровна, младший научный сотрудник ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5459-3513>

Паутов Владимир Дмитриевич (1947–2019), д.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1861-5866>

Список литературы

- [1] Карасев В. Е., Петроченкова Н. В. Лантанид-содержащие полимеры. Владивосток: Дальнаука, 2005. С. 62–89.
- [2] 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>
- [3] Bünzli J.-C. G. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers // *Rev. J. Coord. Chem.* 2014. V. 67. N 23–24. P. 3706–3733. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.957201>
- [4] Каткова М. А., Витухновский А. Г., Бочкарев М. Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 12. С. 1193–1215 [Katkova M. A., Vitukhnovskii A. G., Bochkarev M. N. Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes // *Russ. Chem. Rev.* 2005. V. 74. N 12. P. 1089–1109. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n12ABEH002481>].
- [5] Bünzli J.-C. G. Lanthanide light for biology and medical diagnosis // *J. Lumin.* 2016. V. 170. P. 866–878. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.033>
- [6] Qi X., Wang Z., Ma S., Wu L., Yang S., Xu J. Complexation behavior of poly(acrylic acid) and lanthanide ions // *Polymer.* 2014. V. 55. P. 1183–1189. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.01.051>
- [7] Du C., Ma L., Xu Y., Zha Y.O., Jiang C. Synthesis and photophysical characterization of terbium-polymer complexes containing salicylate ligand // *Eur. Polym. J.* 1998. V. 34. N 1. P. 23–29. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(97\)00080-3](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00080-3)
- [8] Gao B., Zhang W., Zhang Z., Lei Q. Preparation of polymer–rare earth complex using salicylic acid-containing polystyrene and its fluorescence emission property // *J. Lumin.* 2012. V. 132. N 8. P. 2005–2011. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.01.055>
- [9] Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е. Макромолекулярные металлохелаты. М.: Химия, 1991. С. 33–70.
- [10] Панарин Е. Ф., Гаврилова И. И., Нестеров В. В. Синтез и свойства сополимеров винилпирролидона с диэтилацеталем акролеина // *Высокомолекуляр. соединения.* 1978. Т. 20Б. № 1. С. 66–69.
- [11] Павлов Г.М., Панарин Е.Ф., Корнеева Е.Ф., Курочкин К. В., Байков В. Е., Ушакова В. Н. Гидродинамические свойства молекул поливинилпирролидона по данным седиментационно-диффузионного анализа и вискозиметрии // *Высокомолекуляр. соединения.* 1990. Т. 32А. № 6. С. 1190–1196.
- [12] Уточникова В. В., Кузьмина Н. П. Фотолюминесценция ароматических карбоксилатов лантанидов // *Координац. химия.* 2016. Т. 42. № 10. С. 640–656. DOI: 10.78868/S0132344X16090073 [Utochnikova V. V., Kuzmina N. P. Photoluminescence of lanthanide aromatic carboxylates // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. V. 42. N 10. P. 679–694. <https://doi.org/10.1134/S1070328416090074>].
- [13] Ануфриева Е. В., Громова Р. А., Кондратьева Е. В., Паутов В. Д., Шевелева Т. В. Взаимодействие ионов редкоземельных элементов с макромолекулами карбоновых поликислот // *Высокомолекуляр. соединения.* 1976. Т. 18Б. № 12. С. 915–918.
- [14] Okamoto S., Vyprachticky D., Furuya H., Abe A., Okamoto Y. Ion Binding Properties of Polycarboxylates Using Terbium(III) as a Fluorescent Probe: Viscosities and Coordinated Water Molecules in Polycarboxylate–Terbium(III) Complexes in Aqueous Solutions // *Macromolecules.* 1996. V. 29. P. 3511–3514. <https://doi.org/10.1021/ma9602511>
- [15] Паутов В. Д., Ананьева Т. Д., Некрасова Т. Н. // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 3. С. 402–408 [Pautov V. D., Anan'eva T. D., Nekrasova T. N. Люминесцентный метод исследования формирования и устойчивости макромолекулярных металлокомплексов переходных металлов с карбоксилсодержащими полимерами в органических растворителях // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 3. P. 440–446. <https://doi.org/10.1134/S1070427218030163>].