

УДК 535.373.2

# ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕЖДУ ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ И ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГИИ

*В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Т. А. Шахвердов*

Обзор работ по безызлучательному переносу энергии между органическими молекулами и ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) в растворах и по использованию этого явления для изучения координационно-химических процессов ионов РЗЭ.

Библиография — 98 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1753
II. Индуктивно-резонансный перенос энергии между органическими молекулами и ионами редкоземельных элементов в растворах . . . . .	1754
III. Обменно-резонансный перенос энергии . . . . .	1767

## I. ВВЕДЕНИЕ

Ранее<sup>1</sup> мы рассмотрели безызлучательный перенос энергии между органическими молекулами и ионами переходных металлов (ПМ) и его применение для изучения механизма фотохимических реакций координационных соединений. Описанию экспериментального материала в статье предшествовало краткое изложение современных представлений о механизме и кинетике процессов безызлучательного переноса энергии\*.

Данный обзор посвящен исследованиям переноса энергии между органическими молекулами и ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) в растворах. Между механизмами переноса энергии с участием ионов ПМ и ионов РЗЭ ( $\text{Ln}^{3+}$ ) имеется много общего. Есть, однако, и различия. Одно из них обусловлено тем, что наиболее изученные с точки зрения переноса энергии и фотохимии координационные соединения  $\text{Cr}(\text{III})$  и  $\text{Co}(\text{III})$  обмениваются лигандами с окружением очень медленно<sup>2</sup>. В случае ионов РЗЭ обмен с растворителем осуществляется достаточно быстро, так что в процессах люминесценции и переноса энергии от ионов РЗЭ и на них мы наблюдаем картину, усредненную за время жизни их возбужденного состояния. Другим отличием является относительно малая чувствительность положения и интенсивности полос в спектрах поглощения и люминесценции ионов РЗЭ к изменению окружения по сравнению с ионами ПМ. Последнее обстоятельство облегчает изучение механизмов переноса энергии с участием ионов РЗЭ. По этой и ряду других причин механизм переноса энергии с участием ионов РЗЭ в настоящее время выяснен лучше, чем механизм тех же процессов с ионами ПМ.

\* Там же<sup>1</sup> даны основные определения и обозначения величин, используемых в настоящем обзоре.

Все это дало возможность использовать явление переноса энергии для изучения процессов комплексообразования ионов РЗЭ с органическими молекулами в основном и возбужденном состояниях. Применение этих методов уже позволило обнаружить ряд новых явлений, например, образование ранее не известного типа ионных пар между ионами РЗЭ и анионными красителями, стабильных комплексов между ароматическими кетонами и ионами РЗЭ, позволило оценить скорости внедрения кетона в сольватную оболочку возбужденного иона РЗЭ и др. Ниже будут рассмотрены перспективы, которые открывает применение метода переноса энергии в изучении координационно-химических процессов. По-видимому, эти методы, благодаря их простоте и открываемым возможностям, найдут широкое применение в работах химиков.

## II. ИНДУКТИВНО-РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ И ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТВОРАХ

### 1. Перенос энергии и электрона от органических молекул в флуоресцентном состоянии к ионам РЗЭ

Длительное время было распространено мнение<sup>3-5</sup> об отсутствии тушения флуоресценции органических соединений ионами РЗЭ. Оно основано на нескольких опытах, давших отрицательные результаты. Так,

ТАБЛИЦА 1

Тушение флуоресценции органических соединений ионами РЗЭ в ацетоне  
(293 К, на воздухе)<sup>10</sup>

Донор	Акцептор	$10^{-9} \cdot k_T^*$ , л. моль <sup>-1</sup> · сек <sup>-1</sup>	$10^{18} \cdot \int \Pi^{**}$	$10^{-26} \cdot k_T / \int \Pi$
Акридиновый желтый	Nd <sup>3+</sup>	11	7,4	14,9
	Er <sup>3+</sup>	4,2	5,3	7,9
	Pr <sup>3+</sup>	1,8	1,8	10,0
	Sm <sup>3+</sup>	<0,1	0,9	—
	Eu <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup>	<0,1	0,0	—
Перилен	Eu <sup>3+</sup>	6,4	0,02	3200
	Ho <sup>3+</sup>	4,3	9,6	4,5
	Pr <sup>3+</sup>	2,2	6,6	3,3
	Nd <sup>3+</sup>	1,7	1,6	10,6
	Ce <sup>3+</sup>	0,1	0,0	—
Антрацен	Eu <sup>3+</sup>	7,7	0,52	148
	Er <sup>3+</sup>	1,5	1,6	9,4
	Pr <sup>3+</sup>	1,0	1,1	9,1
	Dy <sup>3+</sup>	0,5	0,6	8,3
	Sm <sup>3+</sup>	0,4	0,6	6,7
	Nd <sup>3+</sup>	~0,1	0,3	—
	Ce <sup>3+</sup>	<0,1	0,0	—

\*  $k_T$  — константа скорости тушения флуоресценции органических соединений ионами РЗЭ.

\*\*  $\int \Pi = \int_0^\infty I_D^N(v) \varepsilon_A(v) v^{-4} dv$  — интеграл перекрытия спектров;  $I_D^N(v)$  — нормированное на единичную площадь распределение квантовой спектральной плотности в спектре флуоресценции донора энергии;  $\varepsilon_A(v)$  — молярный десятичный коэффициент поглощения акцептора энергии. В работе<sup>10</sup> в качестве «интеграла перекрытия» были приведены значения  $\ln 10 \int \Pi$ .

Роллефсон и Стугтон в 1941 г.<sup>6</sup> не нашли заметного тушения флуоресценции сульфата хинина, флуоресцеина (катиона), антраценсульфокислоты и акридонсульфокислоты ионами  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  в воде. Позднее Вейсс<sup>7-8</sup>, Линшитц и Пеккаринен<sup>9</sup> также не смогли найти такого тушения в случае нескольких органических соединений.

Ермолаев и Шахвердов<sup>10</sup> обнаружили, что флуоресценция ряда красителей и ароматических углеводородов в растворах сильно тушится ионами РЗЭ, если спектры их флуоресценции перекрываются с наиболее интенсивными полосами поглощения этих ионов. Узость полос поглощения ионов РЗЭ позволяла избежать фильтрового и реабсорбционного эффектов тушения флуоресценции. Зависимость величины тушения флуоресценции  $q_0/q$  от концентрации ионов РЗЭ оказалась линейной, так же как и уменьшения времени жизни флуоресценции ( $\tau_{\text{фл}}$ ). Пропорциональность константы скорости тушения интегралу перекрытия спектров ( $f_{\pi}$ ) указывает на то, что основным механизмом тушения является индуктивно-резонансный диполь-дипольный ( $dd$ ) перенос энергии (табл. 1), осуществляющийся по реакции (1)\*. Схема уровней для указанного вида переноса

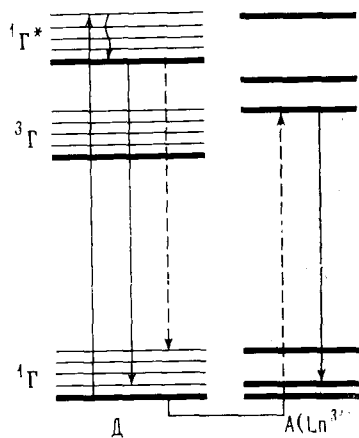
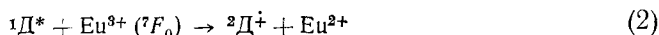


Рис. 1. Схема электронных уровней при переносе энергии от органических молекул в флуоресцентном состоянии ( $1\Gamma^*$ ) к ионам РЗЭ



представлена на рис. 1. Предположение о переносе энергии в таких системах было подтверждено наблюдением сенсibilизированной органическими соединениями (рубром, триафлавином, акридиновым оранжевым, акридиновым желтым и др.) люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3 + \text{SnCl}_4$  (8 : 1). Опыты по импульсному фотовозбуждению изученных систем также показали, что указанное тушение флуоресценции органических соединений не связано с индуцированным переходом их в триплетное состояние в присутствии парамагнитных тяжелых ионов металлов<sup>10</sup>.

Причиной тушения флуоресценции ионом  $\text{Eu}^{3+}$ , для которого отношение  $k_T/f_{\pi}$  аномально велико (см. табл. 1), является обратимый фотоперенос электрона по схеме (2)



как было показано Шахвердовым в работе<sup>11</sup>. Ион  $\text{Eu}^{3+}$  обладает наивысшим сродством к электрону среди всех трехвалентных ионов РЗЭ<sup>12</sup>, и легко может восстанавливаться до  $\text{Eu}^{2+}$ . При этом  $k_T$  зависит, в основном, от потенциала ионизации органических молекул в возбужденном синглетном состоянии  $I_p - E_{\text{возб}}$  (табл. 2). При импульсном фотовозбуждении ароматических углеводородов в различных растворителях (ацетон, метанол и др.) в присутствии  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдалось короткоживущее поглощение их катион-радикалов ( ${}^2D^+$ ), затухающее по кинетическому

\* Здесь и в дальнейшем Д, А,  $\text{Ln}^{3+}$  и  $D^*$ ,  $A^*$ ,  $(\text{Ln}^{3+})^*$  обозначают молекулу донора энергии, акцептора энергии или иона РЗЭ в основном и нижнем возбужденном состоянии.

ТАБЛИЦА 2

Тушение флуоресценции органических соединений  $\text{Eu}^{3+}$  (ацетон, 293 К, на воздухе)<sup>11</sup>

Доноры электрона	$I_p - E_{\text{возб}}, \text{эВ}$	$k_T, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	Доноры электрона	$I_p - E_{\text{возб}}, \text{эВ}$	$k_T, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
Антрацен	4,05	$7,7 \cdot 10^9$	Фенантрен	4,51	$\sim 7,0 \cdot 10^8$
Перилен	4,18	$6,4 \cdot 10^9$	Родамин 6Ж	4,94	$7,5 \cdot 10^7$
Пирен	4,21	$\sim 2,4 \cdot 10^9$	Триптафлавин	5,03	$\sim 10^7$
1,2-Бензантрацен	4,23	$\sim 1,6 \cdot 10^9$	Пиронин G	5,31	
Тетрацен	4,37	$\sim 1,8 \cdot 10^9$	Феносафранин	5,54	

уравнению второго порядка<sup>11</sup>. Температурные зависимости тушения флуоресценции органических соединений ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  также указывают на различие в механизмах тушения этими ионами.

Айзингер и Ламола<sup>13, 14</sup> также нашли, что флуоресценция ряда биологически важных соединений (например, триптофана) тушится ионом  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ . Они приписали его переносу энергии, осуществляющемуся за счет столкновений молекул, так как величина  $k_T = 5 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  для триптофана оказалась близкой к константе скорости реакции, определяемой диффузией ( $k_d \sim 7 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ). На этом основании они предложили<sup>15</sup> использовать  $\text{Eu}^{3+}$  для определения времен

ТАБЛИЦА 3

Тушение флуоресценции органических соединений  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ацетоне (293 К, на воздухе;  $k_d = 2,1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ )<sup>17</sup>

Донор	$10^9 \cdot \tau_0^{\text{фл}}, \text{сек}$	$10^{-10} \cdot k_T, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$10^{17} \cdot \int \Pi$	$q_0^{\text{фл}}$	$R_0^{\text{теор}}, \text{А}$	$10^{-10} \cdot k_{\Pi}^{\text{теор}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_T/k_{\Pi}^{\text{теор}}$
Магдаловый красный	4,8	1,6	4,25	0,77	13,3	0,42	3,8
Хинолиновый красный	6,4	1,6	4,05	0,76	13,2	0,33	4,8
Родулиновый ярко-красный В	2,9	1,6	3,71	0,57	12,4	0,47	3,6
Изохинолиновый красный	6,3	1,4	3,86	0,87	13,4	0,36	3,9
Родулиновый красный	3,0	1,4	3,11	0,63	12,2	0,45	3,1
Феносафранин	3,2	1,4	2,98	0,37	11,1	0,27	5,2
Сафранин Т	3,4	1,1	3,01	0,24	10,4	0,16	6,9
Рубрен	7,4	0,14	2,80	0,71	12,3	0,15	0,9

\* Измерения  $\tau_0$  флуоресценции этих соединений были любезно выполнены Т. В. Веселовой на фазовом флуорометре ГОИ.

\*\* Теоретически рассчитанные константы скорости переноса энергии.

затухания флуоресценции других соединений (нуклеотидов), допуская, что и для них  $k_T = k_d$ . Однако отсутствие сенсibilизованной люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в случае тушения флуоресценции триптофана не дает оснований делать такие выводы. По-видимому, для триптофана тушение флуоресценции ионом  $\text{Eu}^{3+}$  обусловлено обратимым фотопереносом электрона по схеме (2). Недавние опыты Рисси и Киличовски<sup>16</sup> по тушению флуоресценции производных индола ионами РЗЭ подтверждают эту точку зрения. Они нашли, что наибольшее тушащее действие оказывают ионы  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , т. е. имеющие наибольшую склонность к восстановлению до двухвалентного состояния, причем константы скорости тушения ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  заметно ниже константы скорости диффузии растворителя.

Расчет критического радиуса переноса энергии для случаев, приведенных в табл. 1, дает значение  $R_0^{\text{теор}} \leq 10 \text{ \AA}^*$ . Имеет место превышение величины среднеквадратичного диффузионного смещения за время жизни возбужденного состояния ( $\sqrt{\bar{r}^2}$ ), равного  $40 \div 70 \text{ \AA}$ , над  $3R_0^{\text{теор}}$ , что приводит к линейному ходу зависимости  $q_0/q$  от концентрации акцептора  $C_A$ . Для сравнения экспериментальных результатов с теорией диполь-дипольного переноса энергии в жидких растворах было исследовано<sup>17</sup> тушение флуоресценции различных красителей ионами  $\text{Nd}^{3+}$ . В табл. 3 представлены некоторые из изученных систем. Расстояния наибольшего сближения между взаимодействующими молекулами ( $R_{\text{min}}$ ) рассчитывались суммированием их радиусов, полученных из молярных объемов ( $V_M$ ) в допущении сферической симметрии. Значения коэффициентов диффузии также были вычислены из  $V_M$  по известной эмпирической формуле Уилка и Чанга<sup>18</sup>. Для этих значений параметров из теории диполь-дипольного переноса энергии для жидких растворов, разработанной Розманом с сотр.<sup>19</sup>, были получены с помощью ЭВМ  $k_{\text{П}}^{\text{теор}}$ . Следует отметить, что очень близкие значения  $k_{\text{П}}^{\text{теор}}$  получаются также при расчете по теориям Галанина — Франка<sup>20</sup> и Туницкого-Багдасарьяна<sup>21</sup>, соответствующих случаю «полного перемешивания», или «бесконечных» коэффициентов диффузии. Это обстоятельство обусловлено низкой вязкостью ацетона и малыми величинами  $R^{\text{теор}}$ . Как видно из табл. 3, экспериментальные значения  $k_T$  для красителей несколько

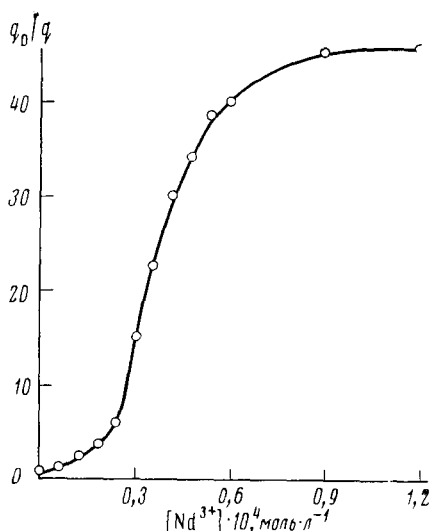


Рис. 2. Зависимость тушения флуоресценции эозина ( $C = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) от концентрации  $\text{Nd}^{3+}$  в диметилсульфоксиде при 293 К в случае образования сольватированных ионных пар

превосходят вычисленные теоретически. Для рубрена  $k_T$  и  $k_{\text{П}}^{\text{теор}}$  практически совпадают. Возможно, что в случае красителей, которые имеют активные группы, на перенос энергии влияют химические электронные донорно-акцепторные взаимодействия. Наличие таких взаимодействий способствует более эффективному проникновению доноров энергии в сольватную оболочку  $\text{Nd}^{3+}$ , т. е. уменьшает  $R_{\text{min}}$ . Флуоресценция других ароматических углеводов (Фенантрена, антрацена, 1,2-бензантрацена, пирена) тушится  $\text{Nd}^{3+}$  значительно слабее ( $k_T < 6 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ ) из-за малости их интеграла перекрытия ( $f_{\text{П}} < 0,06 \cdot 10^{17}$ ) со спектром поглощения этого иона.

В случае неосушенного ацетона, в котором проводились первые исследования тушения флуоресценции ионами РЗЭ, ионы РЗЭ находятся в виде нейтральных комплексов  $\text{Ln}^{3+}(\text{NO}_3^-)_3 \cdot 4(5) \text{H}_2\text{O}$ <sup>22</sup>. В то же время, как было недавно показано Шахвердовым<sup>23</sup>, если перенос энергии осуществляется в воде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде и других высокодонорных растворителях (в которых ионы РЗЭ существуют в виде трехзарядных комплексов с нейтральными молекулами раствори-

\* Приведенные ранее в статье<sup>10</sup> значения  $R_0^{\text{теор}}$  несколько завышены.

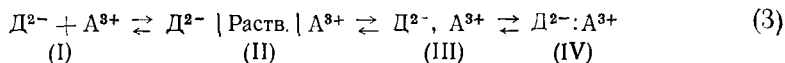
теля, а красители используются также в виде заряженных ионов), то на него существенное влияние оказывают силы электростатического отталкивания или притяжения между донором и акцептором энергии.

## 2. Перенос энергии как индикатор нового типа ионных пар краситель — ион РЗЭ

При изучении влияния растворителя на перенос энергии от анионных красителей (эозин (2—)) к ионам РЗЭ Шахвердов<sup>23</sup> обнаружил, что в такой системе можно наблюдать несколько типов взаимодействий между донором и акцептором энергии. Каждый из этих типов отчетливо проявляется в характерной зависимости тушения флуоресценции от концентрации ионов РЗЭ и в спектрах поглощения красителей. Измерения позволили выявить три случая: 1) Тушение флуоресценции донора нелинейно зависит от концентрации иона РЗЭ; при этом спектр поглощения красителя остается без изменения. 2) Тушение флуоресценции быстро нарастает при концентрациях ионов РЗЭ, соизмеримых с концентрацией красителя, а затем насыщается и остается постоянным (в пределах  $C_A$  от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  М и выше,  $C_D \sim 10^{-5}$  М) см. рис. 2. Одновременно происходит некоторое усиление поглощения (до 1,2 раза) или небольшой длинноволновый сдвиг ( $< 10$  нм) полосы поглощения. 3) Имеет место полное тушение флуоресценции донора уже малыми концентрациями акцептора порядка  $C_A \approx C_D$ , и наблюдаются значительные изменения в спектре поглощения красителя.

Как выяснилось, определяющую роль для типа взаимодействия между красителем и ионом РЗЭ играют две основные характеристики растворителя: диэлектрическая постоянная ( $\epsilon$ ) и донорное число ( $DN$ ) по Гутману<sup>24</sup>. К первому типу принадлежали растворители с большими  $\epsilon$  или  $DN$ , например, формамид, вода; ко второму — со средними  $\epsilon$  при достаточных  $DN$  (глицерин, этиленгликоль, метиловый и этиловый спирты, пиридин, диметилформамид, диметилсульфоксид). Третий тип растворителей включал неосушенные ацетонитрил и ацетон (малые  $DN$  при средних  $\epsilon$ ).

Так как донор и акцептор энергии имеют противоположные знаки заряда (2— и 3+), то они могут быть свободными (I), образовывать различного типа сольватно-разделенные (II) или контактные (III) ионные пары, а также комплексы с ковалентной связью (IV):



Естественно было связать наблюдаемое поведение системы с указанной выше схемой. Действительно, при больших значениях  $\epsilon$  и  $DN$  ослабляется притяжение между разноименно заряженными ионами, что не способствует их агрегации. В то же время значительное уменьшение этих параметров может приводить к комплексообразованию красителя и иона РЗЭ. Предположили<sup>23</sup>, что постоянное тушение флуоресценции красителей ионами РЗЭ в растворителях второго типа обусловлено переносом энергии от  $^1T^*$ -состояний красителя на акцептор внутри ионных пар. Это предположение подтверждается наблюдением сенсibilизованной эозином люминесценции  $Nd^{3+}$  в диметилформамиде и диметилсульфоксиде- $d_6$  и  $-h_6$ . Корреляция  $k_T$  с  $f_{II}$  для четырех поглощающих в области флуоресценции  $D$  ионов (табл. 4) позволяет заключить, что механизм переноса энергии в предполагаемых ионных парах диполь-дипольный ( $dd$ ). Некоторое превышение  $k_T/f_{II}$  для  $Nd^{3+}$  по сравнению с дру-

гими ионами, возможно, вызвано наличием у него в  $\int_{\Pi}$  вклада переходов  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2; 7/2}$ , которые разрешены как квадрупольные.

Наблюдаемое тушение флуоресценции непоглощающими ионами может быть объяснено процессом фотопереноса электрона внутри ионных пар. Как известно<sup>12, 25</sup>, ионы  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  способны к обратимому фотовосстановлению до двухвалентных состояний, а ионы  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  — к обратимому фотоокислению. Процессы фотопереноса электрона при участии свободных ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  были исследованы Шахвердовым в работе<sup>11</sup>. При добавлении избытка  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  в раствор эозина

ТАБЛИЦА 4

Тушение флуоресценции эозина (2—) в ионных парах с ионами РЗЭ в диметилформамиде (293 К;  $C$  эозина  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>;  $\tau_0^{\text{фл}} = 3,9 \cdot 10^{-9}$  сек,  $q_0^{\text{фл}} = 0,76$ )<sup>23</sup>

Тушитель	$q_0/q$	$k_T$ , сек <sup>-1</sup> *	$10^{18} \int_{\Pi}$	$10^{-28} k_T \int_{\Pi}$	$R$ , Å
$\text{Nd}^{3+}$	49	$1,23 \cdot 10^{10}$	26,4	4,7	6,2
$\text{Ho}^{3+}$	4,0	$7,7 \cdot 10^8$	4,26	1,8	7,3
$\text{Pr}^{3+}$	3,8	$7,2 \cdot 10^8$	3,06	2,3	7,0
$\text{Er}^{3+}$	3,1	$5,4 \cdot 10^8$	1,99	2,7	6,8
$\text{Gd}^{3+}$	1,1	$2,6 \cdot 10^7$	0,00	—	—
$\text{La}^{3+}$	1,0	$< 10^7$	0,00	—	—
$\text{Eu}^{3+}$	9,7	$2,2 \cdot 10^9$	$< 0,01$	$> 2200$	—
$\text{Sm}^{3+}$	2,6	$4,1 \cdot 10^8$	0,00	—	—
$\text{Yb}^{3+}$	1,2	$5,1 \cdot 10^7$	0,00	—	—
$\text{Ce}^{3+}$	2,4	$3,6 \cdot 10^8$	0,00	—	—
$\text{Dy}^{3+}$	2,4	$3,6 \cdot 10^7$	0,00	—	—
$\text{Tb}^{3+}$	1,7	$1,8 \cdot 10^8$	0,00	—	—

\* Константы скорости первого порядка, определенные из данных по изменению интенсивности флуоресценции эозина в присутствии ионов РЗЭ.

на в диметилформамиде, флуоресценция которого потушена с помощью  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ , происходит возгорание флуоресценции эозина, которая может быть восстановлена почти до исходного уровня. Действие  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  можно объяснить вытеснением  $\text{Nd}^{3+}$  как противоиона из ионной пары [эозин (2—) ...  $\text{Nd}^{3+}$ ] и заменой его на  $\text{Gd}^{3+}$ , который практически не тушит флуоресценцию красителя. С помощью спектрофотометрических методов анализа<sup>26</sup> (изомольярных серий и молярных отношений) в диметилсульфоксиде при 293 К был определен состав образующихся ионных ассоциатов, который, действительно, оказался 1 : 1, а также константа их нестойкости, равная  $9,4 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

Принимая  $dd$ -перенос энергии в качестве механизма тушения флуоресценции эозина в ионных парах с  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , по теории Ферстера — Галанина были рассчитаны расстояния, на которых находятся ионы в таких парах<sup>23, 26</sup>. Получили значения от 6,2 до 7,3 Å (см. табл. 4), т. е. приблизительно равные сумме радиусов красителя и сольватированного иона РЗЭ. Аналогичные  $R$  ( $R_{\text{min}}$ ) были получены нами при изучении обратного переноса энергии от  $\text{Tb}^{3+}$  к эозину в  $\text{H}_2\text{O}$ , где ионы не связаны в паре<sup>27</sup>. Таким образом, с помощью изучения переноса энергии становится возможным определить расстояние между компонентами ионной пары, что представляет большой интерес.

Нам не известны полученные другими методами данные относительно возможности существования ионных пар между красителями и иона-

ми РЗЭ\*. Концепция ионных пар в настоящее время широко используется при изучении взаимодействия анион-радикалов и карбанионов органических соединений с ионами щелочных металлов<sup>29</sup>.

Следует отметить, что относительные величины тушения флуоресценции эозина ионами РЗЭ определенные по падению выхода ( $q_0/q$ ) и сокращению  $\tau_{фл}(\tau_0/\tau)$  не равны. Значение  $\tau$  измерялось с помощью фазового флуорометра. Для иона  $\text{Ho}^{3+}$  получили  $q_0/q=4,0$ , а  $\tau_0/\tau=1,7$ . Такое различие может быть обусловлено как одновременным сосуществованием в растворе нескольких типов ионных пар, так и частичной диссоциацией ионных пар на ионы.

В водных растворах образующиеся ионные пары сильно диссоциированы. Тушение флуоресценции эозина ионами РЗЭ в этом случае выражено слабо и проявляется при значительно больших концентрациях, чем в диметилформамиде и диметилсульфоксиде ( $q_0/q \sim 4$ , при  $C_{\text{Nd}^{3+}} = 0,04 \text{ моль/л}$ ), а также не сопровождается уменьшением  $\tau_0^{фл}$ . Значения  $pK$  ионных пар эозина с  $\text{Nd}^{3+}$  (1 : 1) в  $\text{H}_2\text{O}$ , измеренные методом сдвига равновесия, модифицированного применительно к тушению люминесценции, оказались равными 1,64; 1,79; 1,96; 2,13; 2,32 при  $pH$  5,5 и для ионной силы раствора, соответственно: 0,48; 0,24; 0,12; 0,06; 0,03. Экстраполяция к нулевой ионной силе (по Девису<sup>30</sup>) дает  $pK=2,85$ , т. е.  $K=1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Следует отметить, что спектрофотометрические методы в этом случае не дают никакой информации, так как образование ионных пар эозина с  $\text{Nd}^{3+}$  ( $C \leq 0,04 \text{ моль/л}$ ) не сопровождается изменением спектров поглощения. Нейтрализация ионов РЗЭ в водных растворах с эозином при добавлении солей  $\text{NaCOOCH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  и др. приводит к заметному уменьшению эффективности тушения флуоресценции<sup>27</sup>. Анионы указанных солей с большей вероятностью образуют комплексы с  $\text{Ln}^{3+}$ , чем эозин. Порядок ингибирующего действия анионов хорошо коррелирует с константами их устойчивости с ионами РЗЭ.

### 3. Перенос энергии от ионов РЗЭ к красителям в растворах

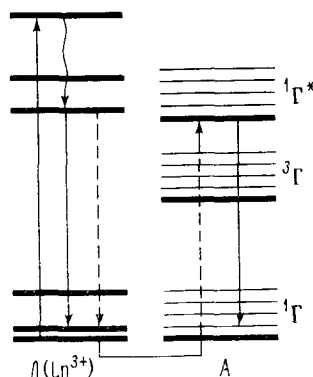
В работах Ермолаева и Шахвердова<sup>31-33</sup> был изучен безызлучательный перенос энергии от возбужденных ионов РЗЭ ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) к красителям в твердых и жидких растворах для случаев, когда спектры люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  перекрывались с интенсивными полосами поглощения красителей. Ионы РЗЭ использовались в виде комплексов с органическими лигандами, а также в виде их азотнокислых солей. Было показано, что добавление красителей (анионных и катионных) в твердые растворы, содержащие  $\text{Eu}^{3+}$ , приводит к уменьшению выхода и сокращению  $\tau$  — времени люминесценции этого иона. Тушение сопровождалось возникновением сенсibilизированной флуоресценции красителей. На основании сравнения значений концентраций акцептора, соответствующих тушению флуоресценции в два раза, и  $\int_{\text{п}}$  спектров было показано<sup>31</sup>, что тушение обусловлено индуктивно-резонансным диполь-дипольным переносом энергии. В соответствии с теорией Ферстера — Галанина, величина относительного сокращения  $\tau$  была меньше, чем величина относительного падения выхода люминесценции. Наряду с этим в случае потухенных твердых растворов наблюдаются отклонения кинетики затухания люминесценции от экспоненциальной зависимости. Рассчи-

\* Наличие иного типа ионных пар между катионными красителями и ионами РЗЭ, взаимодействие в которых осуществляется через анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) красителя, предполагалось в работе<sup>28</sup> при исследовании индуцированного лантанидами сдвига в спектрах ЯМР.



танные зависимости эффективности тушения люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  от концентрации акцепторов и закон затухания люминесценции для диполь-дипольного переноса энергии по <sup>34–36</sup> хорошо совпали с экспериментальными. В табл. 5 приведены несколько значений теоретических критиче-

Рис. 3. Схема электронных уровней при переносе энергии от ионов РЗЭ к органическим красителям с возбуждением синглетных возбужденных уровней последних



ских радиусов переноса энергии по сравнению с  $R_0^{\text{эксп}}$ . Как видно из табл. 5, для первых четырех пар согласие хорошее; худшее согласие для последних трех комбинаций, по нашему мнению, вызывается большей склонностью этих красителей к димеризации в условиях опыта.

ТАБЛИЦА 5

Сравнение рассчитанных ( $R_0^{\text{теор}}$ ) и экспериментальных ( $R_0^{\text{эксп}}$ ) критических радиусов переноса энергии от  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \text{Phen}^*$  к красителям (этанол + эфир (2:1), 77К;  $[\text{Eu}^{3+}] \sim 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  $\tau_0^{\text{люм}} \sim 0,7 \text{ мсек}$ )<sup>31, 32</sup>

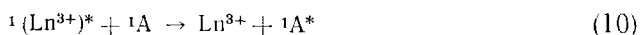
Акцептор	$R_0^{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$R_0^{\text{теор}}, \text{ \AA}$
Анилиновый синий	70	72
Бриллиантовый зеленый	70	72
Циановый синий	71	71
Бирюзовый синий G**	70	70
Виктория синий 4R	56	67
Виктория синий R	57	66
Метиловый фиолетовый	51	57

\* ТТА — теноилтрифторацетонат, Phen — 1,10-фенантролин.

\*\* В работах<sup>31–33</sup> указанный краситель (*Türkis blau* G) ошибочно переведен как «турецкий синий G».

\*\*\* Значения  $R_0^{\text{теор}}$  были рассчитаны в допущении  $\overline{\Phi} = V^2/\lambda$ . Согласно<sup>37</sup>, для твердых растворов  $\overline{\Phi} = 0,845 V^2/\lambda$ , однако из-за некоторого завышения величины  $q_0$  мы не стали корректировать значения  $R_0^{\text{теор}}$ .

Таким образом, можно с уверенностью сказать, что в твердых растворах тушение люминесценции ионов РЗЭ красителями обусловлено *dd*-переносом энергии, если между ними не осуществляются химические взаимодействия, приводящие к изменению спектров поглощения:



где  $^1\text{A}$  и  $^1\text{A}^*$  — молекула акцептора энергии (красителя) в основном и возбужденном синглетном состоянии. Схема уровней для такого типа переноса энергии приведена на рис. 3.

Чтобы изучить влияние диффузии на указанный выше перенос энергии, было исследовано тушение люминесценции соединений  $Tb^{3+}$  в жидких растворах<sup>2, 33</sup>. Значения  $f_{\Pi}$  широко варьировались (в пределах трех порядков); использовались также соединения с  $f_{\Pi}=0$ . Было отмечено сокращение  $\tau_0^{люм}$ , однако, в отличие от твердых растворов, затухание люминесценции  $Tb^{3+}$  оставалось экспоненциальным. На основании штерн-фольмеровских зависимостей  $\tau_0^{люм}/\tau^{люм}$  от  $C_A$ , были получены абсолютные константы скоростей тушения ( $k_T$ ). Как оказалось, значения  $k_T/f_{\Pi}$  оставались примерно одинаковыми, что дало основание считать, что и в случае жидких растворов причиной тушения люминесценции ионов РЗЭ является  $dd$ -перенос энергии. При малых  $f_{\Pi}$  и  $f_{\Pi}=0$  в тушение люминесценции вносили вклад обменные взаимодействия, приводящие к возбуждению триплетных состояний органических молекул\*. Однако константы скоростей такого процесса были невелики ( $\leq 3 \cdot 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup>) по сравнению с переносом энергии к синглетным состояниям.

ТАБЛИЦА 6

Тушение люминесценции  $Tb(Sal)_3$  красителями (метанол, 293 К;  $[Tb^{3+}]=2 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $\tau_0^{люм} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  сек<sup>33</sup>)

Акцептор	$10^{-6} \cdot k_T$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	$10^{14} \cdot f_{\Pi}$	$10^{-20} \cdot k_T / f_{\Pi}$	$R_0$ , Å	$R_{min}$ , Å	$10^{-6} \cdot k_{\Pi}^{теор}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	$\frac{k_T}{k_{\Pi}^{теор}}$	$k_{min}^{теор}$ , Å
Фуксин	309	57,6	5,4	60,9	9,7	139	2,2	7,5
Фуксин новый	216	40,6	5,3	57,5	9,9	92,8	2,3	7,5
Сафранин Т	117	19,4	5,9	51,0	9,7	48,2	2,4	7,3
Магдаловый красный	83,4	15,6	5,4	49,0	10,1	33,5	2,5	7,6
Акридиновый оранжевый	12,9	2,20	5,9	35,3	9,5	5,62	2,3	7,3
Корифосфин	10,7	1,34	8,0	32,6	9,4	3,62	2,9	6,6
Хризондин	9,7	1,14	8,5	31,9	9,2	3,37	2,9	6,5

В табл. 6 приведены данные, полученные Шахвердовым и Ермолаевым<sup>33</sup> для случая тушения люминесценции  $Tb(Sal)_3$  рядом красителей\*\*. Измеренные  $k_T$  сравнили с вычисленными по теории  $dd$  переноса энергии при наличии диффузии<sup>19</sup>. Было получено достаточно хорошее совпадение, принимая во внимание некоторую неопределенность параметра  $R_{min}$ . В табл. 6 приведены также значения  $R_{min}^{теор}$ , рассчитанные из условия  $k_T = k_{\Pi}^{теор}$ . Расхождение между  $k_T$  и  $k_{\Pi}^{теор}$  для  $Tb(NO_3)_3$  больше по сравнению с  $Tb(Sal)_3$ <sup>33</sup>; в последнем случае в перенос энергии, по-видимому, вносят вклад дополнительные электронные донорно-акцепторные взаимодействия  $Tb^{3+}$  с красителями. Проведенный анализ данных показал также, что для описания переноса энергии от ионов РЗЭ можно использовать выводы теорий, рассматривающих случай бесконечных коэффициентов диффузии (Галанин<sup>38</sup>, Галанин—Франк<sup>20</sup>, Туницкий—Багдасарьян<sup>21</sup>). Среднеквадратичное диффузионное смещение ( $\sqrt{r^2}$ ) за время  $\tau_{од}$  составляет величину  $\sim 2 \cdot 10^4$  Å, что значительно превышает  $R_0^{теор}$ . Это обуславливает экспоненциальный характер затухания люминесценции потушенных растворов и линейность зависимости  $\tau_0/\tau = q_0/q = f(C_A)$ . С помощью изменения температуры можно варьировать  $\sqrt{r^2}$ .

\* См. ниже главу III.

\*\* Здесь Sal — анион салициловой кислоты.

Таким образом, перенос энергии от ионов РЗЭ к красителям является удобной моделью для изучения влияния диффузии на диполь-дипольный перенос энергии.

Для переноса энергии от ионов РЗЭ к красителям ( $R_0^{\text{теор}} \sim 60 \text{ \AA}$ ) изменение значения суммарного коэффициента диффузии от  $10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  до  $\infty$  совершенно не сказывается на константе скорости переноса. Последнее обстоятельство значительно облегчает исследование влияния химической природы растворителя на указанный перенос энергии. Полученные нами данные о переносе энергии от  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  к фуксину приведены в табл. 7. Для сравнения эксперимента с теорией во всех случаях были

ТАБЛИЦА 7

Тушение люминесценции  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  фуксином в различных растворителях  
( $[\text{Tb}^{3+}] = 0,02 \text{ моль/л}$ , 293 К)

Растворитель	$\epsilon$	$DN$	$10^{-8} \cdot k_T$ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$R_0$ , $\text{\AA}$	$10^{-8} \cdot k_{\Pi}^{\text{теор}}$ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$\frac{k_T}{k_{\Pi}^{\text{теор}}}$	$R_{\text{мин}}^{\text{теор}}$ , $\text{\AA}$
Ацетонитрил	38,0	14,1	7,4	51,9	1,0	7,4	4,1
Ацетон	20,7	17,0	7,0	54,3	1,3	5,4	4,5
Пиридин	12,3	33,1*	2,8	46,0	0,52	5,4	4,6
Метанол	31,2	—	4,5	53,1	0,91	4,9	4,8
Вода ( $\text{H}_2\text{O}$ )	81,0	18,0	0,86	37,0	0,28	3,1	5,5
Вода ( $\text{D}_2\text{O}$ , 96%)	79,0	—	0,61	46,9	0,23	2,7	5,8
Трибутилфосфат	6,8	23,7	1,4	55,0	0,61	2,3	6,1
Диметилформамид	36,1	26,6	1,8	56,1	0,95	1,9	6,5
Диметилсульфоксид	45,0	29,8	0,72	51,7	0,47	1,5	7,0

\* Величины  $DN$  растворителей определены Гутманом<sup>24</sup> по отношению к  $\text{SbCl}_5$ . Для случая ионов РЗЭ координация через атом азота осуществляется слабее, чем через атом кислорода. Таким образом, приведенное значение  $DN$  для пиридина является сильно завышенным по отношению к другим растворителям в отношении взаимодействия с ионами РЗЭ.

рассчитаны  $R_0^{\text{теор}}$  по значениям  $f_{\Pi}$  и  $q_{\text{од}}^{\text{ф.л.}}$ . Теоретические величины  $k_{\Pi}^{\text{теор}}$  были получены нами по формуле Туницкого — Багдасарьяна<sup>21</sup> (см. также формулу (6) в <sup>1</sup>), принимая  $R_{\text{мин}} = 8 \text{ \AA}$ . Влияние кулоновского взаимодействия на перенос энергии между фуксином и ионами  $\text{Tb}^{3+}$ , представляющими собою положительно заряженные ионы (система  $1+ \dots 3+$ ), в данном случае мало (см. раздел 4) и во внимание не принималось.

Сравнение теории и эксперимента показало, что эффективность такого переноса энергии (т. е.  $k_T/k_{\Pi}^{\text{теор}}$ ) уменьшается по мере увеличения донорных свойств растворителя ( $DN$ ) и не зависит от  $\epsilon$  (см. табл. 7). Выпадение пиридина из указанного ряда, наблюдаемое и в <sup>39, 40</sup>, связано со спецификой его взаимодействия с ионами РЗЭ. Уменьшение отношения  $k_T/k_{\Pi}^{\text{теор}}$  с увеличением  $DN$  может быть объяснено ростом  $R_{\text{мин}}$ . Известно, что с повышением  $DN$  растворителей происходит увеличение их сольватирующей способности по отношению к ионам РЗЭ. Это приводит к увеличению размера первой координационной сферы этих ионов. Кроме того, в высокодонорных растворителях может существовать также некоторая упорядоченность и во второй координационной сфере ионов РЗЭ, которая будет препятствовать проникновению в нее красителей. Для низкодонорных растворителей (ацетон, ацетонитрил) красители, по-видимому, способны внедряться также и в первую координационную сферу. Действительно, теоретический расчет  $R_{\text{мин}}^{\text{теор}}$  для такого типа растворителей (из условия  $k_T = k_{\Pi}^{\text{теор}}$ ) дает весьма малые его значения (до

4,1 Å). Некоторое влияние  $DN$  растворителей отмечается также и на обратный перенос (от красителей на ионы РЗЭ), однако в этом случае оно замаскировано влиянием их вязкости.

#### 4. Влияние электростатических взаимодействий донора и акцептора на эффективность переноса энергии

До сих пор мы рассматривали безызлучательный перенос энергии в основном между нейтральными комплексами ионов РЗЭ и красителями. Однако в ряде растворителей ионы РЗЭ и красители существуют в виде заряженных ионов. В этом случае на скорость безызлучательного переноса энергии будут влиять также силы электростатического взаимодействия между донором и акцептором. Шахвердов и Бодунов<sup>23, 32, 41</sup> установили такое влияние в случае переноса энергии от свободного иона  $Tb^{3+}$  в воде на анионные (2—) и катионные (1+) красители; результаты сведены в табл. 8. Как видно из табл. 8, эффективность тушения лю-

ТАБЛИЦА 8

Тушение люминесценции  $Tb(NO_3)_3$  органическими красителями в воде ( $[Tb^{3+}] = 0,03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $\tau_0^{\text{люм}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ сек}$ ,  $\tau_0^{\text{люм}} = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ сек}$ , 293 К)<sup>41</sup>

Акцептор	$10^{-7} \cdot k_T$ , л · моль <sup>-1</sup> · сек <sup>-1</sup>	$10^{-7} \cdot k'_T$ , л · моль <sup>-1</sup> · сек <sup>-1</sup>	$10^{-20} \frac{k_T}{\int \Pi}$	$10^{-20} \frac{k'_T}{\int \Pi}$	$\frac{k'_T}{k_T}$	$\frac{k'_{\Pi \text{ теор}}}{k_{\Pi \text{ теор}}}$ (13 H <sub>2</sub> O)	$\frac{k'_{\Pi \text{ теор}}}{k_{\Pi \text{ теор}}}$ (6 H <sub>2</sub> O)
Система (3+...1+)							
Фуксин	8,6	26,7	2,8	8,7	3,1	2,8	2,7
Сафранин Т	2,9	8,6	2,9	8,7	3,0	2,8	2,8
Фуксин новый	3,9	10,8	1,3	3,6	2,8	2,7	2,7
Феносафранин	3,6	15,0	2,2	10,4	4,7	2,9	2,8
Родулиновый красный В	0,71	2,3	1,1	3,7	3,2	2,7	2,7
Система (3+...2—)							
Фуксин кислот- ный	19,5	3,2	34,8	5,7	0,16	0,47	0,26
Эозин	28,4	4,7	16,3	2,7	0,16	0,42	0,22
Эритрозин	35,5	10,5	20,1	6,0	0,29	0,45	0,23
Бенгальский ро- зовый	59,7	14,0	20,0	4,7	0,23	0,45	0,24

минесценции  $Tb^{3+}$  красителями (отношение  $k_T/\int \Pi$ ) сильно зависит от знака заряда последних. Значительно более эффективным является взаимодействие анионных красителей с ионами РЗЭ. Для доказательства электростатической природы указанного влияния заряда акцептора в растворы вводился ацетат натрия ( $CH_3COONa$ ), анионы которого образовывали нейтральные комплексы с  $Tb^{3+}$ . Это приводило к противоположному действию на системы (3+...1+) и (3+...2—). В первом случае величина  $k_T$  уменьшалась, во втором — увеличивалась (рис. 4); значения  $k_T/\int \Pi$  при этом выравнивались. Величины предельных констант тушения в присутствии  $CH_3COONa$  ( $k'_T$ ) и  $k'_T/\int \Pi$  приведены в табл. 8.

На основании указанных опытов было проведено сравнение экспериментальных результатов с теоретическими расчетами на ЭВМ по теории Бодунова<sup>42, 43</sup>, учитывающей влияние электростатических взаимодействий между ионами на диполь-дипольный перенос энергии. Расчеты проводились для двух случаев, различающихся размерами гидратной

оболочки  $Tb^{3+}$ . В первом случае предполагалось, что вся его гидратная оболочка (известная из данных по диффузии,  $\sim 13$  молекул  $H_2O$ ) определяет величину  $R_{min}$ . Во втором учитывалось только ближайшее окружение  $Tb^{3+}$  (6 молекул  $H_2O$ ). При расчетах было принято во внимание также изменение  $R_0^{теор}$ ,  $R_{min}$  и  $\tau_0^{пюм}$  при образовании комплексов  $Tb^{3+}$  с  $CH_3COO^-$ . Последнее обстоятельство приводило во всех случаях к увеличению  $k_{п}'^{теор}/k_{п}^{теор}$  соответственно в 1,8 и в 1,3 раза. Имелось некоторое различие в абсолютных значениях  $k_T$  и  $k_T'$ , определенных экспери-

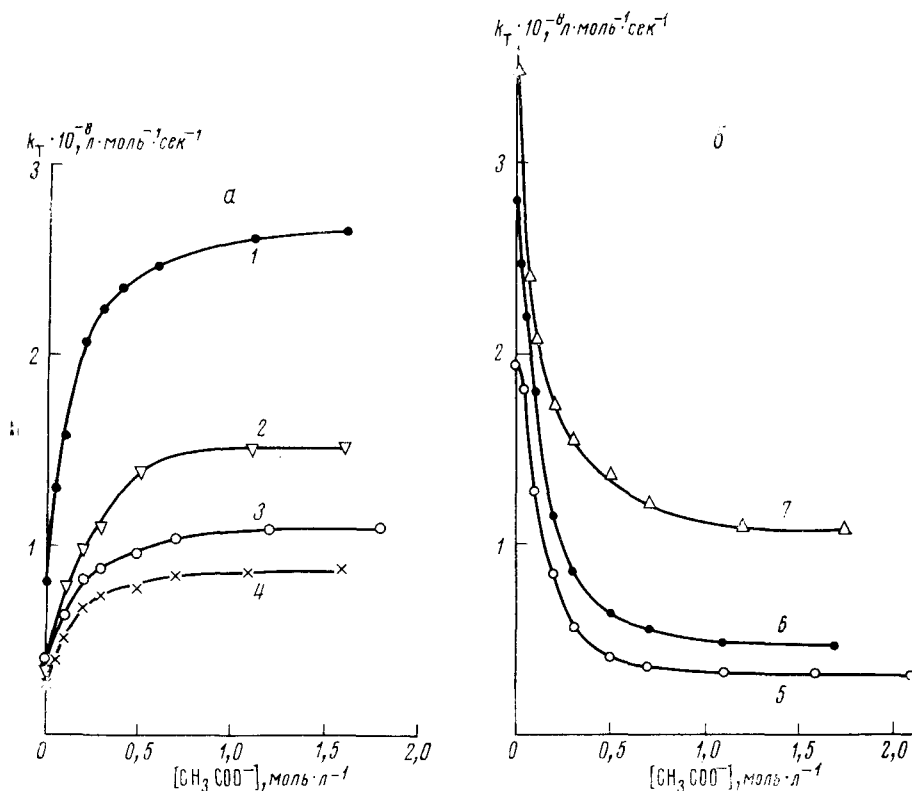


Рис. 4. Зависимость константы скорости тушения люминесценции  $Tb^{3+}$  ( $C = 0,03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) различными красителями в воде от концентрации  $CH_3COONa$ . а — система (3+...1+): тушение фуксином (1), феносафранином (2), фуксином новым (3), сафранином Т (4); б — система (3+...2—): тушение фуксином кислотным (5), эозином (6), эритрозином (7)

ментально и рассчитанных теоретически. Причина этого пока не совсем ясна и, как уже говорилось выше, по-видимому, определяется растворителем. В то же время величина эффекта электростатических взаимодействий на перенос энергии достаточно хорошо описывается теорией<sup>42, 43</sup>. В табл. 8 приведены экспериментальные ( $k_T'/k_T$ ) и теоретические ( $k_{п}'^{теор}/k_{п}^{теор}$ ) отношения констант тушения люминесценции  $Tb^{3+}$  красителями без и в присутствии  $CH_3COONa$ . Как видно, в случае системы с кулоновским отталкиванием ионов (3+...1+) изменение параметра  $R_{min}$  совершенно не сказывается на теоретическом отношении констант и соответствует экспериментальным величинам  $k_T'/k_T$ . В то же время система с кулоновским притяжением ионов (3+...2—) оказывается бо-

лее чувствительной к этому параметру. Для нее лучшее соответствие с экспериментом получается тогда, когда принимается во внимание только первая координационная сфера  $Tb^{3+}$ .

### 5. Перенос энергии от ионов РЗЭ к органическим ион-радикалам

Представляло интерес исследование влияния мультиплетности энергетических состояний акцепторов энергии на механизм переноса энергии от ионов РЗЭ. С этой целью в качестве акцепторов энергии Шахвердов<sup>44</sup> использовал катион-радикалы ароматических углеводов, основное состояние которых дублетное ( $^2\Gamma$ ). При этом можно было ожидать наличие обменного переноса энергии, так как правило Вигнера (сохранение суммарного спина системы) в этих условиях соблюдается. Опыты проводились в  $H_2SO_4$  при 293 К. Было исследовано тушение люминесценции  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  тремя катион-радикалами (табл. 9). Парал-

ТАБЛИЦА 9

Тушение люминесценции ионов РЗЭ в  $H_2SO_4$  (95%); 293 К<sup>44</sup>

Акцептор	$10^{-7} \cdot k_T$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	$10^{14} \cdot \int \Pi$	$10^{-20} \cdot \frac{k_T}{\int \Pi}$	$R_0$ , Å	$10^{-7} \cdot k_{\Pi}^{теор}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	$\frac{k_T}{k_{\Pi}^{теор}}$	$R_{min}^{теор}$ , Å
Донор $Tb^{3+}$ ( $C = 0,01$ моль/л, $\tau_0 = 2,4 \cdot 10^{-3}$ сек)							
Перилен <sup>+</sup>	12	25,8	4,7	54	5,0	2,4	6,0
9,10-Дифенилантрацен <sup>+</sup>	3,6	6,7	5,4	13	1,3	2,8	5,8
Тетрацен <sup>+</sup>	0,65	1,5	4,3	33	0,29	2,2	6,1
(Тетрацен)Н <sup>+</sup>	1,9	3,5	5,4	39	0,66	2,9	5,7
Донор $Eu^{3+}$ ( $C = 0,01$ моль/л, $\tau_0 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ сек)							
9,10-Дифенилантрацен <sup>+</sup>	7,2	15,6	4,6	48	4,8	1,5	7,0
Перилен <sup>+</sup>	5,7	7,6	7,5	42	2,3	2,5	6,0
Тетрацен <sup>+</sup>	2,9	5,6	5,2	40	1,7	1,7	6,8
(Тетрацен)Н <sup>+</sup>	3,7	7,4	5,0	42	2,3	1,6	6,8

ельно проводились опыты с акцепторами, имеющими основное состояние  $^1\Gamma$  (протонный комплекс тетрацена и др.). В обоих случаях эксперименты сравнивались с теорией (принимая, что  $R_{min} = 8$  Å). Было показано, что тушение люминесценции ионов РЗЭ органическими радикалами обусловлено *dd*-переносом энергии. Оценка вероятности процесса фотопереноса электрона в таких системах показала, что он не может конкурировать с переносом энергии. Действительно,  $k_T$  тушения люминесценции  $Tb^{3+}$  в  $H_2SO_4$  одним из самых сильных акцепторов электрона  $Ce^{4+}$  оказалась равной всего  $\sim 1,2 \cdot 10^6$  л·моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>. Для случаев тушения люминесценции  $Eu^{3+}$  сильными органическими донорами электрона (дифениламин, трифениламин) и тушения  $Tb^{3+}$  акцепторами электрона (хлоранил, броманил, *n*-бензохинон, *симм*-тринитробензол)  $k_T$  также низки. Так, для тушения люминесценции  $Tb^{3+}$  (в метаноле)  $k_T \leq 2,2 \cdot 10^6$  л·моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>, а для  $Eu^{3+}$  (в ацетоне)  $k_T \leq 4,8 \cdot 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>. Таким образом, изменение мультиплетности основного состояния акцепторов (с  $^1\Gamma$  для красителей на  $^2\Gamma$  для радикалов) не приводило к изменению механизма переноса энергии.

### III. ОБМЕННО-РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ

Обменно-резонансный перенос энергии между донором и акцептором требует перекрытия их электронных оболочек<sup>45, 46</sup>, которое нужно также и для образования ковалентной связи между ними. Действительно, между переносом энергии и комплексообразованием в ряде случаев прослеживается отчетливая корреляция. Особенно отчетлива она для взаимодействия триплетных кетонов с ионами РЗЭ и для взаимодействия возбужденных ионов РЗЭ с ароматическими кетонами, приводящего к переносу энергии с возбуждением триплетных уровней последних. Перенос энергии с участием ионов РЗЭ на триплетный уровень органических молекул и от него осуществляется по обменно-резонансному механизму<sup>47-49</sup>. Поэтому, как мы покажем ниже, изучение этого типа переноса энергии оказалось весьма плодотворным в разработке методов изучения комплексообразования в растворах.

#### 1. Перенос энергии от триплетных состояний органических молекул к ионам РЗЭ

а) *Твердые растворы.* Первые опыты в этом направлении были опубликованы Смоллером, Авери и Ремко<sup>50</sup>. Они наблюдали сильное уменьшение амплитуды сигнала ЭПР триплетных молекул пердейтэронафталина в растворе метанол+вода (9 : 1) при 77 К в присутствии иона  $Gd^{3+}$ . Механизмом такого тушения они считали катализованную парамагнитным ионом интеркомбинационную конверсию  $^3\Gamma_{\infty} \rightarrow ^1\Gamma_0$ . Действительно, ион  $Gd^{3+}$  имеет высокий магнитный момент (8,2  $\mu_B$ ). Кроме того, они наблюдали также нестрогую корреляцию между скоростью тушения триплетного состояния и величиной магнитного момента ионов  $Su^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ .

Недавно Брейнингер и Веллер<sup>51</sup> изучили влияние добавления ионов  $Gd^{3+}$ ,  $La^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  на люминесценцию пердейтэронафталина и трифенилена в твердом растворе метанол+вода (9 : 1) при 77 К. Флуоресценция нафталина и трифенилена не тушится ионами РЗЭ вплоть до концентрации последних 0,5 моль/л. Фосфоресценция обоих углеводородов тушится ионами  $Tb^{3+}$  и не тушится ионами  $Gd^{3+}$  и  $La^{3+}$ . Ими было показано, что наблюдавшееся в работе Смоллера, Авери и Ремко<sup>50</sup> уменьшение амплитуды сигнала ЭПР триплетного пердейтэронафталина в присутствии  $Gd^{3+}$  обусловлено исключительно эффектом уширения линий ЭПР триплетных молекул, но не уменьшением концентрации последних.

Тушение фосфоресценции органических молекул ионом  $Tb^{3+}$  (и ионами ПМ) объяснено Брейнингером и Веллером<sup>51</sup> безызлучательным переносом энергии. Наличие переноса энергии подтверждается наблюдением сенсibilизованной трифениленом люминесценции  $Tb^{3+}$ . Механизм переноса энергии в случае  $Tb^{3+}$  обменно-резонансный, в пользу чего говорит экспоненциальная зависимость величины тушения фосфоресценции ( $q_{0D}/q_D$ ) от концентрации акцептора энергии ( $Tb^{3+}$ ), и приблизительно десятикратная разница в тангенсах угла наклона для кривых  $q_{0D}/q_D$  и  $\tau_{0D}/\tau_D$  как функций концентрации  $Tb^{3+}$ . Критические радиусы  $R_0$  и  $\rho^{-1}$ \* для переноса от пердейтэронафталина и трифенилена на  $Tb^{3+}$  равны, соответственно, 11,0 Å и 0,10 (пердейтэронафталин); 13,6 Å и 0,14 (трифенилен). Полученные значения  $R_0$  и отношения тангенсов углов наклона для изученных систем близки к аналогичным соотношениям при три-

$$* \quad \rho = \lim_{C_A \rightarrow 0} \left[ \frac{d(q/q_0)}{dC_A} \right] \bigg/ \frac{d(\tau/\tau_0)}{dC_A}.$$

плет-триплетном переносе энергии между органическими молекулами в твердых растворах, осуществляющемуся по обменно-резонансному механизму<sup>46, 52, 53</sup>.

Высокую эффективность переноса энергии от состояний  $^3\Gamma$  на ион  $\text{Tb}^{3+}$  авторы<sup>51</sup> объясняют внедрением доноров энергии в сольватную оболочку этого иона и образованием комплексов. Такое объяснение кажется нам не очень правдоподобным для изученной системы, поскольку внутреннюю координационную оболочку составляют полярные молекулы воды и спирта, и вытеснение их неполярной молекулой ароматического углеводорода маловероятно.

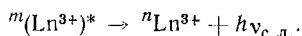
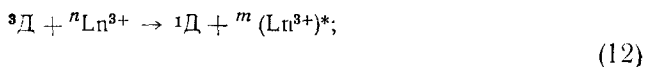
Тушение фосфоресценции бензофенона ионами РЗЭ в твердых спиртах при 77 К изучал Геворкян<sup>54</sup>. Была обнаружена экспоненциальная зависимость величины тушения от концентрации  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Критические расстояния переноса равны: для  $\text{Nd}^{3+}$  — 13,0 Å;  $\text{Eu}^{3+}$  — 12,0 Å,  $\text{Tb}^{3+}$  — 11,0 Å. Отношение  $\rho$  для тушения  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  близко к 10, а для тушения  $\text{Nd}^{3+}$  — порядка 4—6. Мы полагаем, что в случае  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  определяющим является обменно-резонансный механизм, а в случае  $\text{Nd}^{3+}$ , обладающего более интенсивными полосами поглощения, в тушении проявляются как обменно-резонансный, так и индуктивно-резонансный механизм переноса энергии.

Перенос энергии от двух кетонов (метил-2-нафтилкетона и метил-2-флуоренилкетона) на ионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в твердых растворах (метанол + этанол, 1 : 4) при 77 К был исследован в работах Минна, Машраша и Филипеску<sup>55, 56</sup>. Наличие переноса энергии было установлено ими по сокращению времени затухания и уменьшению интенсивности фосфоресценции кетонов в присутствии ионов РЗЭ, а также по появлению сенсibilизованной люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Количественные данные, полученные в этих работах, плохо согласуются с современными представлениями о любых известных механизмах безызлучательного переноса энергии в твердых растворах. Приведенные авторами<sup>55, 56</sup> значения эффективного борковского радиуса для изученных систем  $L=4,5\text{--}20$  Å также кажутся весьма сомнительными, поскольку даже для триплет-триплетного переноса энергии между двумя ароматическими молекулами  $L < 2$  Å, а крутизна спада электронной плотности 4f-оболочки иона РЗЭ может быть только больше, чем  $\pi$ -электронов. Механизм переноса энергии от ароматических кетонов к ионам РЗЭ в твердых растворах нуждается в дополнительных исследованиях.

б) *Жидкие растворы. Роль комплексообразования.* В работе Портера и Райта<sup>57</sup> было обнаружено тушение триплетного состояния нафталина ионами неодима в этиленгликоле при 298 К;  $k_T = 4 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ , что на три порядка ниже константы диффузии в этих условиях ( $k_d = 3,7 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ). Предполагалось, что эффект обусловлен катализированной ионом РЗЭ интеркомбинационной деградацией триплетной молекулы в основное состояние:



В работах Матовича и Суцуки<sup>58</sup> и других авторов<sup>59–64</sup> было показано наличие сенсibilизации растворителем люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ , растворенных в ароматических кетонах. Явление обусловлено безызлучательным переносом энергии от нижних триплетных уровней кетонов к ионам РЗЭ.





То, что при этом не осуществлялся известный ранее внутримолекулярный перенос энергии в комплексах ионов РЗЭ с органическими соединениями<sup>65–68</sup>, доказывалось: 1) совпадением спектров поглощения кетона и системы кетон+ионы РЗЭ в области 300–400 нм, где ионы РЗЭ не обладают поглощением, соизмеримым с поглощением кетонов; 2) исчезновением сенсibilизированной люминесценции при замораживании. Интенсивность сенсibilизированной люминесценции ионов РЗЭ в кетонах росла при повышении температуры раствора. Напротив, Файдыш с сотр.<sup>69</sup> наблюдали при увеличении температуры падение интенсивности сенсibilизированной люминесценции  $\text{Eu}^{3+}(\text{NO}_3)_3$ , растворенного в бензофеноне, причем сенсibilизированная люминесценция не исчезала и при 77 К. Осложнением, препятствующим однозначной интерпретации этих зависимостей<sup>58, 66</sup>, является наличие миграции энергии триплетного возбуждения по молекулам ароматических кетонов до их захвата ионом РЗЭ. Золин и сотр.<sup>70–72</sup> расширили круг доноров энергии, сенсibilизируя ионы РЗЭ красителями и некоторыми гетероароматическими молекулами.

В работах Ермолаева и сотр.<sup>73–78</sup> была изучена кинетика переноса энергии от ароматических кетонов с  $n$ ,  $\pi^*$ - и  $\pi$ ,  $\pi^*$ -типом нижнего триплетного состояния к ионам РЗЭ в растворах. Диффузионный механизм переноса энергии и участие в нем нижнего триплетного состояния кетонов были доказаны с помощью метода конкуренции процесса переноса на ион РЗЭ и триплет-триплетного переноса на акцептор триплетной энергии (см. ниже схему 1).

Изучение зависимости интенсивности сенсibilизированной бензофеноном люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  от его концентрации и концентрации акцептора триплетной энергии нафталина показало: 1) что перенос энергии от нижнего триплетного уровня кетона (см. рис. 5); 2) скорость переноса энергии пропорциональна концентрации иона и не зависит от концентрации кетона; 3) тушение сенсibilизированной бензофеноном люминесценции иона РЗЭ ( $\text{Eu}^{3+}$ ) акцептором триплетной энергии (нафталином) подчиняется уравнению Штерна — Фольмера, и из наклона прямой следует, что константа скорости переноса энергии от кетона на  $\text{Eu}^{3+}$  в ацетоне почти на два порядка ниже константы диффузии ( $k_d$ ) и, следовательно, вывод Геллера и Вассермана<sup>62</sup> и Филиппеску и Машраша<sup>79</sup> о равенстве  $k_{\text{п}} = k_d$  растворителя является неверным. Позднее вывод о том, что  $k_{\text{п}} \ll k_d$  был подтвержден тем же методом Вагнером и Шоттом<sup>80</sup> и прямым методом импульсного фотовозбуждения по затуханию триплет-триплетного поглощения Ермолаевым и Тачиным<sup>74</sup>. В табл. 10 приведены значения констант скорости переноса энергии от триплетных кетонов к  $\text{Eu}^{3+}$ . Из табл. 10 видно, что для ароматических кетонов без заместителей в фенильных ядрах константа скорости межмолекулярного переноса энергии в неосушенном ацетоне на порядок больше для кетонов с  $n$ ,  $\pi^*$ -типом нижнего триплетного состояния по сравнению с кетонами с  $\pi$ ,  $\pi^*$ -природой этого состояния. Введение в фенильные кольца электроно-акцепторных заместителей (в нашем случае галогенов) сильно понижает величину  $k_{\text{п}}$ .

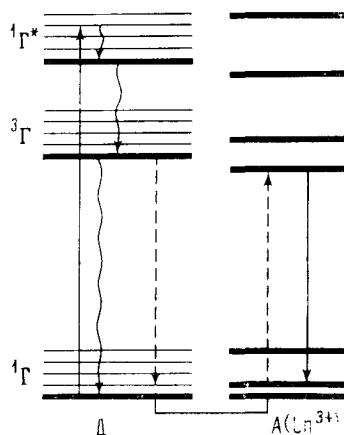


Рис. 5. Схема электронных уровней при переносе энергии от органических молекул в триплетном состоянии ( $3\Gamma$ ) к ионам РЗЭ

ТАБЛИЦА 10

Константы скорости межмолекулярного переноса энергии от триплетных состояний кетонов к  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  в неосушенном ацетоне при 293 К (по данным работ<sup>74, 75</sup>)

Кетоны	Тип и высота $^3\Gamma$ -уровня, $\text{см}^{-1}$	$10^{-7} \cdot k_{\text{П}}$ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	Метод
Ацетофенон	$n, \pi^*$ ; 25 800	20	ТТ-перенос *
Бензофенон	$n, \pi^*$ ; 24 250	60	»
$\gamma$ -Бензоилпиридин	$n, \pi^*$ ; 23 000	30	»
4-Хлор-4'-метоксибензофенон	$n, \pi^*$ ; 23 500	15	»
4-Бром-бензофенон	$n, \pi^*$ ; 23 600	3,4	»
4-Хлор-бензофенон	$n, \pi^*$ ; 24 000	2,0	»
4,4'-Дихлор-бензофенон	$n, \pi^*$ ; 24 000	1,3	»
Декафторбензофенон	$n, \pi^*$ ; 24 700	0,6	»
Метил-2-нафтилкетон	$\pi, \pi^*$ ; 20 800	1,2	ИФ**
4-Фенилбензофенон	$\pi, \pi^*$ ; 21 225	0,9	»

\* Методом конкуренции с экзотермическим триплет-триплетным переносом энергии на органическую молекулу акцептора.

\*\* Методом импульсного фотовозбуждения по влиянию  $\text{Eu}^{3+}$  на скорость затухания триплет-триплетного поглощения в откачанном растворе.

Измерение констант скорости переноса энергии от ароматических кетонов в триплетном состоянии к различным ионам РЗЭ в неосушенном ацетоне при 293 К показало, что константа скорости экзотермического переноса энергии изменяется в пределах одного — полутора порядков,

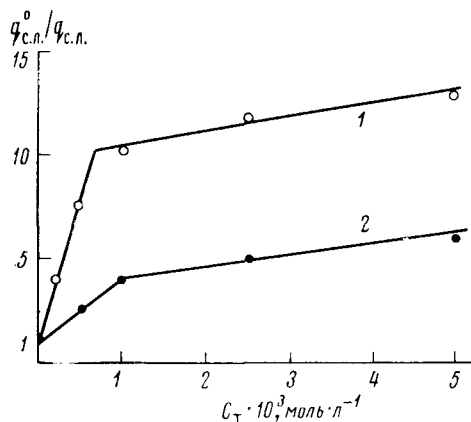


Рис. 6

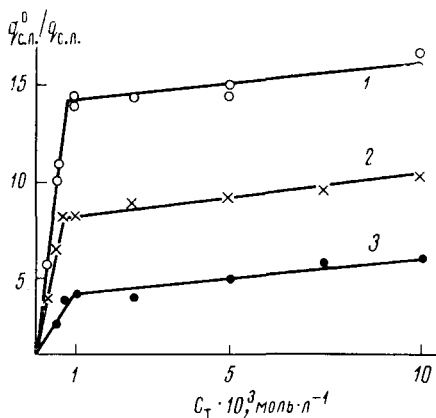


Рис. 7

Рис. 6. Тушение сенсibilизированной 4-метокси-4'-этоксibenзофеноном ( $C = 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  транс-стильбеном (концентрация  $C_T$ ) в ацетоне, без  $\text{O}_2$ , 293 К,  $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$ . Концентрация  $\text{Eu}^{3+}$ : 1 —  $1,28 \cdot 10^{-2}$ ; 2 —  $5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

Рис. 7. Влияние температуры на тушение транс-стильбеном сенсibilизированной 4-метоксibenзофеноном ( $C = 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  ( $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) в ацетонитриле; температура: 1—233, 2—273, 3—293 К

и во всех случаях в десять и более раз ниже константы скорости диффузии в ацетоне. Попытка найти корреляцию величин  $k_{\text{П}}$  с интегралами перекрытия спектров фосфоресценции доноров-кетонов со спектрами поглощения ионов РЗЭ не увенчалась успехом<sup>74</sup>.

Картина усложнилась еще больше после того, как было изучено влияние на величину  $k_{\text{П}}$  растворителей и температуры<sup>40, 77, 81</sup>. Было уста-

новлено, что  $k_{\Pi}$  падает при переходе к растворителям, характеризующимся более высоким донорным числом ( $DN$ ) по Гутману<sup>24</sup>. Величина  $k_{\Pi}$  в неосушенных ацетоне, метаноле и ацетонитриле растет при увеличении температуры. Кроме того, Свешникова и сотр.<sup>77</sup> установили, что в растворителях с низким и средним значением  $DN$  между ароматическими кетонами и ионами РЗЭ одновременно осуществляется как межмолекулярный диффузионный, так и внутримолекулярный перенос энергии. На существование в растворе комплексов ионов РЗЭ с ароматическими кетонами однозначно указывают зависимости величины тушения сенсibilизированной кетонами люминесценции от концентрации органического акцептора триплетной энергии. Вместо прямой штерн-вольмеровского типа, как это имеет место для чисто межмолекулярного переноса, в этом случае мы имеем кривую, которая представляет собой результат сложения двух прямых с разными наклонами. Примеры полученных зависимостей изображены на рис. 6 для случая тушения *транс*-стильбеном люминесценции европия, сенсibilизированной 4-метокси-4'-этоксibenзофеноном.

Схема I

	Выражение для скорости процесса
${}^1K + h\nu_{\text{возб}} \rightarrow {}^1K^* \rightsquigarrow {}^3K$	$I_{\text{возб}}^I$ (I—1)
$[{}^1K - \text{Ln}^{3+}] + h\nu_{\text{возб}} \rightarrow [{}^1K^* - \text{Ln}^{3+}] \rightarrow [{}^3K - \text{Ln}^{3+}]$	$I_{\text{возб}}^{II}$ (I—2)
${}^3K \rightsquigarrow {}^1K$	$k'_d$ (I—3)
${}^3K + {}^3\text{O}_2 \rightarrow {}^1K + {}^1\text{O}_2$	$k_{\Pi}^{\text{O}_2} [\text{O}_2]$ (I—4)
${}^3K + \text{Ln}^{3+} \rightarrow [{}^3K - \text{Ln}^{3+}]$	$k_{\Pi} [\text{Ln}^{3+}]$ (I—5)
${}^3K + {}^1A \rightarrow {}^1K + {}^3A$	$k_{\Pi}^{\text{TT}} [{}^1A]$ (I—6)
${}^3K + [{}^1K - \text{Ln}^{3+}] \rightarrow {}^1K + [{}^3K - \text{Ln}^{3+}]$	$k_{\Pi}^{\text{TT}} [{}^1K - \text{Ln}^{3+}]$ (I—7)
$[{}^3K - \text{Ln}^{3+}] \rightarrow {}^3K + \text{Ln}^{3+}$	$k'_{\text{дис}}$ (I—8)
$[{}^3K - \text{Ln}^{3+}] \rightarrow [{}^1K - (\text{Ln}^{3+})^*]$	$\omega_{\Pi}$ (I—9)
$[{}^3K - \text{Ln}^{3+}] \rightarrow [{}^1K - \text{Ln}^{3+}]$	$\omega_{\text{фх}}$ (I—10)
$[{}^3K - \text{Ln}^{3+}] + {}^1A \rightarrow [{}^1K - \text{Ln}^{3+}] + {}^3A$	$k_{\Pi}^{\text{TT}} [{}^1A]$ (I—11)
$[{}^3K - \text{Ln}^{3+}] + {}^3\text{O}_2 \rightarrow [{}^1K - \text{Ln}^{3+}] + {}^1\text{O}_2$	$k_{\Pi}^{\text{O}_2} [\text{O}_2]$ (I—12)
$[{}^1K - (\text{Ln}^{3+})^*] \rightarrow {}^1K + (\text{Ln}^{3+})^*$	$k_{\text{дис}}$ (I—13)
$(\text{Ln}^{3+})^* \rightarrow \text{Ln}^{3+} + h\nu_{\text{с.л.}}$	$k_{\text{и}}$ (I—14)
$(\text{Ln}^{3+})^* \rightsquigarrow \text{Ln}^{3+}$	$k_d$ (I—15)

\*  ${}^1K$ ,  ${}^1K^*$  и  ${}^3K$  обозначают соответственно органическую молекулу донора-кетона в синглетном основном, нижнем синглетном возбужденном и нижнем триплетном состоянии;  ${}^1A$ ,  ${}^1A^*$  и  ${}^3A$  — то же для молекулы акцептора триплетной энергии — тушителя сенсibilизированной кетоном люминесценции ионов РЗЭ.

Приведенные на рис. 6 зависимости приближенно описываются в рамках схемы I: а) в невозбужденном состоянии раствора кетонов с ионами РЗЭ имеется равновесие между комплексами кетон —  $\text{Ln}^{3+}$  ( $[{}^1K - \text{Ln}^{3+}]$ ) и сольватированными кетонами ( ${}^1K$ ), причем  $[{}^1K] + [{}^1K - \text{Ln}^{3+}] = C_K$ , где  $C_K$  — суммарная концентрация кетона в растворе. В условиях опыта  $[{}^1K - \text{Ln}^{3+}] \ll [\text{Ln}^{3+}]$ ; б) передача энергии от триплетного кетона к иону РЗЭ может осуществляться либо внутрикомплексно, с константой скорости первого порядка  $\omega_{\Pi}$  ( $\text{сек}^{-1}$ ), если свет поглощается комплексом ( $I_{\text{возб}}^{II}$ ), или межмолекулярно — при встрече триплетного кетона с ионом РЗЭ или с комплексом, если свет поглощен свободным кетоном ( $I_{\text{возб}}^I$ ).

Рассмотрим концентрационные зависимости интенсивности сенсibilизированной люминесценции  $I_{с.л.}$ , вытекающие из предложенной схемы I. Соотношение величин  $I_{возб}^I$  и  $I_{возб}^{II}$  зависит от концентраций комплексов и свободного кетона в растворе и их коэффициента поглощения на длине волны возбуждающего света. Величина  $k_d'$  — константа скорости дезактивации триплетного кетона в откачанном растворе (I—3); (I—4) — тушение триплетного кетона кислородом; (I—5) — реакция внедрения триплетного кетона в первую координационную сферу иона; (I—6) и (I—11) — экзотермический перенос энергии от триплетного кетона на добавляемый в раствор акцептор триплетной энергии, скорость этого процесса лимитируется диффузией  $k_{\pi}^{TT} = k_d$ ; (I—7) — перенос энергии от триплетного кетона на комплекс; (I—8) — диссоциация триплетного комплекса на триплетный кетон и невозбужденный ион РЗЭ. Весьма слабая зависимость тушения люминесценции комплексов от температуры указывает на то, что процессом диссоциации можно пренебречь по сравнению с внутримолекулярным переносом энергии ( $\omega_{\pi}$ , (I—9)) и фотохимической реакцией внутри комплекса ( $\omega_{\phi\kappa}$ , (I—10)), т. е.  $\omega_{\pi} + \omega_{\phi\kappa} \gg k_{дис}'$ . Тушения кислородом люминесценции комплекса (I—12) также не наблюдается, и  $\omega_{\pi} + \omega_{\phi\kappa} \gg k_{дис}' + k_{\pi}^{O_2} [O_2]$ . Люминесцирующие ионы РЗЭ живут долго, и процесс диссоциации комплекса (I—13) успевает осуществиться. Процессы (I—14) и (I—15) соответствуют процессам излучения сенсibilизированной люминесценции и деградации энергии электронного возбуждения в тепло.

Выбирая условия эксперимента, можно упростить схему, пренебрегая рядом процессов. Работая в откачанных растворах или создав достаточную концентрацию  $L\pi^{3+}$ , можно пренебречь процессами (I—3) и (I—4) по сравнению с (I—5) и (I—6). Кроме того, при относительно малой концентрации кетона можно не принимать во внимание процесс (I—7) переноса на комплексы и, таким образом,

$$k_{\pi} [L\pi^{3+}] + k_{\pi}^{TT} [^1A] \gg k_d' + k_{\pi}^{O_2} [O_2] + k_{\pi}^{TT} [^1K - L\pi^{3+}].$$

При сформулированных условиях о том, что

$$\omega_{\pi} + \omega_{\phi\kappa} \gg k_{дис}' + k_{\pi}^{O_2} [O_2]$$

и

$$k_{\pi} [L\pi^{3+}] \gg k_d' + k_{\pi}^{O_2} [O_2] + k_{\pi}^{TT} [^1K - L\pi^{3+}],$$

выражение для  $q_{с.л.}$  будет иметь следующий вид

$$q_{с.л.} = \frac{I_{возб}^I}{I_{возб}} \cdot \frac{k_{\pi}}{k_{\pi} + k_d} \cdot \frac{k_{\pi} [L\pi^{3+}]}{k_{\pi} [L\pi^{3+}] + k_{\pi}^{TT} [^1A]} \cdot \frac{\omega_{\pi}}{\omega_{\pi} + \omega_{\phi\kappa} + k_{\pi}^{TT} [^1A]} + \\ + \frac{I_{возб}^{II}}{I_{возб}} \cdot \frac{k_{\pi}}{k_{\pi} + k_d} \cdot \frac{\omega_{\pi}}{\omega_{\pi} + \omega_{\phi\kappa} + k_{\pi}^{TT} [^1A]},$$

где  $I_{возб} = I_{возб}^I + I_{возб}^{II}$ . Экспериментально измеряемая величина отношения интенсивности сенсibilизированной люминесценции в отсутствие тушителя  $q_{с.л.}^0$  к интенсивности в его присутствии в концентрации  $[^1A]$  будет иметь следующий вид:

$$\frac{q_{\text{с.л.}}^0}{q_{\text{с.л.}}} = \frac{\left(1 + \frac{k_{\text{П}}^{\text{TT}}}{\omega_{\text{П}} + \omega_{\text{ФХ}}} \cdot [\text{A}]\right) \left(1 + \frac{k_{\text{П}}^{\text{TT}} [\text{A}]}{k_{\text{П}} [\text{Ln}^{3+}]}\right)}{\left(1 + \frac{I_{\text{возб}}^{\text{II}}}{I_{\text{возб}}^{\text{I}} + I_{\text{возб}}^{\text{II}}} \cdot \frac{k_{\text{П}}^{\text{TT}} [\text{A}]}{k_{\text{П}} [\text{Ln}^{3+}]}\right)}. \quad (14)$$

Учитывая, что  $\omega_{\text{П}} + \omega_{\text{ФХ}} \gg k_{\text{П}} [\text{Ln}^{3+}]$ , можно рассмотреть две предельные области концентрации тушителя. При малых концентрациях тушителя, когда величина  $k_{\text{П}}^{\text{TT}} [\text{A}]/k_{\text{П}} [\text{Ln}^{3+}] < 1$ , учитывая, что  $k_{\text{П}}^{\text{TT}} [\text{A}] \ll \omega_{\text{П}} + \omega_{\text{ФХ}}$ ;  $I_{\text{возб}}^{\text{I}} \sim I_{\text{возб}}^{\text{II}}$ , выражение (13) можно заменить приближенно

$$\frac{q_{\text{с.л.}}^0}{q_{\text{с.л.}}} \cong 1 + \frac{I_{\text{возб}}^{\text{I}}}{I_{\text{возб}}^{\text{I}} + I_{\text{возб}}^{\text{II}}} \cdot \frac{k_{\text{П}}^{\text{TT}} [\text{A}]}{k_{\text{П}} [\text{Ln}^{3+}]}. \quad (15)$$

Это выражение еще более упрощается, если концентрация стабильных комплексов в основном состоянии мала и, следовательно,  $I_{\text{возб}}^{\text{I}} \gg I_{\text{возб}}^{\text{II}}$ . Тогда

$$\frac{q_{\text{с.л.}}^0}{q_{\text{с.л.}}} = 1 + \frac{k_{\text{П}}^{\text{TT}} [\text{A}]}{k_{\text{П}} [\text{Ln}^{3+}]}. \quad (16)$$

Наоборот, в области больших концентраций тушителя  $I_{\text{возб}}^{\text{I}} \sim I_{\text{возб}}^{\text{II}}$  и  $k_{\text{П}}^{\text{TT}} [\text{A}]/k_{\text{П}} [\text{Ln}^{3+}] \gg 1$ , получим линейную зависимость от  $[\text{A}]$ :

$$\frac{q_{\text{с.л.}}^0}{q_{\text{с.л.}}} = \frac{I_{\text{возб}}^{\text{I}} + I_{\text{возб}}^{\text{II}}}{I_{\text{возб}}^{\text{II}}} \left(1 + \frac{k_{\text{П}}^{\text{TT}}}{\omega_{\text{П}} + \omega_{\text{ФХ}}} [\text{A}]\right). \quad (17)$$

Пересечение продолжения этой прямой с осью ординат позволяет оценить величину  $\frac{I_{\text{возб}}^{\text{I}} + I_{\text{возб}}^{\text{II}}}{I_{\text{возб}}^{\text{II}}}$ , т. е. обратную величину доли поглощения света комплексами  $[\text{K} - \text{Ln}^{3+}]$  в растворе при данной концентрации ионов РЗЭ, а следовательно, позволяет оценить константы их устойчивости.

Поскольку константа скорости экзотермического переноса триплетной энергии равна диффузионной  $k_{\text{П}}^{\text{TT}} = k_d$  и рассчитывается по формуле Вавилова — Дебая<sup>82, 83</sup> ( $k_{\text{П}}^{\text{TT}} = k_d = 8RT/3000\eta \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ), то наклоны прямых (15) — (17) при малых  $[\text{A}]$  позволяют определить константу скорости межмолекулярного переноса энергии от триплетного кетона на ион РЗЭ ( $k_{\text{П}}$ ), а наклон при больших  $[\text{A}]$  — сумму констант внутримолекулярного переноса энергии  $\omega_{\text{П}}$  и фотохимической реакции внутри комплекса  $\omega_{\text{ФХ}}$ . Из нее, зная выходы фотохимических реакций<sup>76</sup>, можно найти  $\omega_{\text{П}}$ . Полученные в работе значения  $k_{\text{П}}$ ,  $\omega_{\text{П}}$  и констант устойчивости комплексов  $[\text{K} - \text{Ln}^{3+}](\beta)$  приведены в табл. 11.

Отличием вышеприведенной схемы I от обычно используемых для описания переноса энергии схем является учет процесса комплексообразования с ионами РЗЭ, происходящего в основном и триплетном состоянии кетона. Справедливость предположения о сосуществовании двух процессов образования комплексов кетон —  $\text{Ln}^{3+}$  подтверждается следующими фактами: 1) приведенными на рис. 6 зависимостями  $q_{\text{с.л.}}^0/q_{\text{с.л.}}$  от

ТАБЛИЦА 11

Межмолекулярные ( $k_{\text{п}}$ , л·моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>) и внутримолекулярные ( $\omega_{\text{п}}$ , сек<sup>-1</sup>) константы скорости переноса энергии от триплетных молекул ароматических кетонов к ионам  $\text{Eu}^{3+}$  в различных растворителях. Оценка энергий активации процесса переноса ( $\Delta E$ , ккал/моль) и констант устойчивости комплексов [ $\text{K}-\text{Eu}^{3+}$ ] ( $\beta_1$ , л·моль<sup>-1</sup>); 293 К (по данным работ<sup>72</sup>)

Доноры энергии	Метанол $DN \sim 20$ ; $\epsilon=32.6$			Ацетон (неосущенный) $DN=17$ ; $\epsilon=20,7$			Ацетонитрил (неосущенный) $DN=14$ ; $\epsilon=37,5$			Уксусный ангидрид $DN=10$ ; $\epsilon=20,7$					
	$10^{-7} \cdot k_{\Pi}$		$\beta_1$	$10^{-7} \cdot k_{\Pi}$	$\Delta E$	$10^{-7} \cdot \omega_{\Pi}$	$\beta_1$	$10^{-7} \cdot k_{\Pi}$	$\Delta E$	$10^{-7} \cdot \omega_{\Pi}$	$\beta_1$				
	$10^{-7} \cdot k_{\Pi}$	$\Delta E$													
4-Метоксн-4'-этокснбензофенон	5,5	3,0	$<0,2$	13	3,2	250	$\sim 5$	отс.	—	600	$>50$	отс.	—	350	$>50$
4-Метокснбензофенон	3,0	3,2	$<0,2$	7	2,2	40	$\sim 0,6$	24	2,3	120	$\sim 5$	—	—	—	—
Ацетофенон	5,0	—	$<0,2$	20	2,0	отс.*	$<0,2$	—	—	—	$\sim 5$	37	—	34	$\sim 5$
4-Бромбензофенон	1,3	—	$<0,2$	3,4	1,8	отс.	$<0,2$	14	—	8	$\sim 1,4$	—	—	—	—
4,4'-Дихлорбензофенон	—	—	—	1,3	1,4	отс.	$<0,2$	4,6	1,2	3	$\sim 0,4$	—	—	—	—

\* отс. — комплексы отсутствуют.

концентрации транс-стильбена для различных соотношений концентраций кетона и иона РЗЭ; 2) изменением высоты точки пересечения прямых, описывающих зависимость  $q^{\circ}_{\text{с.л.}}/q_{\text{с.л.}}$  от концентрации тушителя — транс-стильбена, с ростом отношения концентраций  $\text{Eu}^{3+}$  и кетона (см. рис. 6); 3) уменьшением  $q_{\text{с.л.}}$  при введении в раствор солей  $\text{Gd}^{3+}$ , не тушащего триплетные состояния, но способного образовывать с кетоном стабильные комплексы и конкурирующего при этом с ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Присутствие ионов гадолиния почти не влияет на наклон двух прямых, которые приблизительно описывают зависимость  $q^{\circ}_{\text{с.л.}}/q_{\text{с.л.}}$  от концентрации транс-стильбена.

Сделанное при выводе формул (12)–(16) предположение о возможности пренебречь процессом диссоциации комплексов типа [ $^3\text{K}-\text{Ln}^{3+}$ ], т. е. о том, что  $\omega_{\text{п}} + \omega_{\text{фк}} \gg k'_{\text{дис}}$ , где  $k'_{\text{дис}}$  — константа скорости диссоциации комплекса, подтверждается слабым влиянием изменения температуры на наклон прямой (см. рис. 7).

Было изучено влияние электронодонорных и акцепторных заместителей в кетонах на константы скорости внутри- и межмолекулярного переноса энергии на ионы РЗЭ. Значения  $k_{\text{п}}$  и  $\omega_{\text{п}}$  приведены в табл. 10 и 11. Величина  $\omega_{\text{п}}$  растет по мере введения в фенильные кольца бензофенона электронодонорных групп ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sup>\*</sup>, и падает при введении электроноакцепторных ( $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$ ). Аналогично влияя заместители и на  $k_{\text{п}}$ , однако амплитуда относительных изменений  $k_{\text{п}}$  при этом меньше. Было показано также, что  $k_{\text{п}}$  и  $\omega_{\text{п}}$  растут с уменьшением донорной силы растворителя (см. табл. 11). К сожалению, использованные в работах растворители содержали примесь воды, что, естест-

\* С более сильными донорами электрона — анионами ароматических кислот ( $\text{Ar}-\text{COO}^-$ )<sup>84</sup> и алкоксиацетофенонами<sup>85</sup> стабильные комплексы с ионами РЗЭ наблюдаются также в растворителях, характеризующихся большим значением донорного числа (метанол)<sup>84</sup>.

венно, усложняло наблюдаемую картину. Особенно существенно примесь воды сказывается при исследовании переноса энергии в низкодонорных растворителях.

Ценную информацию дало изучение зависимости  $k_{\Pi}$  от температуры. Наиболее подробно это явление было изучено в ацетоне и ацетонитриле для 4-метокси-4'-этоксibenзофенона и 4-метоксибензофенона в качестве доноров энергии и  $\text{Eu}^{3+}$  в качестве акцептора. С ростом температуры  $k_{\Pi}$  растет по экспоненциальному закону; вычисленные энергии активации процесса образования комплекса между триплетным кетоном и  $\text{Eu}^{3+}$  равны 1—3 ккал/моль (см. табл. 11).

Можно предположить, что константа скорости диффузионного переноса энергии  $k_{\Pi}$  между триплетным кетоном и ионом РЗЭ описывается следующим выражением

$$k_{\Pi} = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}},$$

где коэффициент  $A$  пропорционален числу встреч триплетного кетона с ионом РЗЭ, т. е.  $k_d$ , и длительности этой встречи  $\Delta t_{\text{встр}}$ , т. е.  $A = k_d \cdot \Delta t_{\text{встр}}$ . Поскольку  $\Delta t_{\text{встр}}$  обратно пропорциональна  $k_d$ , то величина  $A$  не будет изменяться с ростом  $k_d$  и, следовательно, ее можно считать не зависящей от температуры. Второй сомножитель характеризует вероятность вхождения триплетного кетона в первую сферу иона РЗЭ за время встречи. Он экспоненциально растет с увеличением температуры. Полученные значения  $\Delta E$  уменьшаются с понижением донорной способности кетона. Возможно, что это обусловлено изменением энергии связи кетона с молекулами воды, присутствующими в растворе. Весьма желательно проведение опытов по переносу энергии, не осложненных присутствием примеси воды.

Таким образом, эксперимент указывает на то, что константа скорости межмолекулярного переноса энергии от ароматических кетонов к ионам РЗЭ в растворах определяется не физическим процессом переноса энергии, а химическим процессом внедрения молекулы триплетного кетона в первую координационную сферу иона РЗЭ. Скорость этого внедрения зависит от химических свойств триплетного состояния кетона. Она значительно больше для триплетных кетонов с  $n, \pi^*$ -типом нижнего уровня по сравнению с кетонами с  $\pi, \pi^*$ -типом уровня, и увеличивается при введении в фенильные кольца кетонов электронодонорных заместителей (см. табл. 10).

Предпринятое в работах <sup>74-77</sup> изучение зависимости константы скорости межмолекулярного переноса энергии от ароматических кетонов с  $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ -типом триплетных уровней от атомного номера иона РЗЭ показало, что несмотря на значительные различия в абсолютных значениях  $k_{\Pi}$  для переноса от  $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ -уровней, относительные изменения  $k_{\Pi}$  по ряду ионов РЗЭ идут приблизительно параллельно (см. рис. 8). Мы считаем это дополнительным подтверждением предположения о том, что величина  $k_{\Pi}$  определяется, в основном, скоростью вхождения триплетного кетона в первую координационную сферу иона РЗЭ, и эта скорость заметно изменяется в ряду лантанидов.

Лишь для очень малых значений  $\omega_{\Pi}$ , которые наблюдаются при сильно эндотермическом характере переноса энергии (на  $\text{Gd}^{3+}$  для кетонов с  $n, \pi^*$ -типом состояния  $^3\text{G}$ , и на  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и др. в случае кетонов с  $\pi, \pi^*$ -типом состояния  $^3\text{G}$ ), величины  $k_{\Pi}$  нельзя однозначно связывать со скоростью вхождения в комплекс, так как в методе переноса энергии индикатором является последующее тушение триплета в комплексе. При взаимодействии с ионами  $\text{Gd}^{3+}$  и другими это тушение не может

осуществляться по энергетическим соображениям, и комплекс  $[^3K-Gd^{3+}]$  может успеть диссоциировать.

С ростом температуры увеличивается также относительная концентрация стабильных комплексов кетон — ион РЗЭ в основном состоянии в ацетоне и ацетонитриле. Это согласуется с наблюдением Матовича и Суцуки<sup>88</sup> об эндотермическом характере зависимости реакции переноса

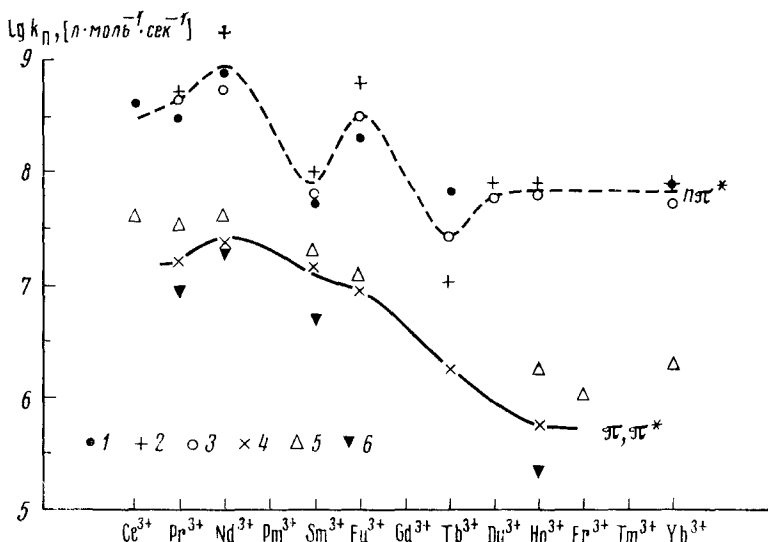


Рис. 8. Зависимость логарифма констант скорости переноса энергии от ароматических кетонов в триплетном состоянии к ионам РЗЭ от атомного номера этих ионов в неосушенном ацетоне, 293 К: 1 — ацетофенон, 2 — бензофенон, 3 — бензоилпиридин, 4 — 4-фенилбензофенон, 5 — метил-2-нафтилкетон, 6 — метил-9-антрилкетон. Для кетонов с  $n, \pi^*$ -типом нижнего  $^3G$  состояния значения  $k_n$  были измерены методом конкуренции различных ионов РЗЭ с переносом энергии на  $Eu^{3+}$ ; для кетонов с  $^3G$  типа  $\pi, \pi^*$  — методом импульсного фотовозбуждения

энергии от температуры. Мы полагаем, что наблюдаемый вид зависимости концентрации комплексов типа  $[^1K-Ln^{3+}]$  от температуры в ацетоне и ацетонитриле связан с конкуренцией между различными лигандами в первой координационной сфере иона РЗЭ, в частности, конкуренцией ароматического кетона с растворенной водой как лигандом.

## 2. Перенос энергии от ионов РЗЭ к органическим молекулам с возбуждением триплетного уровня

Вавилов и Севченко<sup>86</sup> не обнаружили уменьшения выхода люминесценции спиртового раствора  $Sm^{3+}$  в присутствии типичных тушителей флуоресценции: анилина, нитробензола, резорцина, KI и др. Однако недавно в работах Александрова и сотр.<sup>87</sup> и Кляйнермана<sup>88</sup> было обнаружено уменьшение времени затухания и интенсивности люминесценции  $Eu^{3+}$  в растворе при добавлении ароматических углеводородов, триплетный уровень которых расположен ниже, чем резонансный уровень ( $^3D_0$ ) иона  $Eu^{3+}$ . В дальнейшем Ермолаев и Тачин<sup>40, 48, 49, 81, 89, 92</sup> подробно исследовали это явление и показали, что оно обусловлено безызлучательным переносом энергии от ионов РЗЭ ( $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ) к органическим молекулам с переводом последних в триплетное состояние. Перенос энергии осуществляется по обменно-резонансному механизму. Лю-



минесценция  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^5D_0$ )-иона, обладающего наибольшим сродством к электрону, в некоторых случаях тушится также по механизму переноса электрона<sup>89</sup>. Таким образом, за тушение ответственные два процесса

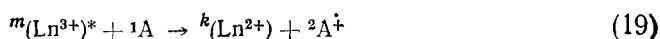
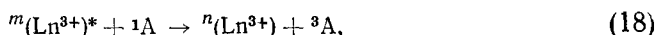


Схема электронных уровней для процесса (18) изображена на рис. 9. Процесс переноса энергии не сопровождается полным переходом энергии части квантов электронного возбуждения в тепло. Это было доказано Тачиным и Ермолаевым<sup>90</sup>, которые изучали перенос энергии от  $\text{Tb}^{3+}$  ( $^5D_4$ ) к  $\text{Eu}^{3+}$  в ацетоне через метил-2-нафтилкетон в качестве посредника, и показали, что на один потушенный ион  $\text{Tb}^{3+}$  появляется один возбужденный ион  $\text{Eu}^{3+}$ .

ТАБЛИЦА 12

Константы скорости переноса энергии от ионов РЗЭ к органическим молекулам с переводом их в триплетное состояние в неосушенном ацетоне ( $k_d = 2,1 \cdot 10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>, на воздухе, 293 К (по данным<sup>89</sup>)).  
 $E_A$  — энергия состояния  $^3\Gamma$  акцептора энергии

Тушитель	$E_A$ , см <sup>-1</sup>	$k_{\Pi}^*$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>
Донор $\text{Eu}^{3+}$ (энергия излучающего уровня $^5D_0 - 17\,200$ см <sup>-1</sup> )		
Метил-1-атрилкетон	15 160	$4,7 \cdot 10^6$
Акридин	15 840	$1,2 \cdot 10^6$
Антрацен	14 900	$1,0 \cdot 10^{5***}$
Метил-2-нафтилкетон	20 800	$1,0 \cdot 10^3$
N, N-Диметиланилин	26 600	$5,3 \cdot 10^{5**}$
Донор $\text{Tb}^{3+}$ (энергия излучающего уровня $^5D_4 - 20\,500$ см <sup>-1</sup> )		
Метил-2-нафтилкетон	20 800	$2,1 \cdot 10^6$
Акридин	15 840	$1,6 \cdot 10^6$
Флуоренон	19 200	$1,0 \cdot 10^6$
1-Нафтойная кислота	20 200	$8,5 \cdot 10^5$
Антрацен	14 900	$1,0 \cdot 10^5$
Донор $\text{Dy}^{3+}$ (энергия излучающего уровня $^4F_{9/2} - 20\,800$ см <sup>-1</sup> )		
Флуоренон	19 200	$8,9 \cdot 10^5$
Метил-2-нафтилкетон	20 800	$7,6 \cdot 10^5$

\* Точность измерений  $k_{\Pi} \sim 20-30\%$ .

\*\* Тушение по механизму переноса электрона.

\*\*\* В работе<sup>89</sup> ошибка. Здесь приведено исправленное значение.

В табл. 12 приведены значения<sup>89</sup>  $k_{\Pi}$  (в неосушенном ацетоне) для процесса переноса энергии от ионов РЗЭ к различным ароматическим молекулам. Из нее видно, что: 1)  $k_{\Pi}$  много ниже константы скорости диффузии; 2)  $k_{\Pi}$  для переноса на молекулы, имеющие заместители ( $-\text{COCH}_3$ ,  $\text{N}$  и др.), способные вступать в координационную связь с ионами РЗЭ, на порядок-два больше, чем на молекулы незамещенных ароматических углеводородов. Значения  $k_{\Pi}$  для переноса энергии на ароматические кетоны близки к соответствующим значениям  $k_{\Pi}$  от ароматических кетонов ( $^3\pi, \pi^*$ ) на ионы РЗЭ (ср. табл. 10 и 12 и рис. 8), если реакция в обоих случаях экзотермическая. Близость полученных

значений  $k_{\Pi}$  указывает на сходный характер кинетики этих процессов. Можно предположить, что лимитирующей стадией процесса переноса энергии от ионов РЗЭ к ароматическим кетонам так же, как и для обратного переноса, является процесс внедрения ароматического кетона в первую координационную сферу иона РЗЭ. Разница заключается в том, что при переносе энергии от иона РЗЭ ароматический кетон в основном синглетном состоянии внедряется в оболочку возбужденного иона

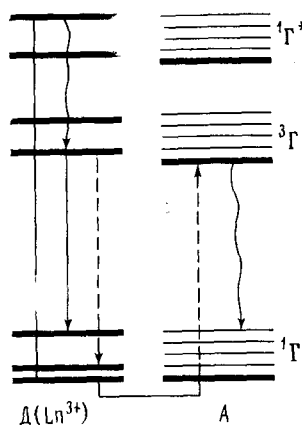


Рис. 9. Схема электронных уровней при переносе энергии от ионов РЗЭ к органическим молекулам с возбуждением последних в триплетные состояния

РЗЭ, в то время как при переносе энергии от триплетного кетона осуществляется внедрение триплетного кетона во внутреннюю сольватную оболочку невозбужденного иона РЗЭ. Экспериментально наблюдаемые значения  $k_{\Pi}$  для обоих типов переноса различаются не сильно, что согласуется с небольшим влиянием возбуждения экранированных 4f-оболочек на химические свойства ионов РЗЭ, а также с незначительными изменениями донорных свойств ароматических кетонов при возбуждении в  $\pi$  и  $\pi^*$ -триплетные состояния по сравнению с основными<sup>91</sup>.

В работе Ермолаева и Тачина<sup>92</sup> было проведено сравнительное изучение влияния температуры и растворителя на  $k_{\Pi}$  процесса переноса энергии от  $Tb^{3+}$  к метил-9-антрилкетону (МАК) и антрацену (А). Полученные данные приведены в табл. 13. Из них видно, что величина  $k_{\Pi}$  переноса от  $Tb^{3+}$  на кетон падает более, чем на два порядка при увеличении донорной силы молекул растворителя, в то время как  $k_{\Pi}$  для переноса на антрацен мало зависит от донорности растворителя. Существенная разница между этими случаями наблюдается также и в ходе зависимости  $k_{\Pi}$  от температуры. В первом случае переноса на кетон имеется энергия активации процесса, растущая с ростом донорного числа растворителя и падающая до нуля для растворителей с высокой донорной силой. Наоборот, величина  $k_{\Pi}$  для переноса энергии на антрацен не зависит от температуры, исключая диметилсульфоксид. В растворителях высокой донорной силы  $k_{\Pi}$  для переноса на метил-9-антрилкетон и антрацен совпадают в пределах погрешности экспериментов.

Очевидно, что молекула антрацена не может проникать в первую координационную сферу иона РЗЭ, и  $k_{\Pi}$  в этом случае соответствует процессу переноса на молекулу акцептора, находящуюся во второй координационной сфере. Аналогично молекула метил-9-антрилкетона тоже не проникает в первую сферу в высокодонорных растворителях. Относительно высокая константа переноса на кетон в низкодонорных растворителях (которая, тем не менее, на три порядка ниже константы скорости, лимитируемой диффузией), несомненно, соответствует внедрению кетона в первую координационную сферу возбужденного иона  $Tb^{3+}$ .

Наблюдаемые энергии активации  $\Delta E$  вычислялись по зависимости от обратной температуры величины  $\ln[k_{\Pi}(\text{МАК}) - k_{\Pi}(\text{А})]$  и, по-видимому, соответствуют энергии активации процесса диссоциации молекулы растворителя из первой сферы иона РЗЭ. В последнем столбце табл. 13 приведены данные о скорости внедрения кетона в первую координационную сферу иона  $Tb^{3+}$  в состоянии  $^5D_0$ , вычисленные по формуле  $k_{\text{вн}} = k_{\Pi}(\text{МАК}) - k_{\Pi}(\text{А})$ . В случае диметилсульфоксида, вероятно, существ-

ТАБЛИЦА 13

Константы скорости переноса энергии ( $k_{\Pi}$ ) от  $Tb^{3+}$  ( $^5D_0 = 20\,500\text{ см}^{-1}$ ) к метил-9-антрилкетону (МАК) ( $^3T = 15\,160\text{ см}^{-1}$ ) и антрацену (А) ( $^8T = 14\,900\text{ см}^{-1}$ ) в жидких осушенных растворах при 293 К. Приведены также оцениваемая скорость внедрения МАК в первую сферу  $Tb^{3+}$  ( $k_{вн} = k_{\Pi}(\text{МАК}) - k_{\Pi}(\text{А})$ ) и энергия активации этой реакции ( $\Delta E_{вн}$ )

Растворитель	DN, ккал/моль	τ <sub>0</sub> , мсек	Акцептор			k <sub>вн</sub> , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	ΔE <sub>вн</sub> , ккал/моль
			Метил-9-ант- рилкетон	Антрацен			
			k <sub>П</sub> , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	k <sub>П</sub> , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	ΔE, ккал/моль		
Ацетонитрил	14,1	1,7	1,0·10 <sup>7</sup>	1,4·10 <sup>5</sup>	0	1,0·10 <sup>7</sup>	3,0
Ацетон	17,0	1,7	3,4·10 <sup>6</sup>	1,8·10 <sup>5</sup>	0	3,3·10 <sup>6</sup>	3,2
			4,0·10 <sup>5</sup> *	1,9·10 <sup>5</sup>	—	—	—
Этилацетат	17,1	1,8	1,9·10 <sup>6</sup>	—	—	—	4,1*
Пропанол	—	1,35	3,2·10 <sup>5</sup>	9,5·10 <sup>4</sup>	0	2,0·10 <sup>5</sup>	4,8
Метанол	—	1,35	2,1·10 <sup>5</sup>	1,1·10 <sup>5</sup>	0	1,0·10 <sup>5</sup>	5,0
Пиридин	33,1	1,3	1,9·10 <sup>5</sup>	1,1·10 <sup>5</sup>	0	8,0·10 <sup>4</sup>	5,5
Триметилфосфат	23,0	2,7	3,2·10 <sup>4</sup>	3,2·10 <sup>4</sup>	0	<10 <sup>3</sup>	—
Трибутилфосфат	23,7	2 4	4,2·10 <sup>4</sup>	4,2·10 <sup>4</sup>	0	<10 <sup>3</sup>	—
			(4,2·10 <sup>4</sup> ) *	(4,2·10 <sup>4</sup> ) *	0	—	—
Диметилсульфо- ксид	28,9	2,6	7,2·10 <sup>4</sup>	7,2·10 <sup>4</sup>	2,0***	<10 <sup>3</sup>	—

\* Неосушенный раствор.

\*\* Энергия активации  $k_{\Pi}$  (МАК).\*\*\* Энергия активации  $\Delta E$  [ $k_{\Pi}(\text{МАК}) = \Delta E$  [ $k_{\Pi}(\text{А})$ ].

вует упорядоченное расположение молекул во второй координационной сфере, и наблюдается энергия активации для процесса внедрения во вторую координационную сферу.

Изложенное выше, как нам кажется, достаточно убедительно свидетельствует о больших возможностях метода переноса энергии для исследования равновесных и динамических процессов комплексообразования органических молекул с ионами РЗЭ в растворах. С помощью этого метода: 1) обнаружен новый тип ионных пар между анионными красителями и ионами РЗЭ в растворах; 2) установлено наличие равновесия в низкодонорных растворителях между комплексами ароматический кетон — ион РЗЭ и сольватированными кетонами и ионами РЗЭ и оценены константы устойчивости этих комплексов; 3) сделан ряд выводов о динамике внедрения триплетных кетонов во внутреннюю координационную сферу невозбужденных ионов РЗЭ и определены энергии активации этого процесса; 4) получена информация о процессе внедрения невозбужденного ароматического кетона во внутреннюю сольватную оболочку возбужденных ионов РЗЭ и определены энергии активации этого процесса в разных растворителях.

Экспериментальная методика исследований комплексообразования методом переноса энергии в основном доступна и не требует больших затрат на аппаратуру. В большинстве случаев это обычная фотоэлектрическая аппаратура для измерения интенсивности и кинетики затухания люминесценции. Такая аппаратура и необходимые методики описаны в недавно вышедшем переводе книги Паркера<sup>93</sup>. Более сложные методы импульсного фотовозбуждения описаны в статье П. Шахвердова<sup>94</sup> и Бога<sup>95</sup>, монографии Кальверта и Питтса<sup>96</sup>, а лазерного фотовозбуждения — в статье Портера и Топпа<sup>97</sup>. Мы уверены, что метод

переноса энергии в скором времени станет обычным методом, используемым в химических лабораториях, занимающихся вопросами координационной химии.

*Примечание при корректуре.* Во время подготовки статьи к печати появился обстоятельный обзор Бальцани и др.<sup>93</sup> о процессах сенсibilизации и тушения люминесценции координационных соединений (в основном ионов переходных металлов). Этот обзор и наши обзоры в «Успехах химии» удачно дополняют друг друга.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Т. А. Шахвердов, Успехи химии, 44, 48, 1975.
2. Е. Колдин, Быстрые реакции в растворе, «Мир», М., 1966, стр. 276.
3. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, «Наука», Л., 1967, стр. 457.
4. П. Прингсхейм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, 1951, стр. 263.
5. Th. Förster, Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht, 1951, s. 189.
6. G. K. Rollefson, R. W. Stoughton, J. Am. Chem. Soc., 63, 1517 (1941).
7. J. Weiss, Symp. Soc. Exp. Biol., 5, 141 (1951).
8. J. Weiss, Disc. Faraday Soc., № 27, 99 (1959).
9. H. Linschitz, I. Pekkarinen, J. Am. Chem. Soc., 82, 2411 (1960).
10. В. Л. Ермолаев, Т. А. Шахвердов, Опт. и спектроск., 26, 845 (1969).
11. Т. А. Шахвердов, Там же, 29, 315 (1970).
12. Y. Tandler, M. Faraggi, J. Chem. Phys., 57, 1358 (1972).
13. A. A. Lamola, J. Eisinger, Molecular Luminescence (ed. E. C. Lim), W. A. Benjamin Inc., N. Y., 1969, p. 801.
14. J. Eisinger, A. A. Lamola, Biochim. Biophys. Acta, 240, 299 (1971).
15. A. A. Lamola, J. Eisinger, Там же, 240, 313 (1971).
16. R. W. Ricci, K. B. Kilishowski, J. Phys. Chem., 78, 1953 (1974).
17. Т. А. Шахвердов, Опт. и спектроск., 38, 1228 (1975).
18. C. R. Wielke, P. Change, Am. Instr. Chem. Eng. J., 1, 264 (1955).
19. М. М. Агрест, С. Ф. Кулин, М. М. Рукенглаз, Н. М. Розман, Опт. и спектроск., 27, 946 (1969).
20. М. Д. Галинин, И. М. Франк, Ж. эксп. и теор. физики, 21, 144 (1951).
21. Н. Н. Туницкий, Х. С. Багдасарьян, Опт. и спектроск., 15, 100 (1963).
22. К. Б. Яцимирский, В. А. Бидзиля, Н. К. Давиденко, ДАН СССР, 252, 1379 (1972).
23. Т. А. Шахвердов, Тезисы XI Европейского конгр. по молекулярной спектроскопии, Таллин, 1973, № 309; Опт. и спектроск., 39, 786 (1975).
24. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», М., 1971, гл. II.
25. L. J. Nugent, R. D. Baybarz, J. L. Burnett, L. L. Ryan, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2503 (1971).
26. Т. А. Шахвердов, З. Н. Тураева, Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 1952 (1975).
27. Т. А. Шахвердов, Е. Н. Бодунов, Опт. и спектроск., 34, 1112 (1973).
28. R. E. Graves, P. I. Rose, Chem. Commun., 1973, 630.
29. Iones and ion pairs in organic reactions, ed. M. Swarc, v. 1, Wiley Intersci. Publ. L.—N. Y., 1972.
30. C. W. Davies, Ion Association, Butterworths, London, 1962, p. 41.
31. В. Л. Ермолаев, Т. А. Шахвердов, Опт. и спектроск., 30, 648 (1971).
32. Т. А. Шахвердов, Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1018 (1972).
33. Т. А. Шахвердов, В. Л. Ермолаев, Опт. и спектроск., 33, 941 (1972).
34. Th. Förster, Z. Elektrochem., 53, 93 (1949).
35. Th. Förster, Z. Naturforsch., 4a, 321 (1949).
36. М. Д. Галинин, Ж. эксп. и теор. физики, 28, 485 (1955).
37. М. З. Максимов, И. М. Розман, Опт. и спектроск., 16, 606 (1962).
38. М. Д. Галинин, Тр. Физ. ин-та АН СССР, 12, 3 (1960).
39. Б. М. Антипенко, В. Л. Ермолаев, Опт. и спектроск., 30, 75 (1971).
40. В. Л. Ермолаев, В. П. Груздев, В. С. Тачин, Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 984 (1972).
41. Т. А. Шахвердов, Е. Н. Бодунов, Опт. и спектроск., 34, 1112 (1973).
42. Е. Н. Бодунов, Там же, 31, 410, 949 (1971); 34, 490 (1973).
43. Е. Н. Бодунов, Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 996 (1972).
44. Т. А. Шахвердов, Опт. и спектроск., 35, 168 (1973).
45. D. L. Dexter, J. Chem. Phys., 21, 836 (1953).
46. В. Л. Ермолаев, Успехи физ. наук, 80, 3 (1963).
47. В. Л. Ермолаев, Б. М. Антипенко, Е. Б. Свешникова, В. С. Тачин, Т. А. Шахвердов, в сб. Молекулярная фотоника, «Наука», Л., 1970, стр. 44.

48. В. Л. Ермолаев, В. С. Тачин, Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 513 (1973).
49. V. L. Ermolaev, V. S. Tachin, Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions, Ed. F. Williams, Proc. Intern. Confer., Leningrad, Aug. 1972, Plenum Press, N. Y.—Lond., 1973, p. 332.
50. B. Smaller, E. C. Avery, J. R. Remko, J. Chem. Phys., 42, 2608 (1965).
51. V. Breuninger, A. Weller, Chem. Phys. Lett., 23, 40 (1973).
52. В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, J. chim. phys., 55, 698 (1958).
53. M. Inokuti, F. Hirayama, J. Chem. Phys., 43, 1978 (1965).
54. В. А. Геворкян, Ж. прикл. спектроск., 14, 296 (1971).
55. F. L. Minn, G. W. Mushrush, N. Filipescu, J. Chem. Soc., A, 1971, 63.
56. G. W. Mushrush, F. L. Minn, N. Filipescu, J. Chem. Soc., B, 1971, 427.
57. G. Porter, W. R. Wright, Disc. Faraday Soc., № 27, 18 (1959).
58. E. Matovich, C. K. Suzuki, J. Chem. Phys., 39, 1442 (1963).
59. R. E. Ballard, J. W. Edward, Spectrochim. Acta, 21, 1353 (1965).
60. W. J. McCarthy, J. D. Winefordner, Analyt. Chem., 38, 848 (1966).
61. P. K. Gallagher, A. Heller, E. Wasserman, J. Chem. Phys., 41, 3921 (1964).
62. A. Heller, E. Wasserman, Там же, 42, 949 (1965).
63. R. G. Charles, E. P. Riedel, P. G. Haverlack, J. Chem. Phys., 44, 1356, (1966).
64. М. Е. Мовсесян, В. А. Геворкян, Дж. Х. Григорян, Ж. прикл. спектроск., 10, 458 (1969).
65. R. E. Whan, G. A. Crosby, J. Molec. Spectrosc., 8, 315 (1962).
66. В. В. Кузнецова, А. Н. Севченко, Физические проблемы спектроскопии, Изд-во АН СССР, М., т. 1, 1962, стр. 236.
67. A. P. B. Sinha, in Spectroscopy in Inorganic Chemistry, Ed. C. N. R. Rao, J. R. Ferraro, Ac. Press, N. Y.—Lond., 2, 255 (1971).
68. Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Спектрофотометрические методы определения индивидуальных редкоземельных элементов, «Наукова думка», Киев, 1968.
69. О. В. Добровольская, В. Р. Приймачек, А. Н. Файдыш, Опт. и спектроск., 26, 469 (1969).
70. Ч. М. Брискина, В. Ф. Золин, М. А. Самохина, Там же, 20, 1081 (1966).
71. Л. С. Гайгерова, М. И. Гайдук, В. Ф. Золин, М. А. Самохина, Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1596 (1968).
72. В. Ф. Золин, М. А. Самохина, Я. И. Терской, сб. Спектроскопия. Методы и применения, «Наука», М., 1973, стр. 267.
73. В. Ф. Морица, В. Л. Ермолаев, Ю. К. Худенский, Опт. и спектроск., 23, 643 (1967).
74. В. Л. Ермолаев, В. С. Тачин, Там же, 27, 1007 (1969).
75. В. Ф. Морица, Е. Б. Свешникова, Там же, 31, 599 (1971).
76. В. Ф. Морица, Е. Б. Свешникова, Там же, 33, 950 (1972).
77. Е. Б. Свешникова, В. Ф. Морица, В. Л. Ермолаев, Там же, 36, 725 (1974).
78. В. Ф. Морица, Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 988 (1972).
79. N. Filipescu, G. W. Mushrush, J. Phys. Chem., 72, 3516 (1968).
80. P. J. Wagner, H. N. Schott, Там же, 72, 3702 (1968).
81. В. Л. Ермолаев, В. С. Тачин, Теор. эксп. хим., 9, 547 (1973).
82. S. I. Wawilow, Z. Phys., 53, 665 (1929).
83. P. Debye, Trans. Elektrochem. Soc., 82, 265 (1942).
84. Н. А. Казанская, В. Л. Ермолаев, А. В. Мошинская, А. А. Петров, Ю. И. Херузе, Опт. и спектроск., 28, 1150 (1970).
85. В. А. Геворкян, Дж. Х. Григорян, Ж. прикл. спектроск., 12, 876 (1970).
86. С. И. Вавилов, А. Н. Севченко, ДАН СССР, 27, 541 (1940).
87. А. П. Александров, Э. П. Волкова, В. Н. Генкин, Опт. и спектроск., 27, 439 (1969).
88. M. Kleinerman, J. Chem. Phys., 51, 2370 (1969).
89. В. Л. Ермолаев, В. С. Тачин, Опт. и спектроск., 29, 93 (1970).
90. В. С. Тачин, В. Л. Ермолаев, Там же, 29, 311 (1970).
91. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, «Мир», М., 1967, стр. 101.
92. В. Л. Ермолаев, В. С. Тачин, Опт. и спектроск., 38, 1138 (1975).
93. С. Паркер, Фотолуминесценция растворов, «Мир», М., 1972.
94. П. А. Шахвердов, в сб. Элементарные фотопроеессы в молекулах, «Наука», М.—Л., 1966, стр. 283.
95. J. W. Boag, Photochem. Photobiol., 8, 565 (1968).
96. Дж. Кальверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», М., 1968, стр. 479.
97. G. Porter, M. R. Torp, Proc. Roy. Soc., Lond., A315, 163 (1970).
98. V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta, G. S. Laurence, Coord. Chem. Rev., 15, 321 (1975).