

Применение люминесцентно-кинетических методов для изучения комплексообразования ионов лантаноидов в растворах

В.Л.Ермолаев, Е.Б.Свешникова

*Научно-исследовательский институт оптического приборостроения при Всероссийском научном центре «Государственный оптический институт им. С.И.Вавилова»
199034 Санкт-Петербург, Биржевая линия, 12, факс (812)218–2133*

Обсуждены механизмы безызлучательных переходов в ионах лантаноидов в растворах. Изложены результаты использования этого явления для изучения строения и констант устойчивости комплексов ионов лантаноидов в растворах. Рассмотрены возможности применения безызлучательного переноса энергии между ионами редкоземельных элементов для определения констант устойчивости их комплексов и детектирования мостиковых нестабильных биядерных комплексов. Обсуждены спектрально-люминесцентные методы определения скоростей быстрого лигандного обмена в комплексах лантаноидов в растворах.

Библиография — 62 ссылки.

Оглавление

I. Введение	962
II. Константы скорости безызлучательных переходов в ионах лантаноидов как индикатор строения их окружения	962
III. Применение безызлучательного переноса энергии между ионами лантаноидов для изучения комплексообразования	971
IV. Спектрально-люминесцентный метод определения скоростей быстрого лигандного обмена в комплексах ионов лантаноидов в жидких растворах	975

I. Введение

Люминесцентно-кинетические методы изучения комплексов лантаноидов в растворах в последние годы все шире используются учеными. Это обусловлено как доступностью для исследователей люминесцентно-кинетической аппаратуры (импульсные флуориметры, импульсные лазерные перестраиваемые источники), так и использованием Ln^{3+} в качестве люминесцентных меток в биологии и медицине.¹ Важную роль сыграл также прогресс в понимании механизма тушения люминесценции ионов Ln^{3+} .

В данном обзоре рассмотрены следующие вопросы: методы определения состава окружения люминесцирующего иона Ln^{3+} , основанные на измерении времени затухания его люминесценции; вариант метода, связанный с использованием явления безызлучательного переноса энергии между ионами; изучение тем же методом нестабильных мостиковых биядерных комплексов; спектрально-люминесцентные кинетические методы определения скоростей быстрого обмена лигандами у комплексов лантаноидов.

Известно, что химические свойства ионов Ln^{3+} близки, хотя и не тождественны. В то же время их спектрально-люминесцентные свойства сильно различаются. Это позволяет экспериментаторам подбирать удобные с точки зрения эксперимента ионы и на них проводить исследования в зависимости от поставленной задачи. Наибольшее число исследований люминесценции проведено на ионах Tb^{3+} и Eu^{3+} (см.^{1,2}). С одной стороны, эти ионы обладают заметным квантовым выходом люминесценции в большинстве используемых растворителей. С другой стороны, длинноволновые полосы спектров поглощения этих ионов лежат в области, где излучают эффективные перестраиваемые лазеры на красителях, что удобно для экспериментатора. Еще одним положительным моментом использования этих ионов является сильное влияние дейтерирования окружающих молекул на квантовые выходы и время затухания их люминесценции, что во многих случаях позволяет получить важную информацию о строении окружения иона Ln^{3+} .

II. Константы скорости безызлучательных переходов в ионах лантаноидов как индикатор строения их окружения

1. Современные представления о механизме безызлучательных переходов в ионах лантаноидов в растворах

Ионы Ln^{3+} люминесцируют не только в кристаллах и стеклах, но и в водных растворах.³ Однако с заметным выходом в воде люминесцируют только Gd^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} . Выходы люминесценции остальных ионов лантаноидов в воде малы. Выходы люминесценции ионов Ln^{3+} в различных средах

В.Л.Ермолаев. Доктор физико-математических наук, профессор, начальник лаборатории люминесценции и фотохимии НИИ ОП ВНИЦ «ГОИ им. С.И.Вавилова». Область научных интересов: безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения и его применение в химии.

Е.Б.Свешникова. Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. Область научных интересов: безызлучательные переходы и их применение для изучения химии координационных соединений.

Дата поступления 11 июля 1994 г.

подчиняются общей закономерности безызлучательных переходов. Вероятность последних тем меньше, чем больше энергия кванта электронной энергии, который переходит в энергию колебательного или поступательного движения и чем меньше максимальная энергия квантов колебаний в окружающих ион молекулярных группах.⁴

Важнейшим шагом на пути к пониманию механизма безызлучательных переходов в ионах Ln^{3+} стала работа⁵. Авторы этой работы обнаружили значительное (в десятки раз) увеличение времени затухания (τ) и квантового выхода (q) люминесценции ионов Eu^{3+} с уровня 5D_0 и Tb^{3+} с уровня 5D_4 при переходе от водного к дейтерированному раствору. Эффект был объяснен меньшим количеством высокочастотных квантов валентных колебаний молекул H_2O ($\nu_3^{\text{H}} \approx 3400 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с D_2O ($\nu_3^{\text{D}} \approx 2250 \text{ см}^{-1}$), необходимых для того, чтобы выполнялся закон сохранения энергии при безызлучательном переходе. Установлено также, что константа скорости безызлучательного перехода (k_{nr}) в ионах Eu^{3+} и Tb^{3+} линейно зависит от молекулярной доли H_2O в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ в качестве растворителя. Линейная зависимость k_{nr} ионов от доли групп OH в смеси была подтверждена Галагнером⁶ и Геллером,⁷ последним также для Dy^{3+} и Sm^{3+} . Эти факты указывают на независимость друг от друга тушащего действия каждого (O—H)-осциллятора, находящегося возле иона Ln^{3+} . Эти результаты позволяют сделать выбор между двумя моделями размена кванта энергии электронного возбуждения: размен с возбуждением отдельного высокого колебательного состояния окружающих ион лантаноида молекулярных групп; размен на совокупность колебаний нескольких молекулярных групп.

Аналогичный эффект дейтерирования в гидратированных кристаллах солей ионов лантаноидов наблюдали авторы работ^{8–10}. Полученные ими данные приведены в табл. 1, из которой видно, что τ ионов Ln^{3+} в гидратированных кристаллах близко к τ водных растворов и изменение τ при переходе от протонированных к дейтерированным кристаллам аналогично его изменению при дейтерировании водных растворов. Эти факты хорошо согласуются с тем, что внутренняя (первая) сфера, окружающая ион Ln^{3+} , как в воде, так и в кристаллах состоит из молекул воды.

2. Индуктивно-резонансная теория безызлучательных переходов в ионах лантаноидов

В работе¹¹ были развиты представления о безызлучательных переходах в ионах лантаноидов на основе индуктивно-резонансного переноса энергии от возбужденного иона Ln^{3+} к окружающим молекулярным группам с возбуждением их в высокие колебательные состояния. Вопросы переноса энергии от иона Ln^{3+} к молекулам воды обсуждались в упоминавшихся выше работах^{5,9}, однако в них не был конкретизирован механизм взаимодействия, инициирующий акт переноса энергии и позволяющий проводить полуэмпирические расчеты констант k_{nr} . В исследованиях^{11–13} предполагалось, что безызлучательные переходы обусловлены электромагнитными взаимодействиями между осциллятором, соответствующим излучательному электронному или вибронному переходу вниз с дезактивирующегося уровня, и осциллятором колебательного перехода в окружении иона, находящегося в энергетическом резонансе с электронным (вибронным) осциллятором.^{11–13} Схема энергетических уровней, поясняющая такую модель, приведена на рис. 1.

Таким образом, упомянутая модель, близка к модели переноса энергии в теории Ферстера¹⁴ с той разницей, что акцептором энергии является чисто колебательный осциллятор. Аналогично модели Ферстера предполагается, что после акта переноса энергии осуществляется быстрая (по сравнению со скоростью переноса) дезактивация возбужденного при переносе колебательного осциллятора. Такая гипотеза

Таблица 1. Времена затухания люминесценции ионов лантаноидов в обычной и дейтерированной воде и в гидратированных кристаллах

Ион (излучающий уровень)	Основа	<i>T</i> , К	τ , мкс	Ссылки
Tb^{3+} (5D_4)	H_2O	293	475	11
	D_2O	293	4000	11
	$\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	298	485	8
	$\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{D}_2\text{O}$	298	2390	8
	$\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (10% Tb^{3+})	300	429	9
	$\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (10% Tb^{3+})	300	482	9
Eu^{3+} (5D_0)	H_2O	293	125	11
	D_2O	293	4000	11
	$\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	298	130	8
	$\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{D}_2\text{O}$	298	1650	8
	$\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	300	116	9
	$\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{D}_2\text{O}$	300	750	9
Dy^{3+} ($^4F_{9/2}$)	H_2O	293	3	10
	D_2O	293	60	10
	$\text{GdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	293	4	10
	(1% Dy^{3+})			
	$\text{GdCl}_3 \cdot 6 \text{D}_2\text{O}$	293	67	10

находит экспериментальное подтверждение в работах по оценке скорости колебательной релаксации в растворах.¹⁵ Дальнейшим приближением, позволяющим производить конкретные расчеты констант скоростей безызлучательных переходов, является выбор мультипольного взаимодействия. В большинстве случаев можно ограничиться приближением взаимодействия электрических диполей, как это было сделано при выводе известной формулы Ферстера для константы скорости безызлучательного переноса электронной энергии между органическими молекулами.¹⁴ Экспериментальные подтверждения возможности данного приближения будут приведены ниже.

В диполь-дипольном приближении константа скорости безызлучательных переходов в ионах Ln^{3+} с данного возбужденного уровня может быть рассчитана, если известны: истинный спектр люминесценции (чисто электронный или вибронный) при переходе с данного уровня на все расположенные ниже электронные уровни данного иона, суммарная константа скорости излучения с данного уровня; количественные спектры колебательного поглощения окружающих ион молекулярных групп, лигандов и молекул растворителя в области перекрытия со спектром люминесценции иона; расстояния от иона до каждой молекулярной группы, которая ответственна за данное колебательное поглощение.

Выражение для k_{nr} в этом случае будет иметь следующий вид:

$$k_{\text{nr}} = \sum \frac{8.8 \cdot 10^{-25} k_e \bar{\epsilon}^2}{n^4 R_i^6} \int_0^\infty I^n(v) \epsilon_i^{\text{kol}}(v) v^{-4} dv, \quad (1)$$

где k_e — константа скорости электродипольного излучательного перехода с данного уровня на все нижележащие (с^{-1}), $\bar{\epsilon}^2$ — коэффициент, зависящий от взаимной ориентации взаимодействующих диполей (обычно используется усредненная величина $\bar{\epsilon}^2 = 2/3$), n — показатель преломления среды, R_i — расстояние от иона Ln^{3+} до соответствующих молекулярных групп (см), $I^n(v)$ — нормированный на единичную площадь спектр люминесценции с того же уровня в квантовых интенсивностях в шкале волновых чисел v (см^{-1}), $\epsilon_i^{\text{kol}}(v)$ — молярный десятичный коэффициент колебательного поглощения в основной и обертоновой областях молекуляр-

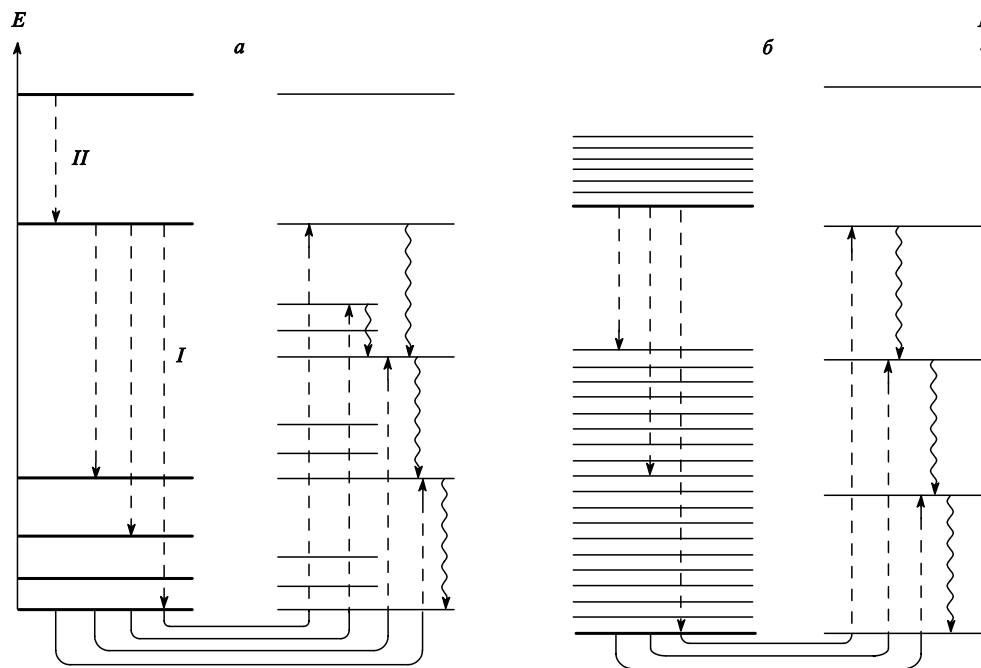


Рис. 1. Схема уровней энергии, поясняющая индуктивно-резонансную теорию безызлучательных переходов.

a — слабая вибронная связь (ионы Ln^{3+}); *I* — многофононный безызлучательный переход, *II* — однофононный безызлучательный переход; *б* — сильная (средняя) вибронная связь (ионы переходных металлов). На рисунках *a* и *б* слева показаны электронные (утолщенные линии) и вибронные (тонкие линии) уровни ионов; справа — промотирующе-акцептирующие колебательные уровни окружающих ион молекул; штриховыми вертикальными линиями обозначен перенос энергии, вызывающий безызлучательный переход между электронными уровнями ионов и возбуждение колебательных уровней окружения

ных групп, ответственных за полосы поглощения, перекрывающиеся со спектром люминесценции.

Конечно, учесть все молекулярные группы, окружающие ион Ln^{3+} в растворе, практически невозможно, да и их положение относительно иона обычно точно неизвестно. Однако следует учесть, что самые сильные взаимодействия, вызывающие безызлучательный переход, осуществляются с группами, непосредственно примыкающими к иону Ln^{3+} , т.е. находящимися во внутренней координационной сфере. Обычно такие молекулярные группы вносят наибольший вклад в величину k_{nr} . Лишь при отсутствии в слое, непосредственно примыкающем к иону, колеблющихся молекулярных групп, способных инициировать безызлучательный переход, например из-за малости величины колебательного кванта, необходимо в качестве основного вклада в k_{nr} учитывать влияние второго и более далеких слоев молекулярных групп, окружающих ион.

Во многих случаях целесообразно учитывать влияние лишь первой (внутренней) упорядоченной сферы молекул, окружающих ион (формула (1)), а более далекие молекулы считать непрерывной средой. Влияние удаленных молекул учитывают, используя формулу, выведенную Галаниным и Франком¹⁶ для затухания диполя в поглощающей среде

$$k'_{\text{nr}} = \frac{k_e}{16\pi^4 n^4 a^3} \int_0^\infty I^n(v) \alpha(v) v^{-4} dv, \quad (2)$$

где a — радиус сферы вокруг иона, в которой отсутствуют осцилляторы, поглощающие излучение иона Ln^{3+} ; $\alpha(v)$ — линейный коэффициент поглощения растворителя (см^{-1}). В случае учета действия молекул (групп) во внутренней сфере иона по формуле (1), величина a будет размером внутренней сферы, а вклад остальных молекул вне внутренней сферы будет рассчитываться по формуле (2) в приближении непрерывной среды.

Расчеты по формулам (1) и (2) позволяют учитывать влияние на безызлучательные переходы такого фактора, как электронно-колебательное взаимодействие через вибронную часть спектра люминесценции. У ионов Ln^{3+} вибронные спектры обычно малоинтенсивны и в большинстве случаев практически не влияют на величину k_{nr} . Они могут улучшать условия резонанса, если узкие полосы поглощения групп типа C—H не перекрываются с узкой полосой электронного перехода в ионе Ln^{3+} . Однако при подсчете k_{nr} в ионах переходных металлов, характеризующихся развитыми вибронными спектрами, перекрывание колебательных спектров поглощения с ними в большинстве случаев является определяющим. При этом, как было показано в теоретической работе¹⁷, важно, чтобы колебания можно было разделить на два вида: колебания, принимающие участие в формировании вибронного спектра люминесценции (акцептирующие), и колебания, спектр поглощения которых в области основных частот или обертонов перекрывается со спектром люминесценции (промотирующе-акцептирующие), так как они инициируют безызлучательный переход и акцептируют часть энергии. Другую часть разменивающегося кванта электронной энергии акцептируют колебания, активные в вибронном спектре. Схема электронно-колебательных уровней, иллюстрирующая этот подход, приведена на рис. 1.

В рамках такого подхода автоматически учитывается ангармонизм колебаний, поскольку для многофононного безызлучательного перехода спектр люминесценции $I^n(v)$, входящий в формулы (1) и (2), большей частью перекрывается с колебательным спектром в области обертонов и составных частот, который определяется ангармонизмом промотирующе-акцептирующих колебаний молекулярных групп, окружающих ион.

Посмотрим теперь, как согласуется индуктивно-резонансная теория безызлучательных переходов с полученными нами и известными из литературы экспериментальными

данными о временах затухания и квантовых выходах люминесценции ионов Ln^{3+} в растворах и других средах. Время затухания люминесценции ионов Ln^{3+} с энергетическим зазором $20000 \geq \Delta E \geq 4000 \div 5000 \text{ см}^{-1}$ сильно зависит от замены в молекулярных группах, расположенных вблизи иона, атомов протия на дейтерий. Эффект дейтерирования, несомненно, связан с изменением скорости безызлучательных переходов, поскольку параллельно с τ изменяется и выход люминесценции, а физических оснований для резкого увеличения константы скорости излучения при дейтерировании нет. С позиций индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов влияние дейтерирования определяется резким изменением колебательного поглощения из-за уменьшения частоты валентных колебаний при замене H на D. На рис. 2 представлены спектр люминесценции Dy^{3+} в D_2O и спектры колебательного поглощения H_2O и D_2O и H_2O в кристалле $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При сопоставлении спектров люминесценции (рис. 2, а) и спектров поглощения H_2O и D_2O (рис. 2, б, в) видно, что в случае D_2O интеграл перекрытия, входящий в формулы (1) и (2), будет во много раз меньше, чем тот же интеграл в случае H_2O .

Сравнение интегралов перекрытия спектров в формулах (1), (2) для обычных и дейтерированных соединений позволяет, если известны спектры люминесценции и колебательного поглощения, рассчитать влияние дейтерирования на константу скорости безызлучательного перехода в данных ионе и окружении. Как видно из табл. 2, для большинства ионов Ln^{3+} эффект дейтерирования окружающих ион молекул рассчитывается по формулам (1) и (2) с удовлетворительной точностью. В табл. 2 приведены также экспериментально определенные величины времен затухания люминесценции

$$\tau = (k_e + k_{\text{nr}})^{-1},$$

где k_e — константа скорости излучения с данного уровня иона, а k_{nr} — константа скорости безызлучательного перехода с него же. Поскольку при дейтерировании окружающих ион молекул k_e не изменяется, а изменяется только k_{nr} , зависимость τ от дейтерирования для разных величин энергетических зазоров будет следующей: для больших зазоров $\Delta E \approx 30000 \text{ см}^{-1}$ (например, для Gd^{3+}) величина константы k_{nr} будет изменяться на много порядков, однако τ практически не будет зависеть от дейтерирования, поскольку в этой области $k_e \gg k_{\text{nr}}$ и, следовательно, $\tau \approx k_e^{-1}$. Для средних зазоров $\Delta E = 20000 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ константа k_{nr} будет меньше зависеть от дейтерирования, но в этой области $k_{\text{nr}} \geq k_e$ и τ будет сильно возрастать при дейтерировании окружающих ион молекул ($\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$, $\text{Yb}^{3+} (^2F_{5/2})$,

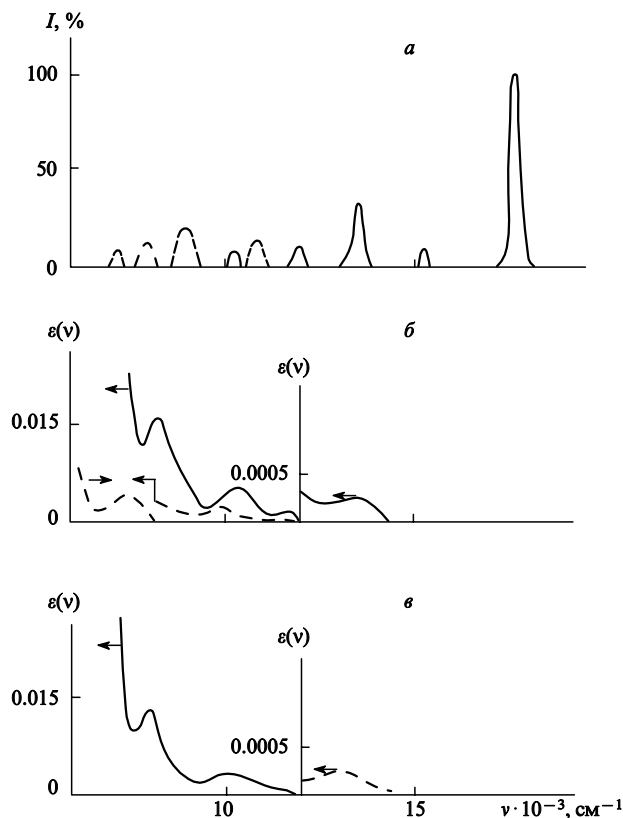


Рис. 2. Спектры люминесценции иона Dy^{3+} в D_2O (а) (штриховой линией изображены полосы люминесценции, масштаб которых увеличен в 10 раз), спектры поглощения H_2O (сплошная линия) и D_2O (штрих) в растворе (б) и спектры H_2O в кристалле $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в) при 293 К

$\text{Dy}^{3+} (^4F_{9/2})$, $\text{Nd}^{3+} (^4F_{3/2})$). Для области $\Delta E \leq 4000 \text{ см}^{-1}$, в которой $k_{\text{nr}} \gg k_e$ (для окружения с атомами H и D), зависимость k_{nr} и τ от окружения будет определяться перекрытием структурного спектра люминесценции иона Ln^{3+} со спектром колебательного поглощения и может меняться от очень большой величины для $\text{Er}^{3+} (^4I_{11/2})$ в воде до небольшой — $\text{Er}^{3+} (^4I_{11/2})$ и $\text{Pr}^{3+} (^3P_0)$ в диметилсульфоксиде и даже отсутствия влияния дейтерирования — $\text{Eu}^{3+} (^5D_1)$. В этой области возможен и противоположный эффект дейтерирования — уменьшение τ в D-содержащих молекулах.

Таблица 2. Экспериментально определенные (I) и рассчитанные (II) по формулам (1) и (2) значения k_{nr} ионов лантаноидов в обычных и дейтерированных растворителях

Ln^{3+}	Переход	$\Delta E^{\text{min}}, \text{см}^{-1}$	Растворитель	$k_{\text{nr}}^{\text{H}}/k_{\text{nr}}^{\text{D}}$		$\tau^{\text{D}}/\tau^{\text{H}}$	
				I	II	I	II
Eu^{3+}	$^5D_0 - ^7F_i$	12150	$\text{H}_2\text{O}; \text{D}_2\text{O}$	48	38	33	—
Yb^{3+}	$^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$	10300	$\text{H}_2\text{O}; \text{D}_2\text{O}$	25	55	25	55
Dy^{3+}	$^4F_{9/2} - ^6F_i, ^6H_j$	7000	$\text{H}_2\text{O}; \text{D}_2\text{O}$	20	18	20	18
Nd^{3+}	$^4F_{3/2} - ^4I_i$	5000	$\text{H}_2\text{O}; \text{D}_2\text{O}$	5.0	9.0	5.0	9.0
Er^{3+}	$^4I_{11/2} - ^4I_{13/2}$	3600	$\text{H}_2\text{O}; \text{D}_2\text{O}$	100	80	100	80
	$^4I_{11/2} - ^4I_{13/2}$	3600	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}; (\text{CD}_3)_2\text{SO}$	4.5	3.0	3.0	4.5
Pr^{3+}	$^3P_0 - ^1D_2$	3500	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}; (\text{CD}_3)_2\text{SO}$	3.0	5.0	3.0	5.0
Eu^{3+}	$^5D_1 - ^5D_0$	1750	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}; (\text{CD}_3)_2\text{SO}$	1.0	—	1.0	—

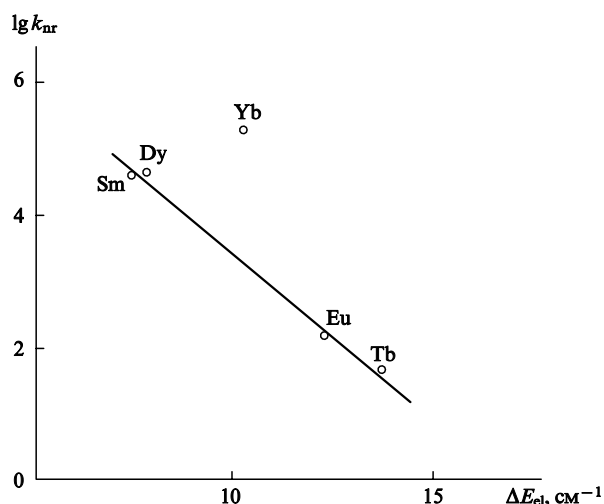


Рис. 3. Зависимость константы скорости безызлучательных переходов с резонансных уровней ионов Ln^{3+} в метаноле- d_1 (293 К) от разности энергий излучающего и ближайшего к нему, расположенного ниже, уровня

Для ионов Ln^{3+} в определенном окружении, в том случае, если безызлучательный переход является многофононным, т.е. $\Delta E_{\text{эл}} \geq 2h\nu_{\text{кол}}^{\text{max}}$, наблюдается близкая к обратной экспоненциальная зависимость k_{nr} от величины энергетического зазора $\Delta E_{\text{эл}}$ между излучающим уровнем и ближайшим расположенным ниже. Такая экспоненциальная зависимость k_{nr} от $\Delta E_{\text{эл}}$ объясняется тем, что интенсивность обертонов колебательных переходов спадает приблизительно в геометрической прогрессии с увеличением номера обертона.¹⁸

С точки зрения индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов обратная экспоненциальная зависимость k_{nr} от ΔE для многофононных переходов является частным случаем более общей зависимости — пропорциональной зависимости k_{nr} от интеграла перекрытия спектров люминесценции ионов Ln^{3+} и колебательного поглощения молекул, окружающих ион, при приближительном постоянстве k_e и распределения квантовой интенсивности в спектре люминесценции. Рисунок 3 иллюстрирует такую зависимость. Заметное отклонение значения k_{nr} иттербия обусловлено тем, что у этого иона интенсивная люминесценция наблюдается в длинноволновой полосе, в то время как для остальных ионов (Sm^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} и Tb^{3+}) длинноволновые полосы составляют малую часть суммарной интенсивности люминесценции (см., например, рис. 2).

Согласно индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов, для взаимодействия электрических диполей в ионе Ln^{3+} и окружающих его лигандах величина вклада в k_{nr} обратно пропорциональна шестой степени расстояния между ними. Электромагнитные взаимодействия, вызывающие безызлучательные переходы, являются универсальными и не должны зависеть от наличия или отсутствия химических связей между ионом и молекулярной группой, на которой осуществляется размен.

Предположив наличие диполь-дипольного взаимодействия, мы сравнили экспериментальные и теоретические зависимости k_{nr} от расстояния между ионом Ln^{3+} и наиболее активными в размене группами ОН и СН. Для этого была использована формула (2), причем поглощающая среда считалась непрерывной, а зависимость от расстояния выражалась через сферу радиусом a . Предполагалось, что в сфере отсутствуют молекулярные группы с высокочастотными колебаниями, вызывающими размен электронной энергии иона. В табл. 3 приведены значения k_{nr} для Dy^{3+} и Yb^{3+} в различных растворителях по мере удаления групп СН от иона и значения произведения $k_{\text{nr}} a^3$, которое должно сохра-

Таблица 3. Зависимость k_{nr} от расстояния иона Ln^{3+} до промотирующе-акцептирующих колебательных осцилляторов

Фрагмент структуры комплекса (расстояние Ln—O, Å)	$\text{Dy}^{3+} (^4F_{9/2})$			$\text{Yb}^{3+} (^2F_{5/2})$		
	$k_{\text{nr}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{nr}} a^3$	$k_{\text{nr}} a^5$	$k_{\text{nr}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{nr}} a^3$	$k_{\text{nr}} a^5$
$\text{Ln} \cdots \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ (2.2; 2.5) ^a	33	см. ^b	см. ^b	590	см. ^b	см. ^b
$\text{Ln} \cdots \begin{array}{c} \text{D} \\ \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (3.6; 3.9) ^a	5.0	3.0 ^c	4.5 ^c	22	10.0 ^c	1.3 ^c
$\text{Ln} \cdots \text{O}=\text{S} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (5.0; 5.3) ^a	2.5	3.7	10.5	5.5	6.9	1.7
$\text{Ln} \cdots \text{O}=\text{P} \begin{array}{c} \text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \diagdown \\ \text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$ (6.0; 6.3) ^a	1.5	3.8	15	4.5	9.7	3.5

^a Здесь и далее большее расстояние относится к Dy^{3+} , меньшее — к Yb^{3+} .

^b Водные растворы не включены в столбцы сравнения, поскольку частота колебаний группы ОН заметно отличается от частоты колебаний группы СН.

^c Относительные единицы.

Таблица 4. Влияние внешнесферного растворителя на τ и $k_{\text{нр}}$ комплексов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3$ при 293 К

Комплекс	τ , мкс		$k_{\text{нр}}$, с ⁻¹	
	толуол- <i>h</i> ₈	CCl_4	толуол- <i>h</i> ₈	CCl_4
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP-}h_{27})_3$	2.1	3.0	$4.8 \cdot 10^5$	$3.3 \cdot 10^5$
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP-}d_{27})_3$	350	1100	$2.5 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^2$
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP-}h_{27})_3$	—	130	—	$7.7 \cdot 10^3$
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP-}d_{27})_3$	—	1600	—	0
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP-}h_{27})_3$	1600	1600	0	0

няться постоянным, если взаимодействуют электрические диполи и, следовательно, справедлива формула (2). Также приведены значения произведения $k_{\text{нр}} a^5$, которое сохранилось бы постоянным, если бы взаимодействие, обуславливающее безызлучательный переход, определялось взаимодействием электрических квадруполь и диполя, т.е. формула для $k_{\text{нр}}$ имела бы вид:

$$k_{\text{нр}}^q = \frac{9k_e}{32\pi^6 n^6 a^5} \int I^n(v) \alpha(v) v^{-6} dv.$$

Подтверждением дальнедействующего и нехимического характера взаимодействий, ответственных за безызлучательные переходы в ионах Ln^{3+} , является влияние на τ ($k_{\text{нр}}$) иона растворителя, находящегося во внешней сфере такого громоздкого комплекса, как $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP-}d_{27})_3$ (здесь $\text{TBP-}d_{27}$ — полностью дейтерированный три-*n*-бутилфосфат).

В табл. 4 приведены значения τ и $k_{\text{нр}}$ комплексов ионов лантаноидов с нитратными анионами и обычным и полностью дейтерированным три-*n*-бутилфосфатом, растворенных в CCl_4 и толуоле-*h*₈. Толуол-*h*₈ находится от ионов Nd^{3+} и Sm^{3+} на расстоянии больше 6 Å и не связан с ними никакими химическими связями, однако он заметно влияет на τ и, следовательно, на $k_{\text{нр}}$ данных ионов.

Еще одним подтверждением индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов можно считать результаты изучения люминесценции иона Dy^{3+} в обычном и полностью дейтерированном ацетонитриле. Дело в том, что частота валентного колебания группы $\text{C}\equiv\text{N}$, непосредственно примыкающей к иону Dy^{3+} (2254 см^{-1}) близка к частоте валентного колебания связи $\text{C}-\text{D}$ (2257 см^{-1}). Можно ожидать, что τ иона Dy^{3+} в полностью дейтерированном ацетонитриле будет значительно меньше, чем в полностью дейтерированных диметилсульфоксиде и ацетоне, поскольку частоты валентных колебаний групп $\text{S}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ значительно ниже. Однако измерения показали, что τ для Dy^{3+} в CD_3CN равно 320 мкс (см.²⁰). Приведенное в статье Хааса и др.¹⁹ значение τ для Dy^{3+} в CD_3CN , равное 13.3 мкс, несомненно, является ошибочным, что обусловлено неконтролируемой примесью воды в растворе. Измеренное нами τ в ~ 1.5 раза больше, чем τ иона Dy^{3+} в диметилсульфоксиде-*d*₆ (235 мкс) и ацетоне-*d*₆ (235 мкс) и вдвое больше, чем τ в полностью дейтерированном метаноле (150 мкс). Объяснение этому факту дано в работе²⁰, в которой путем сравнения ИК-спектров обычного и дейтерированного ацетонитрила показано, что связь $\text{C}\equiv\text{N}$, обладая сильной полосой поглощения у 2254 см^{-1} , имеет малую ангармоничность колебаний и интенсивность ее обертонов мала. В то же время колебания $\text{C}-\text{D}$, имеющие меньшую интенсивность в области основной частоты по сравнению с колебанием $\text{C}\equiv\text{N}$, в области обертонов из-за большей ангармоничности становятся основными колебаниями, определяющими спектр поглощения. Следовательно, они дают наибольший вклад в интеграл перекрытия со спектром

люминесценции Dy^{3+} и поэтому их вклад в величину $k_{\text{нр}}$ иона Dy^{3+} основной, несмотря на большее удаление от иона. Это полностью согласуется с экспериментальными данными.

В заключение необходимо сказать о погрешностях при расчетах $k_{\text{нр}}$ по индуктивно-резонансной теории. Во-первых, в жидких растворах из-за быстрого лигандного обмена с окружением наблюдается усредненная картина и τ будет складываться из τ быстро меняющихся различных конформаций окружения иона. До тех пор пока время обмена меньше τ , затухание будет экспоненциальным. Если время обмена лигандами станет больше или равно τ , затухание люминесценции будет неэкспоненциальным, поскольку каждый вид комплекса затухает со своим τ . Время обмена лигандами у ионов Ln^{3+} в воде составляет величину порядка 10^{-7} с (см.²¹). Таким образом, если в растворе сосуществуют различные комплексы, то для времен менее 100 нс будет наблюдаться неэкспоненциальное затухание люминесценции.

Следующий источник погрешности расчетов $k_{\text{нр}}$ — неточное знание взаимного расположения лигандов и иона, особенно в жидких растворах. Еще один источник погрешности заключается в том, что в качестве спектра колебательного поглощения мы в большинстве случаев берем спектр чистого растворителя, а не молекул, непосредственно координированных с ионом Ln^{3+} . Спектры последних, особенно для ОН-групп воды или спиртов, у которых кислород непосредственно связан с ионом Ln^{3+} , отличаются по частотам и ангармонизму колебаний, что, несомненно, вносит определенную погрешность в расчет $k_{\text{нр}}$. В ряде случаев не учитывается взаимная ориентация дипольного момента электронного перехода в ионе и колебательного поглощения в окружении, поскольку в формуле (1) используется усредненное значение $\langle \cos^2 \theta \rangle = 2/3$. Заметную погрешность в расчеты $k_{\text{нр}}$ вносит величина k_e , входящая в формулы (1) и (2), особенно, когда ее экспериментальное определение затруднено и приходится использовать рассчитанное значение, определенное по методу Джада — Оффельта. Тем не менее сравнение экспериментальных и теоретических значений $k_{\text{нр}}$ в воде и гидратированных кристаллах указывает на то, что даже для воды изменения частот и ангармоничности не играют определяющей роли при расчетах $k_{\text{нр}}$.

Еще одно сомнение связано с размером взаимодействующих диполей и возможностью использовать разложение по степеням расстояния между ионом и промотирующе-акцептирующими группами. Следует, однако, заметить, что размер излучающего диполя меньше 0.6 Å, т.е. меньше размера 4*f*-оболочки ионов Ln^{3+} ; размер динамического осциллятора высокочастотного колебания близок к амплитуде смещения легкого атома, т.е. $b = (2\hbar/m\omega)^{1/2} \approx 0.1 \text{ Å}$, а расстояние между взаимодействующими центрами больше 2.4 Å (см.²²). Таким образом, условия вывода формулы (1) выполняются удовлетворительно.

В табл. 5 представлены времена затухания люминесценции наиболее часто используемых ионов Ln^{3+} в различных растворителях. Результаты обработки этих данных приведены в табл. 6. Эти результаты представляют собой оценки вкладов в $k_{\text{нр}}$ различных молекулярных групп, находящихся на разных расстояниях от иона Ln^{3+} для шести ионов. Оценки, естественно, достаточно грубые, поскольку в большинстве случаев мы имеем совокупное влияние на $k_{\text{нр}}$ внутренней и более далеких сфер, окружающих ион. Замещая молекулы во внутренней сфере, мы, как правило, одновременно изменяем поглощение всей остальной массы раствора и, следовательно, ее вклад в $k_{\text{нр}}$. Кроме того, для оценки вклада отдельной молекулярной группировки необходимо по возможности точно знать количество молекулярных групп во внутренней координационной сфере иона, что не всегда доступно. На эту величину влияет также изменение константы скорости излучения при изменении окружения ионов

Таблица 5. Энергетические и кинетические параметры и времена затухания люминесценции ионов лантаноидов (мкс) в растворах азотнокислых солей ионов при 293 К (см. ^{1, 10–13, 20})

Параметр, растворитель	Tb ³⁺	Eu ³⁺	Dy ³⁺	Sm ³⁺	Yb ³⁺	Eu ³⁺
	${}^5D_4 - \sum_i {}^6F_i$	${}^5D_0 - \sum_i {}^7F_i$	${}^4F_{9/2} - \sum_{i,j} {}^6F_i, H_j$	${}^4G_{5/2} - \sum_{i,j} {}^6F_i, H_j$	${}^5F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$	${}^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2}$
<i>Параметры</i>						
$\Delta E_{\text{el}}^{\text{min}}, \text{см}^{-1}$	14 800	12 150	7850	7400	10 300	3650
$k_{\text{e}}, \text{с}^{-1}$	100–550	70–600	750–2500	710–2000	2500	—
<i>Времена затухания</i>						
H ₂ O	475	125	3	3	0.17	0.00012
D ₂ O	4000	4000	60	75	4.25	0.012
CH ₃ OH	1240	390	9	10.5	0.9	—
CD ₃ OH	1330	415	12	16	—	0.00077
CH ₃ OD	2600	2200	20	22	4.5	—
CD ₃ OD	3000	3300	150	175	12.5	0.033
(CH ₃) ₂ SO	2600	1400	40	18	18	0.04
(CD ₃) ₂ SO	—	—	235	255	149	0.18
(CH ₃) ₂ CO	1200	1350	74	—	—	—
(CD ₃) ₂ CO	—	—	235	—	—	—
CH ₃ CN	1900	1350	80	—	—	—
CD ₃ CN	—	—	320	—	—	—
(C ₃ H ₇ O) ₃ PO	1800	1600 ^a	100 ^s	130 ^a	22	—
(C ₃ D ₇ O) ₃ PO	1800	1600 ^a	500 ^a	1100 ^a	—	—
POCl ₃ + SnCl ₄	—	3900	1300	2700	—	—

^a Раствор комплексов Ln(NO₃)₃(TBP)₃ в CCl₄.

Ln³⁺. Оценки вклада в величину k_{nr} первой и всех остальных сфер, сделанные по формуле (2) в диполь-дипольном приближении для молекул воды, дают отношение $\sim 7:1$, если взять расстояния до первой и второй координационных сфер, равными соответственно 2.36 и 4.50 Å (по данным ²² дифракции рентгеновских лучей).

3. Определение констант устойчивости комплексов ионов лантаноидов в жидких растворах методом безызлучательных переходов

В одной из первых работ, посвященных изучению влияния дейтерирования растворителя на интенсивность (I) и время затухания люминесценции ионов Ln³⁺, Кропп и Уиндзор ⁵ обратили внимание на зависимость τ и I от присутствия в воде анионов различных кислот и pH среды. В работе ²⁷ они

первые предложили оценивать количество молекулярных групп OH, непосредственно присоединенных к иону Ln³⁺ и обладающих высокочастотными колебаниями по изменению величин τ и I при комплексообразовании. При этом было использовано свойство независимого действия каждого осциллятора на дезактивацию иона (линейная зависимость k_{nr} от концентрации OH-групп в растворе).

Кропп и Уиндзор ²⁷ измеряли зависимость времен затухания люминесценции ионов Eu³⁺ и Tb³⁺, растворенных в обычной и дейтерированной воде, от концентрации KOOSCH₃ и KOOSCD₃ (0–5 моль · дм^{–3}). При одинаковой концентрации ионов ацетата и ионов лантаноидов можно написать следующее выражение для разности обратных времен затухания люминесценции в обычной и дейтерированной воде:

Таблица 6. Приблизительная оценка вклада молекулярных групп, расположенных на различных расстояниях от ионов Ln³⁺, в величину k_{nr} (с^{–1}), по данным работ ^{1, 2, 11–13, 21–29}

Ln ³⁺	Уровень	O–H 2.2–2.5 Å	N–H 2.2–2.5 Å	CH ₃ 3.6–3.9 Å	CH ₃ 5.0–5.3 Å	C ₃ H ₇ 6.0–6.3 Å	C–D 2.2–2.5 Å
Tb ³⁺	5D_4	100–200	70	12	—	—	—
Eu ³⁺	5D_0	400–500	800–1000	40	—	—	10
Dy ³⁺	${}^4F_{9/2}$	20 000	—	9000	1700	900	1000
Sm ³⁺	${}^4G_{5/2}$	18 000	—	9000	4300	750	700
Yb ³⁺	${}^4F_{5/2}$	$3.5 \cdot 10^5$	—	36 000	6000	5000	$1.3 \cdot 10^4$
Er ³⁺	${}^4I_{11/2}$	$(3–5) \cdot 10^8$	—	—	$3.3 \cdot 10^6$	—	$5 \cdot 10^6$

$$(\tau^H)^{-1} - (\tau^D)^{-1} = m(k_{nr}^{H_2O} - k_{nr}^{D_2O}) + \{k_e^H([Ac^-]) - k_e^D([Ac^-])\},$$

где m — число молекул воды во внутренней сфере иона при данной концентрации ацетата, $k_{nr}^{H_2O}$, $k_{nr}^{D_2O}$ — константы скорости безызлучательных переходов в ионе Ln^{3+} , вызываемые молекулой H_2O и D_2O соответственно. Выражение во второй скобке в правой части уравнения равно нулю, поскольку k_e иона Ln^{3+} в присутствии одинаковой концентрации ацетата одинаковы в H_2O и D_2O . Оценка вклада в константу тушения одной молекулы воды дала следующие результаты (k_{nr} , c^{-1}):

для Eu^{3+}

$$k_{nr}^{H_2O} = 9400/m_s; k_{nr}^{D_2O} = 370/m_s;$$

для Tb^{3+}

$$k_{nr}^{H_2O} = 2200/m_s; k_{nr}^{D_2O} = 275/m_s,$$

где m_s — число молекул воды во внутренней гидратной оболочке иона, если в ней отсутствуют иные лиганды. Кропп и Уиндзор предполагали, что $k_{nr}^{H_2O}$ и $k_{nr}^{D_2O}$ не зависят от концентрации ацетата. С нашей точки зрения, это неправильно, так как в соответствии с формулой (1) $k_{nr}^{H_2O}$ и $k_{nr}^{D_2O}$ будут пропорциональны k_e , а для Eu^{3+} и Tb^{3+} , как показано самими Кроппом и Уиндзором, k_e зависит от концентрации иона ацетата.

Позднее Хоррокс и сотр.^{2, 28, 29} использовали этот метод для определения количества молекул воды в сложных комплексах ионов Ln^{3+} , в частности, в комплексах, представляющих интерес для биологов. Количество координированных молекул воды определялось по формуле

$$m = \frac{(\tau^H)^{-1} - (\tau^D)^{-1}}{k_{nr}^{H_2O}(Ln)},$$

где $k_{nr}(Eu) = 952 \text{ c}^{-1}$; $k_{nr}(Tb) = 238 \text{ c}^{-1}$. Была обнаружена линейная зависимость $(\tau^H)^{-1} - (\tau^D)^{-1}$ от количества молекул воды в первой координационной сфере различных комплексов, определенного по данным рентгеноструктурного анализа. Однако, по нашему мнению, и в этом случае необходимо ввести поправку на изменение k_e и распределение интенсивности в спектрах люминесценции Ln^{3+} , в особенности для самых длинноволновых полос.

Ввиду изложенного нам представляется более правильным не брать время затухания люминесценции прямо для оценки количества молекул воды или других лигандов в первой координационной сфере (как предлагалось в работах Кроппа и Уиндзора, а также Хоррокса), а использовать его в качестве индикатора в методе соответственных растворов (как это было сделано в работе³⁰). Известно,²¹ что для большинства комплексов ионов Ln^{3+} обмен лигандами в растворе осуществляется достаточно быстро по сравнению с временами затухания люминесценции ионов, обладающих заметными выходами. В этом случае затухание люминесценции будет экспоненциальным, и константа скорости затухания возбужденного состояния иона Ln^{3+} будет определяться следующим выражением:

$$\bar{k} = \bar{\tau}^{-1} = \frac{\sum_{n=0}^N \tau_n^{-1} \beta_n^* [L]^n}{\sum_{n=0}^N \beta_n^* [L]^n}, \quad (3)$$

где τ_n — время затухания люминесценции соответствующего комплекса, β_n^* — полная константа устойчивости комплекса с n лигандами и с ионом в возбужденном состоянии, $[L]$ —

равновесная концентрация свободного лиганда. Константа скорости затухания возбужденного состояния иона является суммой двух компонент: константы скорости излучения и константы скорости безызлучательных переходов. Обе константы зависят от состава комплекса, однако в большинстве случаев изменение k_{nr} при изменении структуры комплекса значительно больше, чем изменение k_{en} . Принимая во внимание данные табл. 5 и 6 и зная структуру замещающего и замещаемого лигандов, можно оценить величину изменения при замещении k_{nr} для различных ионов Ln^{3+} . Если при замене, например, у Ln^{3+} молекулы ацетона на молекулу диметилсульфоксида k_{nr} изменяется мало, то чувствительность метода можно резко увеличить, взяв в качестве одного из лигандов полностью дейтерированную молекулу, т.е. $(CD_3)_2CO$ и $(CD_3)_2SO$ или наоборот. При этом, естественно, следует учитывать скорость изотопного обмена водорода на дейтерий.

Величина $\bar{k} = \tau^{-1}$, как это видно из формулы (3), является функцией только равновесной концентрации свободного лиганда $[L]$. Эксперимент показывает, что данная функция однозначна. В этом случае для определения констант устойчивости можно применить метод соответственных растворов.³¹ Этот метод был использован в работе³⁰ для определения констант устойчивости комплексов Eu^{3+} с водой в ацетоне. На рис. 4 приведена серия кривых, отражающих зависимость τ от концентрации воды в сухом ацетоне. Принимая во внимание уравнение баланса

$$c_L = \bar{n}c_{Eu} + \bar{n}^*c_{Eu^*} + [L], \quad (4)$$

(где c_L и $[L]$ — общая и равновесная концентрации лиганда соответственно, $\bar{n}$ и $\bar{n}^*$ — среднее число лигандов у невозбужденных и возбужденных ионов), а также тот факт, что при люминесцентных измерениях концентрация невозбужденных ионов всегда на несколько порядков превышает концентрацию возбужденных, т.е. $c_{Eu} \gg c_{Eu^*}$, вторым членом в правой части уравнения (4) можно пренебречь. С помощью кривых, представленных на рис. 4, и уравнения (4) была определена функция образования системы $Eu-H_2O$ в ацетоне. Она приведена на рис. 5. Подчеркнем, что это функция $\bar{n}$ от $[L]$ для невозбужденных ионов Eu^{3+} , поэтому ее можно сравнивать с результатами традиционных химических методов.

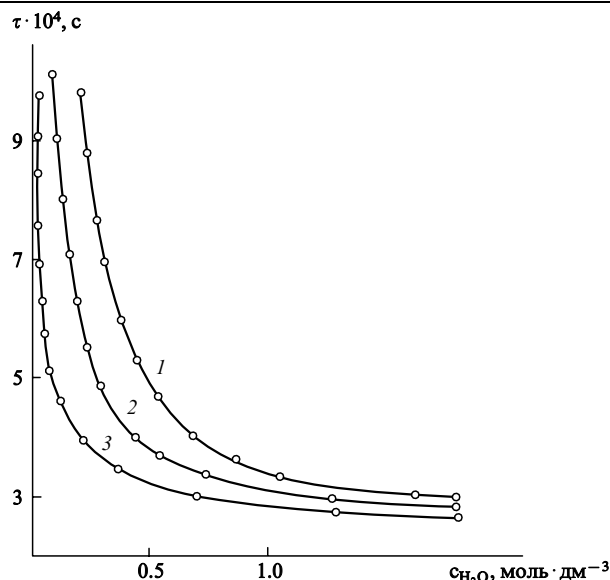


Рис. 4. Зависимость времени затухания люминесценции раствора нитрата европия в ацетоне от общей концентрации воды при 293 К c_{Eu} , $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$: 1 — 0.18; 2 — 0.09; 3 — 0.01

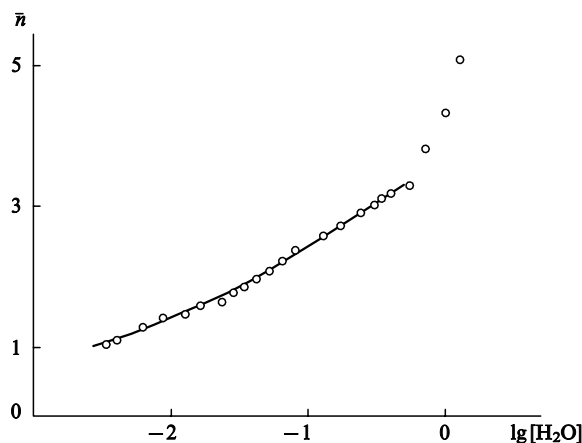


Рис. 5. Зависимость среднего числа молекул воды в первой координационной сфере иона Eu^{3+} (раствор нитрата европия в ацетоне) от концентрации свободного лиганда $[\text{H}_2\text{O}]$ при 293 К

Имея набор значений $\bar{n}$ и $[\text{L}]$, можно из выражения

$$\bar{n} = \frac{\sum n\beta_n[\text{L}]^n}{\sum \beta_n[\text{L}]^n}$$

рассчитать константы устойчивости комплексов. Расчет был проведен по методу наименьших квадратов (МНК) для трех и четырех видов комплексов. Более точные значения получились для четырех видов (i) комплексов.³⁰

i	$\beta_i \cdot 10^{-(n+2)}$, (моль $\cdot$ дм $^{-3}$) i	K_i , (моль $\cdot$ дм $^{-3}$) i
1	1.27 ± 0.2	1.27 ± 0.2
2	5.6 ± 0.6	44.1 ± 8.6
3	4.4 ± 0.8	7.9 ± 1.6
4	5.9 ± 0.9	1.34 ± 0.4

В области $\bar{n} \geq 3$ функция $\bar{n} - \lg [\text{H}_2\text{O}]$ имеет резкий излом (см. рис. 5). Предположено, что с увеличением концентрации воды в ацетоне и внедрением в первую координационную сферу Eu^{3+} более трех молекул воды начинается вытеснение водой анионов NO_3^- . Появление в растворе свободных анионов NO_3^- (второго типа комплекссообразователя), конкурирующих с Eu^{3+} за молекулы воды, не учитывается в методе соответственных растворов, так что метод в этой области дает завышенные значения $\bar{n}$.

Предположение о вытеснении водой аниона NO_3^- при $\bar{n} \geq 2.5 \div 3.0$ было проверено в работе³⁰ люминесцентным методом переноса энергии. Зависимость средней константы скорости переноса энергии от Eu^{3+} к Nd^{3+} в ацетоне от среднего числа молекул воды около Eu^{3+} приведена на рис. 6. Концентрация Eu^{3+} (0.19 моль $\cdot$ дм $^{-3}$) была в 19 раз больше концентрации Nd^{3+} (0.01 моль $\cdot$ дм $^{-3}$), что позволило использовать значения $\bar{n}$, полученные выше. При $\bar{n} = 2.5 \div 3.0$ начинается резкое падение k'_i , которое обусловлено появлением кулоновского отталкивания между комплексами донора Eu^{3+} и акцептора Nd^{3+} при замещении в них анионов NO_3^- молекулами воды. Поэтому при расчете констант устойчивости использовались только значения для $\bar{n} \leq 2.9$.

На рис. 7 приведена зависимость средней константы скорости дезактивации $\bar{k} = \bar{\tau}^{-1}$ ионов Eu^{3+} в ацетоне от среднего количества молекул воды $\bar{n}$ в первой координационной сфере иона. В области $\bar{n}$ от 1 до 3 зависимость $\bar{k}$ от $\bar{n}$ близка к линейной. Это указывает на то, что константа излучения k комплексов, содержащих от одной до трех молекул воды, остается постоянной.

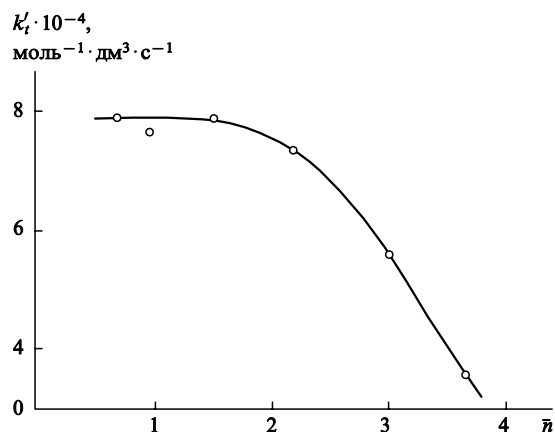


Рис. 6. Зависимость средней константы скорости переноса энергии от европия на неодим в ацетоне от среднего числа молекул воды в первой координационной сфере Eu^{3+} .
 $c_{\text{Eu}} = 0.19$; $c_{\text{Nd}} = 0.01$ моль $\cdot$ дм $^{-3}$

Люминесцентно-кинетический метод позволяет изучать влияние изменения температуры на строение окружения ионов лантаноидов в жидких растворах. В работах^{32,33} обнаружено, что время затухания люминесценции Eu^{3+} и Tb^{3+} в низкодонорных по Гутману растворителях (ацетонитриле, ацетоне, этилацетате) увеличивается с ростом температуры, в отличие от обычно наблюдаемого температурного тушения люминесценции. В то же время в высокодонорных растворителях (диметилсульфоксид, диметилформамид, вода) τ ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} не зависит от температуры в широком температурном интервале.

Доказано,^{32,33} что рост τ с температурой в низкодонорных растворителях обусловлен удалением из внутренней сферы ионов остаточных молекул воды и заменой их молекулами растворителя, обладающими меньшими дезактивирующими способностями. На рис. 8 приведены кривые изменения τ для Eu^{3+} в частично осушенном ацетоне от температуры. С помощью этих кривых определена энергия активации отщепления последней молекулы воды от иона Eu^{3+} в ацетоне ($36 \cdot 10^3$ Дж $\cdot$ моль $^{-1}$).

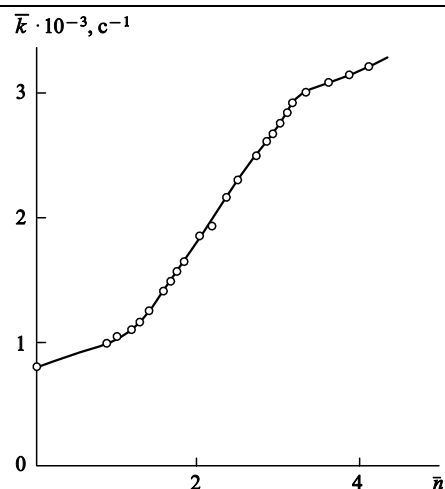


Рис. 7. Зависимость средней константы скорости дезактивации возбужденных ионов Eu^{3+} в ацетоне от среднего числа молекул воды в первой координационной сфере иона Eu^{3+}

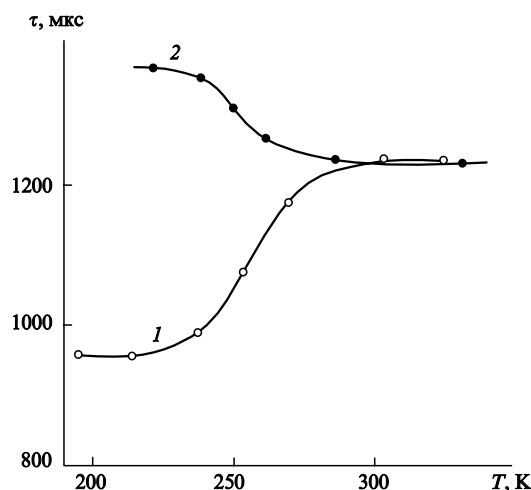


Рис. 8. Зависимость времени затухания люминесценции $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ($c_{\text{Eu}} = 0.01$ моль $\cdot$ дм $^{-3}$) в частично осушенном ацетоне от температуры.

1 — с добавкой H_2O ($c_{\text{H}_2\text{O}} < c_{\text{Eu}}$); 2 — с добавкой D_2O ($c_{\text{D}_2\text{O}} < c_{\text{Eu}}$)

Следует отметить метод изучения внутренней координационной сферы иона Tb^{3+} в низкодонорных растворителях (ацетонитриле) по излому штерн-вольмеровской прямой тушения (или возгорания) люминесценции иона при введении в раствор высокодонорных молекул воды (тушение) или диметилсульфоксида (возгорание), предложенный Бюнзли и Вуковичем³⁴. Метод наиболее эффективен при большой разнице в комплексообразующей способности с ионом Ln^{3+} исходного растворителя и добавляемого «тушителя». Сложный характер тушения раствора $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ в ацетонитриле водой,^{1,34} возможно, обусловлен тем, что после вытеснения водой трех молекул ацетонитрила из внешней сферы дальнейшее добавление воды приводит к отщеплению анионов NO_3^- (см.³⁰).

В исследовании³⁵ была доказана возможность использования индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов для изучения комплексообразования во внешней координационной сфере ионов лантаноидов. Исследовались нейтральные комплексы неодима с тремя анионами NO_3^- и тремя молекулами трибутилфосфата. Тушение люминесценции комплекса неодима водой удовлетворительно объясняется только в предположении, что тушащее действие оказывают молекулы воды, связанные водородной связью со свободной молекулой трибутилфосфата (несимметричные ассоциаты). Молекулы же воды, связанные с двумя молекулами трибутилфосфата (симметричные ассоциаты), практически не оказывают тушащего действия на люминесценцию комплекса неодима. Свободных молекул воды в этих условиях не существует. Большая константа тушения объясняется затяжкой встречи комплекса неодима с несимметричным ассоциатом воды благодаря образованию водородной связи между свободной гидроксильной группой воды и анионом NO_3^- комплекса неодима. Концентрация несимметричных ассоциатов воды в растворе определялась по ИК-спектрам.

III. Применение безызлучательного переноса энергии между ионами лантаноидов для изучения комплексообразования

В обзоре³⁶ подробно рассмотрен вопрос об использовании явления безызлучательного переноса энергии между органическими молекулами и ионами лантаноидов для изучения комплексообразования между ними в растворах. Прошедшие 17 лет не внесли заметных корректив в физическую и

химическую трактовку данных явлений, поэтому мы к этому вопросу возвращаться не будем, а сосредоточим свое внимание на применении к изучению комплексообразования явления безызлучательного переноса энергии между различными ионами лантаноидов в жидких растворах.

Уже в первых работах, посвященных исследованию безызлучательного переноса энергии между различными ионами лантаноидов в жидких растворах,^{37–42} было отмечено, что в высокодонорных растворителях, в том числе и в воде, бимолекулярные константы скорости переноса энергии (k'_i , дм $^3 \cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$) между ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} (доноры энергии) и ионами Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} и др. (акцепторы энергии) на пять порядков ниже константы скорости процесса, определяемого диффузией.^{40,41} Это обусловлено малыми коэффициентами поглощения акцепторов энергии и, следовательно, малой величиной интеграла перекрытия (входящего в формулу Ферстера для константы скорости переноса энергии) нормированных спектров люминесценции доноров со спектрами поглощения акцепторов, малыми величинами констант скоростей излучения доноров энергии и затруднениями в сближении доноров энергии с акцепторами из-за кулоновских сил отталкивания между заряженными комплексами ионов Ln^{3+} , окруженных нейтральными молекулами растворителя.

Замечено,^{41,42} что k'_i резко возрастает при добавлении в водный раствор различных солей щелочных металлов или кислот, анионы которых образуют в растворе комплексы с ионами лантаноидов. На рис. 9 приведены зависимости константы скорости переноса энергии от Tb^{3+} (5D_4) к Nd^{3+} в воде от концентрации различных натриевых и калиевых солей, производных уксусной и других кислот. Увеличение скорости переноса при комплексообразовании лантаноидов с анионами обусловлено как уменьшением кулоновского отталкивания между донором и акцептором из-за нейтрализации заряда ионов при комплексообразовании с анионами, так и образованием нестабильных мостиковых двудерных комплексов донор Ln^{3+} – анион – акцептор Ln^{3+} , увеличивающих время встречи возбужденного донора с акцептором.

Вопрос о влиянии электростатического отталкивания и притяжения заряженных донора и акцептора на скорость переноса энергии в растворах впервые рассмотрен в работах^{43,44}. Было показано, что этот эффект не может количественно объяснить экспериментальные данные.

Наибольшее увеличение k'_i имеет место при внутрисферном комплексообразовании с такими анионами, которые могут давать мостиковые комплексы. Внешнесферное комплексообразование в некоторых случаях также заметно влияет на перенос энергии.

Высокая чувствительность k'_i к внутрисферному комплексообразованию позволила разработать, используя явление переноса энергии, способ определения констант устойчивости комплексов ионов лантаноидов.⁴⁵ Метод является вариантом метода соответственных растворов Бьеррума,³¹ обобщенным на случай одновременного присутствия в растворе двух различных центральных групп, и позволяет одновременно определять константы устойчивости комплексов двух ионов лантаноидов: донора и акцептора энергии, где индикатором, однозначно зависящим от концентрации свободного лиганда, служит $\bar{K}'_i$. Используя экспериментальный факт экспоненциальности затухания люминесценции донора в присутствии акцептора, можно написать следующее выражение для скорости дезактивации возбужденного состояния донора в присутствии акцептора:

$$-\frac{dc_{D^*}}{dt} = k_0^D c_{D^*} + k'_i c_{D^*} c_A$$

$$\bar{K}'_i = (k^D - k_0^D) c_A^{-1}; k_0^D = \tau_{D_0}^{-1}; k^D = \tau_D^{-1}$$

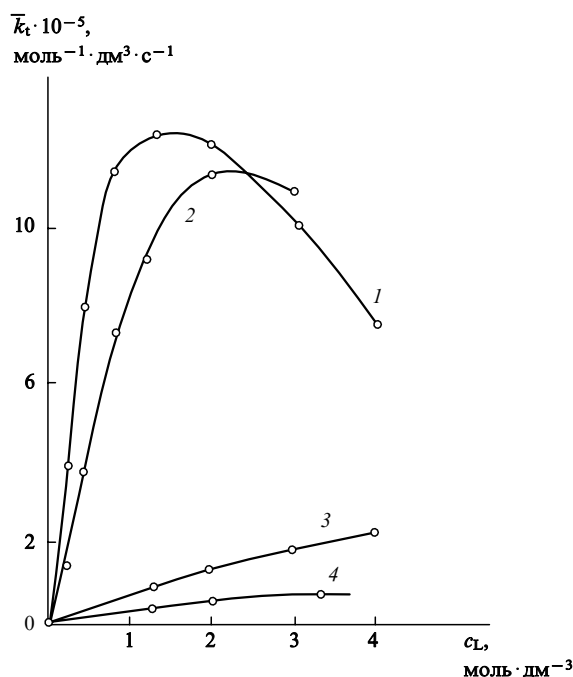


Рис. 9. Зависимость усредненной константы скорости безызлучательного переноса энергии от Tb^{3+} ($0.03 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) к Nd^{3+} ($0.015 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) в воде при 293 К и добавлении солей карбоновых кислот.⁴⁹

1 — CH_3COONa ; 2 — CH_2ClCOOK ; 3 — CHCl_2COOK ; 4 — CCl_3COOK

$$\bar{k}_t = \frac{\sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M k_t^{nm} \beta_n^{D^*} \beta_m^A [\text{L}]^{n+m}}{\left(\sum_{n=0}^N \beta_n^{D^*} [\text{L}]^n \right) \left(\sum_{m=0}^M \beta_m^A [\text{L}]^m \right)}, \quad (5)$$

где c_{D^*} — концентрация возбужденного донора энергии (D^*), c_A — общая концентрация невозбужденного акцептора энергии (A), $[\text{L}]$ — равновесная концентрация свободного лиганда, $\beta_n^{D^*}$, β_m^A — соответственно полные константы устойчивости комплексов возбужденных ионов донора и невозбужденных акцептора

$$\beta_n^{D^*} = \frac{[\text{D}^* \text{L}_n]}{[\text{D}^*][\text{L}]^n}; \quad \beta_m^A = \frac{[\text{AL}_m]}{[\text{A}][\text{L}]^m}$$

Из выражения (5) следует, что $\bar{k}_t$ является однозначной функцией концентрации свободного лиганда $[\text{L}]$, и следовательно, ее можно использовать в качестве индикатора в методе соответствующих растворов. Величина

$$\bar{\tau} = (\bar{k}_e^D + \bar{k}_{nr}^D)^{-1}$$

также зависит от концентрации свободного лиганда $[\text{L}]$, и может быть использована для определения констант устойчивости. Однако для водных растворов при использованных концентрациях $[\text{L}]$ она невелика (изменяется $\bar{\tau}_0^D$ не более чем на 2–3 единицы), в то время как $\bar{k}_t$ растет при добавлении лиганда на 1–2 порядка. Поэтому в качестве параметра была выбрана $\bar{k}_t$, а небольшие изменения $\bar{\tau}_0^D$ учитывались: $\bar{\tau}_0^D$ для каждой концентрации акцептора измерялось при концентрации донора, равной сумме концентраций донора и акцептора в точке, где измерялось тушение. Это правомерно, если учитывать небольшие вариации констант устойчивости в ряду лантаноидов. При наличии у донора концентрацион-

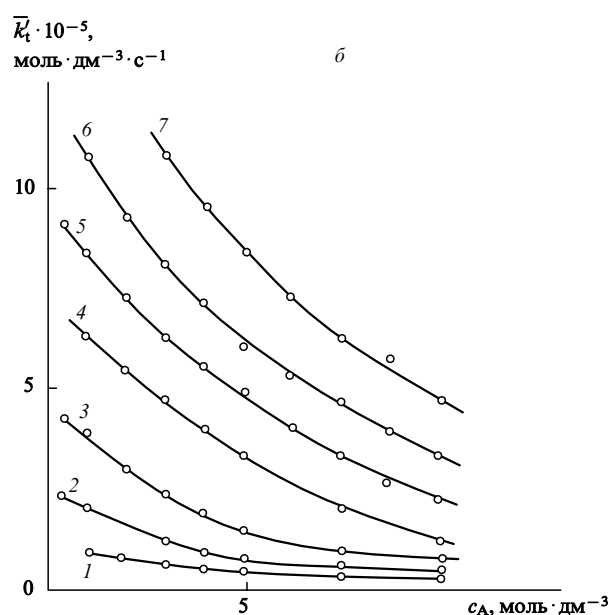
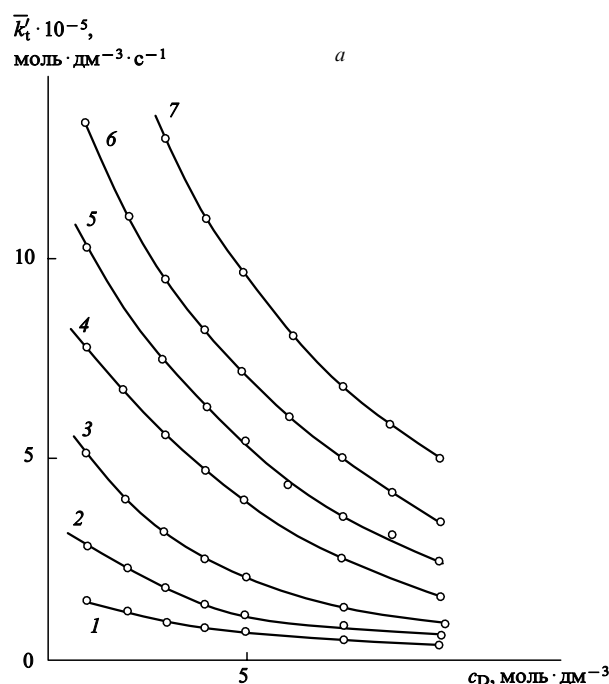


Рис. 10. Зависимость усредненной константы скорости переноса энергии от Tb^{3+} (5D_4) на ионы Nd^{3+} в воде при 293 К и $\mu = 2.0$ от концентрации ионов доноров (а) при постоянной концентрации ионов-акцепторов энергии и от концентрации акцепторов (б) при постоянной концентрации доноров энергии для различных содержания ацетата натрия (c_L).

c_L , моль · дм⁻³: 1 — 0.05; 2 — 0.07; 3 — 0.1; 4 — 0.14; 5 — 0.17; 6 — 0.2; 7 — 0.24

ного тушения при измерении $\bar{\tau}_0^D$ следует добавлять в раствор нейтральные ионы (La^{3+} , Gd^{3+}) в концентрации, равной концентрации акцептора.

Для определения средних чисел лигандов около донора ($\bar{n}_D$) и акцептора энергии ($\bar{n}_A$) и равновесной концентрации лиганда проводятся две серии измерений. В первой серии для нескольких концентраций лиганда c_L измеряется и строится график зависимости $\bar{k}_t$ от концентрации донора энергии c_D при $c_A = \text{const}$ (рис. 10,а), во второй серии для тех же кон-

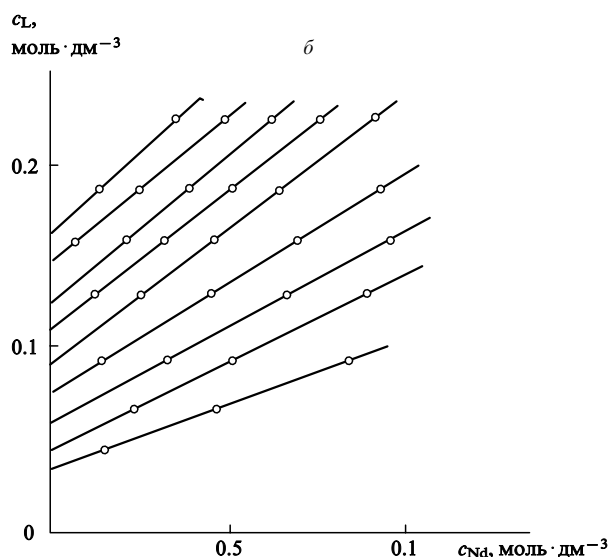
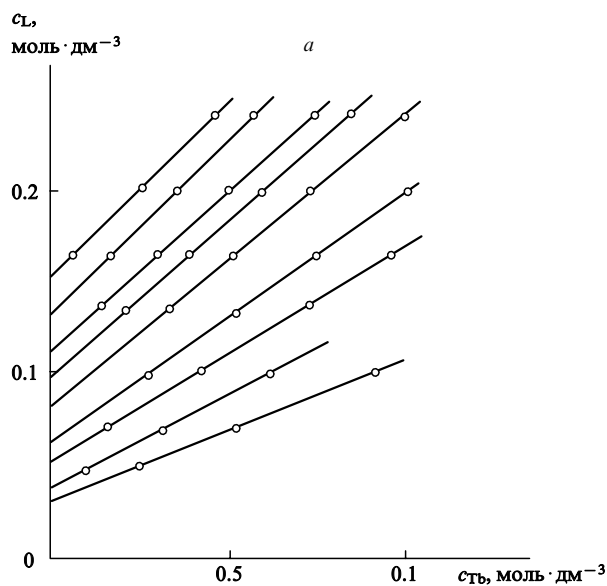


Рис. 11. Зависимость концентрации ацетата натрия от содержания Tb^{3+} (а) и Nd^{3+} (б) для растворов с одинаковыми значениями k'_t (соответственных растворов).

По наклону прямых на рисунке а определяется среднее число доноров энергии ($\bar{n}_{\text{Tb}}$), а на рисунке б — акцепторов энергии ($\bar{n}_{\text{Nd}}$); точки пересечения прямых с осью ординат дают значение равновесной концентрации лиганда (ацетата)

центраций лиганда строятся зависимости k'_t от концентрации акцептора c_A при $c_D = \text{const}$ (рис. 10, б). По точкам пересечения экспериментальных кривых с прямыми $k'_t = \text{const}$ находят серии соответственных растворов, для которых $\bar{n}_D$, $\bar{m}_A$ и $[L]$ одинаковы. В условиях люминесцентных измерений концентрациями возбужденных ионов доноров и акцепторов по сравнению с невозбужденными можно пренебречь, поэтому уравнение баланса записывается в следующем виде:

$$c_L = \bar{n}_D c_D + \bar{m}_A c_A + [L].$$

В работе⁴⁵ описанный метод был использован для изучения комплексообразования ионов Tb^{3+} (донор энергии) и Nd^{3+} (акцептор энергии) с анионами ацетата CH_3COO^- в воде при ионной силе раствора $\mu = 2.0$ и температуре 293 К. Постоянная ионная сила поддерживалась добавлением NaClO_4 ,

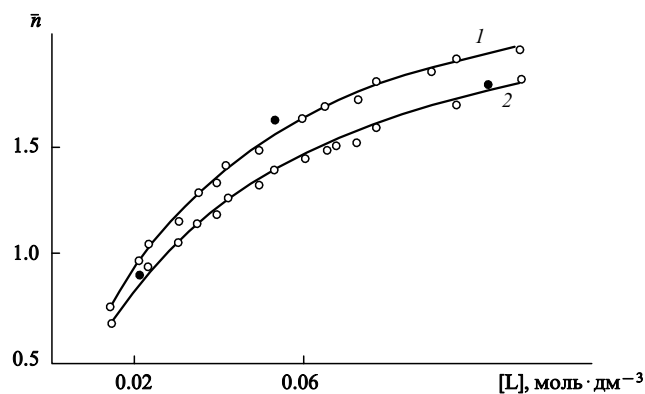


Рис. 12. Зависимость среднего числа ацетат-ионов, связанных в комплекс с Tb^{3+} (1) и с Nd^{3+} (2) от равновесной концентрации ацетатных ионов $[L]$.

Кривые рассчитаны по константам устойчивости, полученным МНК: 1 — $\bar{n}_D = \bar{n}_{\text{Tb}}$; 2 — $\bar{n}_A = \bar{n}_{\text{Nd}}$

чтобы суммарная концентрация CH_3COONa и NaClO_4 была равна $2.0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Прямые, построенные по точкам соответствующим постоянным k'_t , приведены на рис. 11. По наклону прямых определяются $\bar{n}_D$ и $\bar{m}_A$, а по точкам пересечения их с осью ординат определяются $[L]$, (c_L — общая концентрация лиганда CH_3COONa , c_D и c_A — соответственно общие концентрации донора Tb^{3+} и акцептора Nd^{3+}). На рис. 12 представлена зависимость среднего числа лигандов около доноров (кривая 1) и акцепторов (кривая 2) от концентрации свободных лигандов $[L]$. Рассчитанные из этих данных с помощью МНК константы устойчивости Tb^{3+} и Nd^{3+} с CH_3COO^- в предположении образования первых трех комплексов приведены в табл. 7. В качестве нулевого приближения взяты значения констант устойчивости, полученные графическим методом Фронеуса.³¹ Для сравнения в табл. 7 приведены константы устойчивости ацетатных комплексов неодима, полученные в аналогичных условиях потенциометрическим методом.⁴⁶ Значения констант устойчивости комплексов неодима, полученные люминесцентным методом переноса энергии и потенциометрическим методом хорошо согласуются.

Мы не будем останавливаться на применении безызлучательного переноса энергии между ионами лантаноидов для изучения структуры биологических объектов, поскольку этой проблеме посвящены работы^{1,2}.

Таблица 7. Полные константы устойчивости β_n в $(\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3})^{-n}$ комплексов тербия и неодима с ионами ацетата в воде при 293 К, $\mu = 2.0$

Ln^{3+}	β_1	β_2	β_3	Обработка данных
<i>Метод переноса энергии⁴⁵</i>				
Tb^{3+}	63 ± 6	1740 ± 60	5700 ± 630	МНК
Nd^{3+}	73 ± 8	1180 ± 60	3300 ± 550	»
<i>Потенциометрический метод⁴⁶</i>				
Nd^{3+}	80 ± 3	1020 ± 100	2900 ± 500	Графический метод Фронеуса

1. Детектирование нестабильных мостиковых комплексов ионов лантаноидов методом безызлучательного переноса энергии

Сильное возрастание k'_t между ионами лантаноидов в растворах в присутствии анионов ряда кислот не удается объяснить только уменьшением электростатического отталкивания. В работах^{47,48} было высказано предположение о существовании нестабильных мостиковых биядерных комплексов лантаноидов, в которых анион (например, CH_3COO^-) одним атомом (в случае ацетата это атом кислорода) связан с ионом-донором энергии (например с Tb^{3+}), а другим — с ионом-акцептором энергии (например Nd^{3+}). Образование такого мостикового комплекса приводит к задержке встречи возбужденного иона с акцептором энергии и тем самым увеличивает время пребывания их в близком соседстве, что и приводит к существенному возрастанию k'_t .

В табл. 8 приведены измеренные величины усредненных констант скоростей переноса энергии от ионов тербия и европия к ионам неодима в воде и спиртах в присутствии анионов ацетата в концентрации, при которой величина k'_t максимальна.

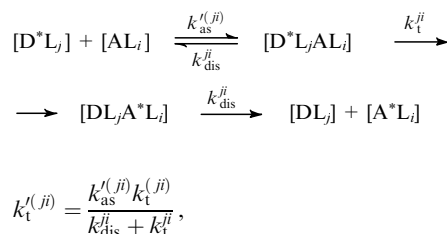
Затухание люминесценции донора энергии во всех случаях происходит по экспоненте, что свидетельствует о быстром обмене лигандами. Из данных табл. 8 видно, что максимальные значения k'_t в присутствии анионов CH_3COO^- растут в ряду вода < метанол < этанол < *n*-пропанол, причем k_t при переходе от воды к *n*-пропанолу увеличивается в 20 раз. Объяснить такое различие электростатическим отталкиванием невозможно, поскольку комплексы в этих условиях незаряжены. Единственным объяснением можно считать образование нестабильных мостиковых биядерных комплексов.

Поскольку тушение люминесценции донора акцептором в присутствии ацетата во всех случаях происходит динамически, т.е. $q_0/q = \tau_0/\tau$, можно рассмотреть два варианта.

1. Скорость переноса энергии в мостиковом комплексе высока и превышает скорость его диссоциации, но равновесная концентрация комплекса мала, ввиду малости константы устойчивости, поэтому мы не видим различия между τ_0/τ и q_0/q .

2. Скорость диссоциации мостикового комплекса превышает скорость переноса энергии в нем, и эффект ускорения бимолекулярной реакции переноса энергии связан с задержкой встречи, т.е. с увеличением среднего времени пребывания акцептора вблизи возбужденного донора. Акт тушения (переноса) происходит не при каждом акте образования комплекса возбужденный донор – лиганд – невозбужденный акцептор.

Значительное увеличение (в ~200 раз, см. табл. 8) усредненной константы скорости переноса энергии между ионами лантаноидов в присутствии ацетатных анионов позволяет предположить, что основной вклад в тушение вносит процесс переноса энергии в мостиковых комплексах и реакцию можно написать в виде



где D и A — ионы донора и акцептора энергии, звездочкой обозначены возбужденные состояния, $k_t^{(ji)}$ — внутрикомплексная константа скорости переноса энергии первого порядка, $k_t^{(ji)}$ — константа скорости переноса второго порядка между комплексами донора *s*-*j*-лигандами и комплексами акцептора с *i*-лигандами. Тогда усредненная константа скорости переноса энергии будет равна

$$\bar{k}_t = \sum_j \sum_i k_t^{(ji)} \alpha_j^{D^*} \alpha_i^A,$$

где $\alpha_j^{D^*}$ и α_i^A — соответственно относительные концентрации комплексов возбужденного донора и невозбужденного акцептора каждого вида.

При $k_t^{(ji)} \gg k_{\text{dis}}^{(ji)}$ усредненная константа скорости переноса энергии будет соответствовать усредненной константе скорости образования мостиковых комплексов и практически не будет зависеть от иона акцептора. При $k_{\text{dis}}^{ji} \gg k_t^{(ji)}$ усредненная скорость переноса должна сильно зависеть от свойств акцептора, а именно от интеграла перекрытия спектра люминесценции донора со спектром поглощения акцептора энергии.

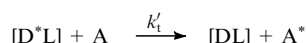
В работе⁴⁹ измерены максимальные значения $\bar{k}_t$ в воде в присутствии анионов CH_3COO^- при 293 К для трех пар ионов — доноров и акцепторов энергии: $\text{Dy}^{3+} (^4F_{9/2}) - \text{Nd}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+} (^5D_4) - \text{Nd}^{3+}$ и $\text{Tb}^{3+} (^5D_4) - \text{Eu}^{3+}$. Для этих пар получены следующие значения, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$: $5 \cdot 10^6$; $1.3 \cdot 10^6$ и $9 \cdot 10^4$ соответственно, которые коррелируют с величинами интегралов перекрытия спектров для указанных пар, относящихся как 10:1.2: (<0.1). Это однозначно свидетельствует в пользу второго механизма переноса энергии в мостиковых комплексах данного типа.

Таблица 8. Константы скорости безызлучательного переноса энергии от ионов тербия и европия к ионам неодима при 293 К (по данным работы⁴⁹)

Растворитель	c , моль · дм ⁻³				$\bar{k}_t$, моль ⁻¹ · дм ³ · с ⁻¹	
	CH_3COONa	Tb^{3+}	Eu^{3+}	Nd^{3+}	$\text{Tb}^{3+} (^5D_4)$	$\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$
H_2O	0.0	0.03	0.03	0.1	$7.5 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$
	1.4	0.03	0.03	0.02	$1.3 \cdot 10^6$	$1.2 \cdot 10^6$
CH_3OH	0.0	0.02	0.02	0.03	$2.4 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^4$
	0.3	0.02	0.02	0.005	$4.4 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^6$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.0	0.02	0.02	0.03	$3.8 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^4$
	0.04	0.005	—	0.001	$1.3 \cdot 10^7$	—
<i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0.0	0.02	0.02	0.03	$5.5 \cdot 10^4$	$4.0 \cdot 10^4$
	0.02	0.001	0.001	0.0001	$2.8 \cdot 10^7$	$1.8 \cdot 10^7$

Примечание. Все ионы вводились в раствор в виде нитратов; использовались концентрации CH_3COONa , при которых достигается максимальное значение k_t .

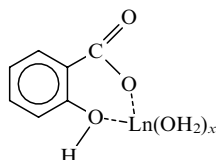
В работе⁴⁹ подтверждена важная роль мостиковых комплексов в переносе энергии между ионами лантаноидов. Был изучен перенос энергии от комплексов салициловой (Sal^-), сульфосалициловой (SSal^{2-}) и антралиновой (Ant^-) кислот самария, тербия и диспрозия к акцептору энергии — иону неодима. При pH 5.9 время жизни комплексов Sal^- и SSal^{2-} с Ln^{3+} в воде соответственно более 80 мкс, что заметно превышает время жизни возбужденных состояний Dy^{3+} на уровне $^4F_{9/2}$ и Sm^{3+} на уровне $^4G_{5/2}$ (~3 мкс, см. табл. 5). Время жизни комплекса $[\text{LnAnt}]^{2+}$ в воде превышает 500 мкс и больше времени жизни Tb^{3+} на уровне 5D_4 (475 мкс). Это позволяет, создавая в растворе большой избыток ионов Ln^{3+} (0.1 моль·дм⁻³) над концентрацией лигандов (10⁻⁴ моль·дм⁻³) и селективно возбуждая только ионы Ln^{3+} , связанные в комплексы, путем быстрого ($\geq 10^8$ с⁻¹) внутрикомплексного переноса энергии от лигандов, измерять константу скорости реакции



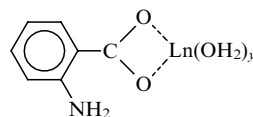
где $[\text{D}^*\text{L}]$ — возбужденный ион Ln^{3+} донора с лигандом, А — невозбужденный сольватированный ион акцептора энергии (иона Ln^{3+}). Изучены следующие реакции переноса энергии:

Реакция	$k'_t \cdot 10^{-5}$, моль ⁻¹ ·дм ³ ·с ⁻¹
$(\text{Dy}^{3+})^* + \text{Nd}^{3+} \longrightarrow \text{Dy}^{3+} + (\text{Nd}^{3+})^*$	0.93
$[\text{Dy}^*\text{Sal}]^{2+} + \text{Nd}^{3+} \longrightarrow [\text{DySal}]^{2+} + (\text{Nd}^{3+})^*$	60
$[\text{Dy}^*\text{SSal}]^+ + \text{Nd}^{3+} \longrightarrow [\text{DySSal}]^+ + (\text{Nd}^{3+})^*$	100
$[\text{Dy}^*\text{Ant}]^{2+} + \text{Nd}^{3+} \longrightarrow [\text{DyAnt}]^{2+} + (\text{Nd}^{3+})^*$	2.1
$(\text{Tb}^{3+})^* + \text{Nd}^{3+} \longrightarrow \text{Tb}^{3+} + (\text{Nd}^{3+})^*$	0.07
$[\text{Tb}^*\text{Ant}]^{2+} + \text{Nd}^{3+} \longrightarrow [\text{TbAnt}]^{2+} + (\text{Nd}^{3+})^*$	0.15
$(\text{Sm}^{3+})^* + \text{Nd}^{3+} \longrightarrow \text{Sm}^{3+} + (\text{Nd}^{3+})^*$	0.1
$[\text{Sm}^*\text{Sal}]^{2+} + \text{Nd}^{3+} \longrightarrow [\text{SmSal}]^{2+} + (\text{Nd}^{3+})^*$	3.4
$[\text{Sm}^*\text{SSal}]^+ + \text{Nd}^{3+} \longrightarrow [\text{SmSSal}]^+ + (\text{Nd}^{3+})^*$	4.6

Здесь символ иона лантаноида без скобок означает водяной сольват; концентрация ионов Ln^{3+} равна 0.1, лигандов — 10⁻⁴ моль·дм⁻³. В работе⁴⁹ для приведенных реакций вычислены константы скорости безызлучательных переносов энергии между комплексами ионов лантаноидов в воде при ионной силе раствора $\mu = 0.6$, 295 К, pH 5.9. Ошибка в определении k'_t не превышает 10%. Обращает на себя внимание очень большое ускорение реакции переноса энергии для комплексов лантаноидов с анионами салициловой и сульфосалициловой кислот (в 35–100 раз) и очень небольшое (в 2 раза) увеличение k'_t для комплекса с анионом антралиновой кислоты. Структура комплекса $[\text{LnSal}]^{2+}$ имеет вид



Такой комплекс способен образовывать мостиковые биядерные комплексы за счет свободного атома кислорода карбоксильной группы. В то же время строение комплекса лантаноида с анионом антралиновой кислоты свидетельствует о том, что он не склонен к образованию биядерного комплекса.



Небольшое увеличение k'_t в этом случае связано с уменьшением электростатического отталкивания между донором и акцептором.

Если бы удалось однозначно доказать, что перенос энергии в мостиковых комплексах осуществляется по ферстеровскому механизму, и вычислить расстояние между ионами Ln^{3+} в биядерном комплексе, то можно было бы оценить константу скорости внутрикомплексного переноса энергии в мостиковом комплексе (k_t , с⁻¹). Тогда, измерив константу скорости переноса энергии в растворе k'_t (моль⁻¹·дм³·с⁻¹), можно было бы рассчитать константу равновесия мостикового комплекса в данных условиях $K = k'_t/k_t$.

Однако такие расчеты, требующие надежных доказательств ферстеровского механизма переноса энергии между ионами лантаноидов в растворах, расчета интеграла перекрытия спектров люминесценции доноров энергии со спектрами поглощения акцепторов и разумной оценки взаимного расположения ионов Ln^{3+} в мостиковом биядерном комплексе, пока не проведены.

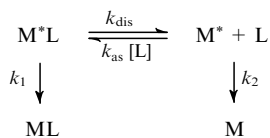
IV. Спектрально-люминесцентный метод определения скоростей быстрого лигандного обмена в комплексах ионов лантаноидов в жидких растворах

В работе⁵⁰ предложен новый спектрально-люминесцентно-кинетический метод исследования быстрых реакций обмена лигандами в комплексах ионов лантаноидов. Основная идея метода заключается в том, что с помощью короткого импульса света создается неравновесное распределение в ансамбле возбужденных комплексов ионов лантаноидов в растворе. Наблюдая кинетику изменения спектров люминесценции после прекращения возбуждающего импульса света, можно получить информацию о скорости, а изменяя условия опыта, и о природе и механизме процессов релаксации. Такими процессами являются реакции обмена лигандами (в частности, реакции диссоциации и ассоциации), электрофильного замещения, конформационных изменений в возбужденных комплексах и процесса миграции энергии возбуждения. Поскольку константы равновесия возбужденных и невозбужденных лантаноидных комплексов отличаются незначительно, для создания неравновесного распределения в возбужденном состоянии необходимо осуществить селективное возбуждение отдельных центров.

Для успешного применения предложенного метода требуется выполнение следующих условий: 1. Скорость перехода комплекса из одной формы в другую должна заметно превышать скорость дезактивации возбужденных ионов Ln^{3+} в условиях опыта. 2. Два типа комплексов, между которыми изучается кинетика реакции перехода, должны иметь различную спектральную плотность константы скорости излучения при частотах (длине волны) регистрации люминесценции. 3. Длительность селективно-возбуждающего светового импульса должна быть заметно короче времени протекания исследуемой реакции.

В работе⁵⁰ рассмотрен наиболее простой случай сосуществования в растворе только двух типов комплексов MLSolv_1 и MSolv_2 . Далее для простоты мы опустим обозначения сольватных оболочек комплекса и будем обозначать комплексы ML и M. Первый тип комплекса (ML) может переходить во второй (M) за счет реакции диссоциации лиганда, а второй в первый за счет присоединения лиганда за времена жизни возбужденных ионов $\tau_1 = k_1^{-1}$ и $\tau_2 = k_2^{-1}$. Тогда можно

написать следующую схему реакции для возбужденных ионов:



Система дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций возбужденных комплексов (c_1^*) и сольватов (c_2^*) со временем при учете реакций лигандного обмена имеет вид

$$\begin{aligned}
 \frac{dc_1^*}{dt} &= -(k_1 + k_{dis}) c_1^* + k_{as}[L] c_2^*, \\
 \frac{dc_2^*}{dt} &= k_{dis} c_1^* - (k_2 + k_{as}[L]) c_2^*,
 \end{aligned} \quad (6)$$

где $[L]$ — равновесная концентрация лиганда. Система (6) решается при условии $k_{dis}, k_{as}[L] \gg k_1, k_2$. Экспериментально наблюдаемая интенсивность люминесценции при частоте ν равна

$$I(t, \nu) = k_{e1}(\nu) c_1^* + k_{e2}(\nu) c_2^*,$$

где $k_{e1}(\nu)$ и $k_{e2}(\nu)$ — спектральные плотности излучения комплекса и сольвата на частоте ν . Введем обозначения N_1 и N_2 для начальной концентрации комплекса и сольвата в момент $t = 0$, за который можно условно принять момент окончания короткого возбуждающего импульса света, получим решение в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 I(t, \nu) &= (N_1 \alpha_1 - N_2 \alpha_1) \{k_{e1}(\nu) - k_{e2}(\nu)\} \times \\
 &\times \exp[-(k_{dis} + k_{as}[L]) t] + \\
 &+ (N_1 + N_2) \{k_{e1}(\nu) \alpha_1 + k_{e2}(\nu) \alpha_2\} \exp[-(k_1 \alpha_1 + k_2 \alpha_2) t].
 \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь α_1 и α_2 — доли возбужденных комплекса и сольвата в состоянии равновесия ($\alpha_1 + \alpha_2 = 1$).

Первый член в выражении (7) описывает релаксацию системы к равновесию по возбужденным состояниям, второй — кинетику затухания люминесценции системы в равновесном состоянии. Для определения суммы скоростей прямой и обратной реакций комплексообразования ($k_{dis} + k_{as}[L]$) по кривой затухания люминесценции, первый член в выражении (7) должен отличаться от нуля. Для этого необходимо, чтобы возбуждение одной из форм было селективным ($N_1 \alpha_1^{-1} \neq N_2 \alpha_2^{-1}$), а также, чтобы спектральные плотности константы скорости излучения комплекса и сольвата на частоте наблюдения люминесценции различались ($k_{e1}(\nu) \neq k_{e2}(\nu)$). При регистрации люминесценции в суммарном свете в выражении (7) будет фигурировать интеграл произведения величины распределения спектральной плотности излучения каждого из комплексов на спектральную чувствительность фотоприемника и спектральный коэффициент пропускания используемого светофильтра. Для возможности наблюдения эффекта сохраняется условие неравенства нулю этих величин.

В работе⁵¹ рассмотрена кинетика затухания люминесценции лабильных комплексов в растворах. Во внимание принимался ступенчатый характер комплексообразования и считалось, что скорость обмена лигандами значительно выше скорости дезактивации возбужденных ионов. С учетом этих предположений решение уравнений для интенсивности люминесценции после импульсного возбуждения будет состоять из двух частей, аналогично решению системы из двух комплексов. Одна часть представляет сумму $n-1$ «быстрых» экспонент, соответствующих процессу установления равновесия между различными типами возбужденных комплексов,

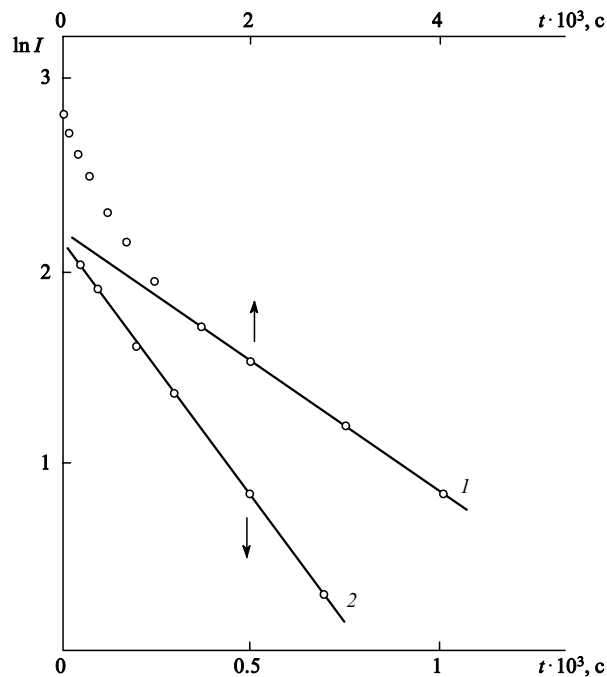


Рис. 13. Временная зависимость интенсивности люминесценции Eu^{3+} в полосе излучения $\lambda = 613$ нм, сенсibilизированной внутрикомплексным переносом энергии от 1,10-фенантролина (Phen). Растворитель — D_2O , 295 К $c_{\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{D}_2\text{O}} = 0.01$ моль · дм $^{-3}$, $c_{\text{Phen}} = 0.001$ моль · дм $^{-3}$, импульсное возбуждение азотным лазером ($\Delta t = 20$ нс, $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм); 1 — равновесная люминесценция; 2 — процесс релаксации

вторая — существенно более «медленную» экспоненциальную зависимость, соответствующую затуханию люминесценции из равновесного состояния системы возбужденных комплексов. Как и в простейшем случае, для наблюдения люминесценции необходимо неравновесное возбуждение системы и различие спектральных плотностей констант скоростей излучения исследуемых комплексов на частоте наблюдения. Был также сделан вывод о том, что при наличии в растворе трех или более типов комплексов с соизмеримыми скоростями перехода друг в друга, получение количественных данных о скоростях лигандного обмена становится затруднительным. Однако, если реакция одной ступени будет значительно медленнее реакций других ступеней, то измерение констант скоростей становится возможным.

Возможности предложенного в работе метода были продемонстрированы в работах^{50, 52, 53}. Для достижения селективности оптического возбуждения использовали два метода. В первом методе для комплексов ионов лантаноидов с ароматическими лигандами (1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил, нафтойная, салициловая и сульфосалициловая кислоты) азотным лазером ($\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм, $\Delta t \approx 20$ нс) возбуждался ароматический лиганд с последующей быстрой ($t \leq 10^{-9}$ с) безызлучательной передачей энергии от триплетного состояния лиганда к ионам лантаноидов.^{12, 36} Во втором методе возбуждение осуществлялось с помощью перестраиваемого лазера на красителе родамине 6G в области перехода $^5D_0 \leftarrow ^7F_0$ иона европия. Селективность обеспечивалась возбуждением в спектральной полосе поглощения иона Eu^{3+} , соответствующей тому комплексу, который необходимо возбудить.

На рис. 13 приведены кривые затухания люминесценции Eu^{3+} на уровне 5D_0 (в D_2O при 295 К после импульсного возбуждения азотным лазером). Тяжелая вода в качестве растворителя была взята потому, что время жизни возбуж-

Таблица 9. Константы скорости диссоциации возбужденных комплексов ионов лантаноидов в растворах при 295 К (по данным^{49–53})

Лиганд	Ион (уровень)	Растворитель	$k_{\text{dis}}, \text{с}^{-1} (\text{см.}^{\text{a}})$	Механизм реакции
<i>Селективное возбуждение путем безызлучательного переноса энергии от лиганда на ион лантаноида</i>				
1,10-Фенантролин	$\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$	D_2O	$2700 (44.4)^{\text{b}}$	Диссоциативное открытие хелата
2,2'-Дипиридил	$\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$	D_2O	$22\,000 (36)^{\text{b}}$	То же
Анион 1-нафтойной кислоты	$\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$	CD_3OD	$2.5 \cdot 10^3$	»
	$\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$	$\text{CD}_3\text{OD} + \text{D}_2\text{O}, 3:1$	$5.5 \cdot 10^5$	»
	$\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}, 3:1$	$8.3 \cdot 10^5$	»
	$\text{Sm}^{3+} (^4G_{5/2})$	$\text{CD}_3\text{OD} + \text{D}_2\text{O}, 3:1$	$6.3 \cdot 10^5$	»
	$\text{Sm}^{3+} (^4G_{5/2})$	$\text{CD}_3\text{OD} + \text{D}_2\text{O}, 1:1$	$2.0 \cdot 10^6$	»
	$\text{Sm}^{3+} (^4G_{5/2})$	D_2O	$4.4 \cdot 10^6$	Ассоциативная активация
	$\text{Sm}^{3+} (^4G_{5/2})$	H_2O	$5.5 \cdot 10^6$	
Анион салициловой кислоты	$\text{Tb}^{3+} (^5D_4)$	CH_3OH	$4.0 \cdot 10^3 (\text{см.}^{\text{c}})$	То же
	$\text{Tb}^{3+} (^5D_4)$	D_2O	$7.6 \cdot 10^9 (\text{см.}^{\text{c}})$	Кислотный катализ, присоединение H^+
	$\text{Tb}^{3+} (^5D_4)$	H_2O	$1.0 \cdot 10^{10} (\text{см.}^{\text{c}})$	
Дианион 5-сульфо-салициловой кислоты	$\text{Tb}^{3+} (^5D_4)$	CH_3OH	$4.0 \cdot 10^3$	То же
	$\text{Tb}^{3+} (^5D_4)$	D_2O	$7.9 \cdot 10^9 (\text{см.}^{\text{c}})$	»
	$\text{Tb}^{3+} (^5D_4)$	H_2O	$1.05 \cdot 10^{10} (\text{см.}^{\text{c}})$	»
<i>Селективное лазерное возбуждение в полосе $^5D_0 \leftarrow ^7F_0$ иона Eu^{3+}</i>				
1,10-Фенантролин	$\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$	D_2O	$2.7 \cdot 10^3$	Диссоциативное открытие хелата
Анион уксусной кислоты	$\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$	H_2O	$7.0 \cdot 10^6 (\text{см.}^{\text{d}})$	Ассоциативная активация
	$\text{Gd}^{3+} (^8S_{7/2})$	H_2O	$7.0 \cdot 10^6 (\text{см.}^{\text{d}})$	
	$\text{Sm}^{3+} (^6H_{5/2})$	H_2O	$3.7 \cdot 10^7 (\text{см.}^{\text{e}})$	То же
Иминодиацетат	$[\text{EuDCTA}]^- (^5D_0)^{\text{f}}$	H_2O	$2.6 \cdot 10^3$	»

^a Погрешности величины k_{dis} не превышают 20–30%.^b Числа в скобках — энергии активации реакций в кДж · моль^{–1}.^c Константы скорости второго порядка k' , моль^{–1} · дм³ · с^{–1}.^d Метод температурного скачка для невозбужденного иона по данным работы⁵⁴.^e Метод акустического поглощения для невозбужденного иона по данным работы⁵⁵.^f DCTA — 1,2-диаминоэтилендиуксусная кислота.

денного состояния иона европия в ней во много раз больше, чем в H_2O (см. табл. 5), следовательно, выполняется необходимое условие — скорость дезактивации возбужденного иона много меньше скорости лигандного обмена.

Кривая затухания суммарной люминесценции состоит из двух экспонент: «быстрой», соответствующей процессу релаксации раствора к равновесному состоянию, и более «медленной» экспоненты затухания равновесной люминесценции (см. рис. 13). Поскольку концентрация 1,10-фенантролина 10^{-3} моль · дм^{–3}, а Eu^{3+} 10^{-2} моль · дм^{–3} и коэффициент поглощения ($\lambda = 334$ нм) фенантролином в 10^4 раз больше, чем Eu^{3+} , то имеет место высокая селективность возбуждения, и наблюдаемую быструю экспоненту можно приравнять константе скорости диссоциации (k_{dis}) комплекса. Значение этой константы, а также константы скорости диссоциации комплекса европия с 2,2'-дипиридилем в D_2O при 295 К приведены в табл. 9.

Изучение зависимости величины k_{dis} указанных комплексов от температуры и pH раствора позволили предложить диссоциативный механизм данной реакции, в котором стадией, лимитирующей скорость, является выход одного из донорных атомов азота во вторую сферу иона Ln^{3+} (раскрытие хелатного цикла), после чего следует быстрая диссоциация комплекса.

На примере изучения кинетики диссоциации комплексов европия и самария с анионом 1-нафтойной кислоты было показано, что на скорость диссоциации комплекса сильное влияние оказывает растворитель. При переходе от чистого метанола к смеси метанола и воды и к чистой воде скорость

диссоциации увеличивается на три порядка (см. табл. 9). Следует учесть, что заселение уровня 5D_0 иона Eu^{3+} при возбуждении за счет безызлучательного переноса энергии от ароматических лигандов происходит через уровень 5D_1 европия. Скорость же безызлучательного перехода с уровня 5D_1 на уровень 5D_0 европия составляет 10^6 с^{-1} (см.⁵⁶), что ограничивает возможности изучения быстрых реакций диссоциации. Поэтому в табл. 9 для скорости диссоциации нафтойной кислоты в воде данные приведены для Sm^{3+} , у которого скорости релаксации на излучающий уровень $^4G_{5/2}$ значительно выше.

Изучены реакции диссоциации иона Tb^{3+} (уровень 5D_4) с анионами салициловой и сульфосалициловой кислот в метаноле и воде. Показано, что скорость диссоциации в воде сильно зависит от pH раствора, причем величина k_{dis} прямо пропорциональна концентрации в воде ионов H^+ (H_3O^+). Поэтому в табл. 9 для этих комплексов в воде приведена бимолекулярная константа, которая по величине близка к константе скорости диффузии в воде. Наиболее вероятно, что первой стадией диссоциации для этих комплексов является присоединение протона к свободному кислороду группы COO^- с последующим отходом лиганда от иона лантаноида. В работе⁵⁷ аналогичным методом для Tb^{3+} с теми же лигандами были измерены k_{dis} в воде при $\mu = 0.06$ и pH 7.0. Величины k_{dis} более чем на порядок превышают приведенные в работах^{52,53} (см. табл. 9). Возможно, что это связано со слишком большой концентрацией лиганда, сравнимой с концентрацией иона Ln^{3+} . В этих условиях будут сосуществовать комплексы ионов лантаноидов с различным числом

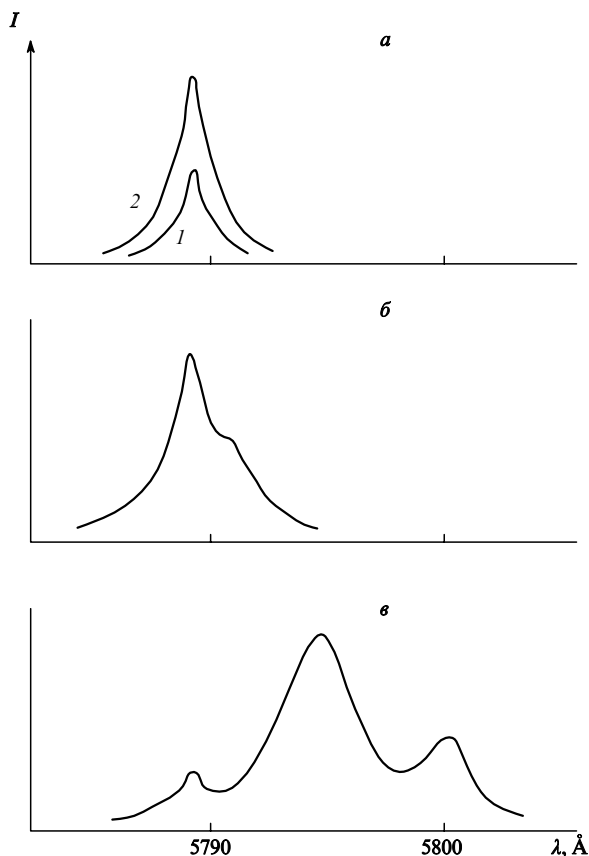


Рис. 14. Спектры возбуждения люминесценции при переходе $^5D_0 \leftarrow ^7F_0$ водных растворов с ионами Eu^{3+} в полосе $^5D_0 \leftarrow ^7F_0$, измеренные с помощью перестраиваемого лазера на родамине 6G. а — $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0.05 моль · дм $^{-3}$) в H_2O (1); $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0.05 моль · дм $^{-3}$) + NaAc (0.01 моль · дм $^{-3}$) в H_2O (2); б — $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0.05 моль · дм $^{-3}$) + Phen (0.01 моль · дм $^{-3}$) в D_2O ; в — $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0.05 моль · дм $^{-3}$) + $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ (0.01 моль · дм $^{-3}$) в D_2O , $\text{pD} = 5.5$; $T = 295 \text{ K}$

лигандов и получение значений k_{dis} затруднено. Кроме того, авторы работы⁵⁷ полагают, что скорость установления равновесия по возбужденным ионам будет равна разности скоростей диссоциации и ассоциации, в то время как она равна их сумме (см. выражение (7)). В работе⁵⁷ эти расхождения не обсуждаются.

Однако реализация селективного возбуждения комплексов путем возбуждения лиганда и безызлучательной передачи энергии на ион Ln^{3+} ограничивается использованием в основном ароматических лигандов. Поэтому для изучения реакций обмена неароматическими лигандами был использован второй метод создания сильно неравновесного распределения комплексов возбужденных ионов — метод селективного возбуждения определенных комплексов путем освещения раствора монохроматическим светом импульсного перестраиваемого лазера. Больше всего для этих целей подходит ион Eu^{3+} и его полоса поглощения, соответствующая переходу $^5D_0 \leftarrow ^7F_0$, положение и сила осциллятора которого чрезвычайно чувствительны к изменению строения внутренней координационной сферы иона (см.¹). Широко используемый перестраиваемый лазер на родамине 6G прекрасно подходит для этой цели.

На рис. 14 приведены спектры возбуждения люминесценции при переходе $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ различных комплексов европия в воде в полосе $^5D_0 \leftarrow ^7F_0$, измеренные с помощью перестраиваемого лазера на родамине 6G.⁵⁸ Такие спектры

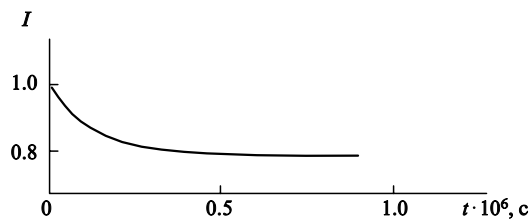


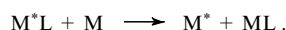
Рис. 15. Кривая затухания люминесценции раствора комплекса европия с анионом уксусной кислоты $(\text{EuCH}_3\text{COO})^{2+}$ в воде в полосе $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (613 нм) при импульсном возбуждении ($\Delta t \approx 20 \text{ нс}$) перестраиваемым лазером на родамине 6G.

Преимущественно возбуждается однолигандный комплекс $(\text{EuCH}_3\text{COO})^{2+}$; $c_{\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $c_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0.01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $T = 295 \text{ K}$

соответствуют спектрам поглощения, прямые измерения которых затруднительны из-за чрезвычайно малой силы осциллятора этого перехода. В работах^{53, 58} данным методом были исследованы скорости лигандного обмена в комплексах европия с анионом уксусной кислоты. Селективность возбуждения перестраиваемым лазером осуществлялась благодаря тому, что молярный коэффициент поглощения комплекса $(\text{EuCH}_3\text{COO})^{2+}$ приблизительно в пять раз больше такового для водного сольвата, хотя их полосы поглощения $^5D_0 \leftarrow ^7F_0$ по положению совпадают. Кривая затухания люминесценции водного раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ($5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) + NaCH_3COO ($10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) при 293 K, измеренная в сверхчувствительной полосе $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ приведена на рис. 15. Время релаксации, соответствующее начальному неэкспоненциальному участку затухания на рис. 15, равно 120 нс. Поскольку равновесие сильно смещено в сторону сольватов, основной вклад в эту величину дает диссоциация комплекса $(\text{EuCH}_3\text{COO})^{2+}$ (см. выражение (7)). Считая, что константа устойчивости комплекса ($87 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3$) заметно не изменяется при возбуждении, получим значение константы скорости диссоциации, равное $(7 \pm 2) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, что близко к константе диссоциации комплекса европия с анионом нафтойной кислоты и к значению, найденному для ацетатного комплекса гадолиния методом температурного скачка, но сильно отличается от данных, полученных для самария методом акустического поглощения (см. табл. 9).

К неэкспоненциальному характеру затухания люминесценции могут привести также и другие процессы.

Во-первых, реакция замещения центрального атома в возбужденном состоянии



Вклад этой реакции может быть определен по зависимости константы скорости переходного процесса от концентрации сольватированного иона.

Во-вторых, безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от селективно возбужденного комплекса к невозбужденному сольвату. Как и в предыдущем случае, чтобы отличить перенос энергии от процесса диссоциации комплекса, достаточно изучить зависимость процесса от концентрации сольватированных ионов. Труднее отличить перенос (миграцию) энергии от реакции замещения центрального атома, так как скорости этих процессов будут расти с увеличением концентрации сольвата. Однако перенос энергии от возбужденных ионов Ln^{3+} не должен зависеть от концентрации добавляемых в раствор лантана или лютеция, поскольку перенос энергии на них невозможен по энергетическим соображениям, в то время как реакция замещения центрального атома в их присутствии должна ускоряться.

Следует подчеркнуть, что изучение переходного процесса в кинетике затухания люминесценции после селективного возбуждения позволяет получить уникальные данные о миграции (переносе) энергии между одинаковыми ионами лантаноидов в растворах. Например, в работе⁵⁹ таким методом была измерена скорость миграции энергии от 5D_0 -уровня иона Eu^{3+} в комплексе с EDTA на сольватированный ион Eu^{3+} в D_2O .

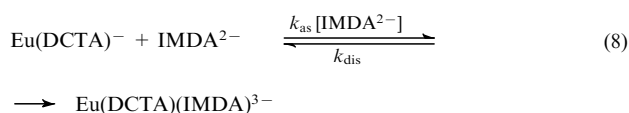
В-третьих, наличие нескольких типов комплексов с различной длительностью затухания, не переходящих друг в друга за время жизни возбужденного состояния иона. Этот процесс должен отражаться во всех полосах излучения, в то время как реакции диссоциации — только в полосах излучения, где в результате диссоциации заметно меняется константа скорости излучения. Например, при неэкспоненциальности, вызванной несколькими типами комплексов, она должна хорошо наблюдаться для европия как в полосе $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, так и в полосе $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, тогда как процесс диссоциации комплекса будет наблюдаться только в полосе $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

В работах^{1,2,60} также рассмотрен вопрос о возможности получения данных о кинетических параметрах обмена лигандами у возбужденных ионов лантаноидов в растворах. Рассмотрено три варианта в зависимости от соотношения скоростей дезактивации возбужденных ионов (комплексов) и скорости лигандного обмена.

1. Медленный обмен. Селективное возбуждение каждого комплекса в растворе приводит к люминесценции с экспоненциальным затуханием с τ , характерным для данного селективно возбуждаемого комплекса, естественно, если между ионами (комплексами) отсутствует перенос энергии. В случае неполной (или вообще отсутствия) селективности возбуждения, а также наличия переноса энергии, будет наблюдаться неэкспоненциальное затухание люминесценции. Кстати, этот случай также может быть использован для измерения скорости медленного обмена лигандами, если реакция приводит к значительному сокращению τ . Такой метод был использован авторами работы⁶¹ для изучения константы скорости внедрения воды во внутреннюю сферу гексароданида хрома(III). Позднее те же авторы⁶² использовали данный метод для определения скоростей медленного изотопного обмена водорода на дейтерий в комплексах $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$ (где en — этилендиамин) и $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$ и их зависимости от pH (pD) раствора.

2. Быстрый обмен. Правильно указывая на то, что быстрый по сравнению с временем затухания люминесценции обмен лигандами приведет к экспоненциальному затуханию излучения на дальних стадиях после установления равновесия по возбужденным комплексам, Хоррокс и соавт.^{2,60} почему-то пренебрегли переходным процессом, который был рассмотрен Груздевым и Ермолаевым в 1977 г.⁵⁰ и не указали на возможность его использования для измерения скоростей быстрых реакций.

3. Промежуточная скорость обмена — время затухания люминесценции и время обмена близки. Для этого случая в работе⁶⁰ написаны дифференциальные уравнения для концентраций двух типов комплексов, переходящих друг в друга и дезактивирующихся со своими скоростями, аналогичные уравнениям, приведенным в статье⁵⁰ (см. уравнение (5)). Однако, поскольку в этом случае не выполняется условие $\tau_1^{-1}, \tau_2^{-2} \ll k_{\text{dis}}, k_{\text{as}}[\text{L}]$, то решение получается более сложное, чем решение по приближенным формулам, приведенным в работе⁵⁰ (см. уравнение (7)). Экспериментально промежуточный случай изучен авторами работы⁶⁰ на примере равновесия между комплексами европия с 1,2-диаминоциклогексантацетатом (DCTA^{4-}) и иминодиацетатом (IMDA^{2-}).



Эксперимент проводился при 293.5 К в водном растворе при концентрациях EuCl_3 , H_4DCTA и H_2IMDA соответственно 0.4, 0.04 и 0.12 моль $\cdot$ дм^{-3} при pH 6–9 (NaOH) и $\mu = 1.0$ (KCl). Осуществлялось селективное возбуждение каждого из комплексов лазером на красителе в полосе $^5D_0 \leftarrow ^7F_0$ и селективное наблюдение каждого из комплексов в полосах $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ иона Eu^{3+} . При трех значениях pH измерялось затухание люминесценции для каждой из парных комбинаций длин волн возбуждения (преимущественно возбуждающих один из комплексов) и длин волн наблюдения, характерных для каждого комплекса, — всего четыре комбинации. Используя полученные решения дифференциальных уравнений и выражения для суммарного излучения от двух комплексов, и включив как параметр долю излучения каждого из комплексов, авторы статьи⁶⁰ нашли величины k_{dis} и k'_{as} . Получены следующие значения при pH 6.99:

$$\begin{aligned} k_{\text{dis}} \{\text{Eu}(\text{DCTA})(\text{IMDA})^{3-}\} &= 2.56 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}; \\ k_{\text{as}} &= k'_{\text{as}} [\text{IMDA}^{2-}] = 13.4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}; \\ \tau \{\text{Eu}(\text{DCTA})^-\} &= 0.32 \text{ мс}; \\ \tau \{\text{Eu}(\text{DCTA})(\text{IMDA})^{3-}\} &= 0.805 \text{ мс}. \end{aligned}$$

Для изучения более быстрых реакций обмена лигандами предложено^{2,60} использовать вместо Eu^{3+} ионы Sm^{3+} и Dy^{3+} , люминесценция которых в Н-содержащих растворителях затухает на два порядка быстрее, чем Eu^{3+} . Однако в этом случае проще и точнее использовать комплексы с Eu^{3+} , измеряя переходный процесс по затуханию люминесценции Eu^{3+} по методу, предложенному в работе⁵⁰.

* * *

В последнее время люминесцентные методы исследования все шире используются в самых различных областях науки и техники. Особенно это относится к химии, фотохимии и биологии. Более доступными для исследователей становятся кинетические люминесцентные методы, в частности, при лазерном возбуждении. В данном обзоре мы попытались привлечь внимание химиков, интересы которых лежат в области химии растворов редкоземельных элементов, к возможностям, которые открывают для изучения этих систем люминесцентно-кинетические методы.

В заключение мы благодарим Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект № 94-02-06192).

Литература

1. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences. Theory and practice.* (Eds J.-C.G.Bünzli, G.R.Choppin). Elsevier, Amsterdam, 1989
2. W.DeW.Horrock, Jr., M.Albin. In *Progress in inorganic chemistry. V.31.* (Ed. St.J.Lippard). Wiley, New York, 1984. P.1
3. P.Pringsheim. *Fluorescence and phosphorescence.* New York, London, 1949
4. R.Englman. *Non-radiative decay of ions and molecules in solids.* North-Holland, Amsterdam, 1979
5. J.L.Kropp, M.W.Windsor. *J. Chem. Phys.*, **39**, 2769 (1963); **42**, 1599 (1965)
6. P.K.Gallagher. *J. Chem. Phys.*, **43**, 1742 (1965)
7. A.Heller. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2058 (1966)
8. J.J.Freeman, G.A.Crosby, K.E.Lawson. *J. Mol. Spectrosc.*, **13**, 399 (1964)
9. J.Heber. *Phys. Kodens. Mater.*, **6**, 381 (1967)
10. Е.Б.Свешникова, И.Б.Непорент. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **37**, 378 (1973)
11. Е.Б.Свешникова, В.Л.Ермолаев. *Оптика и спектроскопия*, **30**, 379 (1971); *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **35**, 1481 (1971)
12. В.Л.Ермолаев, Е.Н.Бодунов, Е.Б.Свешникова, Т.А.Шахвердов. *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения.* Наука, Ленинград, 1977

13. В.Л.Ермолаев, Е.Б.Свешникова. В кн. *Физика и спектроскопия лазерных кристаллов*. (Под ред. А.А.Каминского). Наука, Москва, 1986. С.30
14. Th.Förster. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **2**, 55 (1948)
15. W.Kaiser, A. Laubereau. *Pure Appl. Chem.*, **50**, 1231 (1978)
16. М.Д.Галанин, И.М.Франк. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **21**, 114 (1951)
17. Е.Н.Бодунов, Е.Б.Свешникова. *Оптика и спектроскопия*, **36**, 340 (1974)
18. G.Herzberg. In *Molecular spectra and molecular structure. II Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. Van Nostrand, New York, 1966. P.261, 281
19. Y.Naas, G.Stein, E.Würzberg. *J. Chem. Phys.*, **60**, 258 (1974)
20. В.Л.Ермолаев, Е.Б.Свешникова, В.С.Тачин. *Оптика и спектроскопия*, **41**, 343 (1976)
21. C.Cossy, A.E.Merbach. *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1785 (1988)
22. G.Johansson. *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1773 (1988)
23. Z.Wang, G.R.Choppin, P.DiBernardo, P.-L.Zanonato, R.Portanova, M.Tolazzi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2791 (1993)
24. P.L.Anelli, V.Balzani, L.Prodi, F.Uggeri. *Gazz. Chim. Ital.*, **121**, 359 (1991)
25. S.Salama, F.S.Richardson. *J. Phys. Chem.*, **84**, 512 (1980)
26. Н.А.Казанская, Е.Б.Свешникова. *Оптика и спектроскопия*, **28**, 699 (1970)
27. J.L.Kropp, M.W.Windsor. *J. Phys. Chem.*, **71**, 477 (1967)
28. W.DeW.Horrocks, Jr., G.F.Schmidt, D.R.Sudnick, C.Kittrell, R.A.Bernheim. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2378 (1977)
29. W.DeW.Horrocks, Jr., D.R.Sudnick. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 334 (1979)
30. В.П.Груздев, В.Л.Ермолаев. *Журн. неорг. химии*, **20**, 2650 (1975)
31. F.J.C.Rossotti, H.Rossotti. *The determination of stability constants and other equilibrium constants in solution*. McGraw-Hill, New York, 1961
32. В.Л.Ермолаев, В.С.Тачин. *Оптика и спектроскопия*, **35**, 977 (1972)
33. В.С.Тачин, В.Л.Ермолаев, Е.Н.Бодунов. *Журн. неорг. химии*, **20**, 341 (1975)
34. J.-C.G.Bünzli, M.M.Vuckovic. *Inorg. Chim. Acta*, **73**, 53 (1983)
35. Е.М.Зиминая, А.В.Шаблия. *Оптика и спектроскопия*, **39**, 686 (1975)
36. В.Л.Ермолаев, Е.Б.Свешникова, Т.А.Шахвердов. *Успехи химии*, **45**, 1753 (1976)
37. W.W.Holloway, M.Kestigian. *J. Chem. Phys.*, **47**, 1826 (1967)
38. G.Alberti, M.A.Massucci. *Gazz. Chim. Ital.*, **95**, 997 (1965)
39. J.L.Kropp. *J. Chem. Phys.*, **46**, 843 (1967)
40. Б.М.Антипенко, В.Л.Ермолаев. *Оптика и спектроскопия*, **26**, 758 (1969)
41. Б.М.Антипенко, В.Л.Ермолаев. *Оптика и спектроскопия*, **28**, 931 (1970)
42. Б.М.Антипенко, В.Л.Ермолаев. *Оптика и спектроскопия*, **29**, 90 (1970)
43. Е.Н.Бодунов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **36**, 996 (1972)
44. E.N.Bodunov. *Spectrosc. Lett.*, **11**, 435 (1978)
45. В.П.Груздев, В.Л.Ермолаев. *Журн. неорг. химии*, **19**, 2648 (1974)
46. A.Sonesson. *Acta Chem. Scand.*, **12**, 165 (1958)
47. В.Л.Ермолаев, В.П.Груздев, В.С.Тачин. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **36**, 984 (1972)
48. V.L.Ermolaev, V.P.Gruzdev. *Spectrosc. Lett.*, **11**, 537 (1978)
49. В.П.Груздев. Дис. канд. физ.-мат. наук, ГОИ им. С.И.Вавилова, Ленинград. 1978
50. В.П.Груздев, В.Л.Ермолаев. *Оптика и спектроскопия*, **42**, 586 (1977)
51. В.П.Груздев. *Журн. неорг. химии*, **22**, 3208 (1977)
52. В.П.Груздев, В.Л.Ермолаев. *Журн. неорг. химии*, **22**, 3022 (1977); **23**, 1221, 1509 (1978)
53. V.L.Ermolaev, V.P.Gruzdev. *Inorg. Chim. Acta*, **95**, 179 (1984)
54. H.B.Silber, R.D.Farina, J.H.Swinehart. *Inorg. Chem.*, **8**, 819 (1969)
55. V.L.Garza, N.Purdie. *J. Phys. Chem.*, **74**, 275 (1970)
56. Е.Б.Свешникова, С.П.Наумов. *Оптика и спектроскопия*, **44**, 127 (1978)
57. О.Ю.Пожарская, Т.А.Привалова. *Координац. химия*, **17**, 1146 (1991)
58. В.П.Груздев. *Журн. неорг. химии*, **28**, 3020 (1983)
59. В.П.Груздев. *Оптика и спектроскопия*, **56**, 267 (1984)
60. W.DeW.Horrocks, Jr., V.K.Arkley, F.J.Liotta, D.R.Sudnick. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3455 (1983)
61. И.Б.Непорент, Е.Б.Свешникова. *Журн. неорг. химии*, **20**, 673 (1975)
62. И.Б.Непорент, Е.Б.Свешникова. *Журн. неорг. химии*, **24**, 700 (1979)

APPLICATION OF LUMINESCENT-KINETIC METHODS TO INVESTIGATION OF LANTHANIDE IONS COMPLEXATION IN SOLUTIONS

V.L.Ermolaev, E.B.Sveshnikova

Scientific Center «S.I.Vavilov State Optical Institute. Research Institute of Optical Devices». 12, Birzhevaya liniya, 199034 St.Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)218-2133

The mechanisms of nonradiative transitions in trivalent lanthanide ions in solutions are discussed. This phenomenon is shown to be applicable for investigation of structure and stability constants of Ln^{3+} complexes. It is shown that the stability constants may be determined and labile bridge binuclear complexes of Ln^{3+} ions may be detected using energy transfer between rare earth ions. The spectral-luminescent methods of fast ligand exchange rates determination in solutions of lanthanide complexes are considered.

Bibliography — 62 references.

Received 11th July 1994