

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УФИМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

ШАВАЛЕЕВ НАИЛЬ МАЛИКОВИЧ

**Аномальное влияние воды на люминесценцию
 β -дикетонатов лантаноидов и их хемилюминесценция
в реакции распада 1,2-диоксетана**

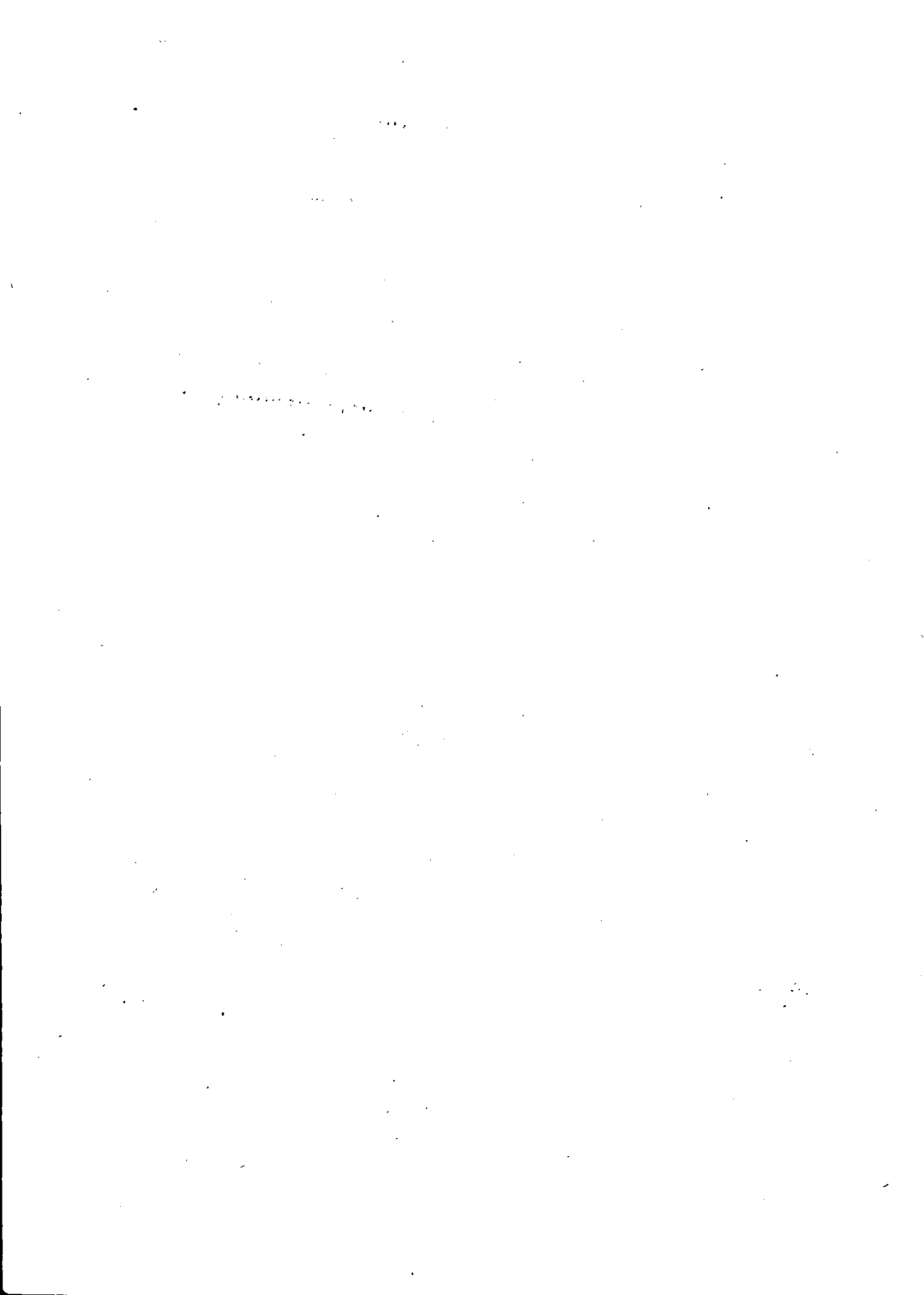
02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа - 2000





2008-4

9366

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УФИМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

ШАВАЛЕЕВ НАИЛЬ МАЛИКОВИЧ

**Аномальное влияние воды на люминесценцию
 β -дикетонатов лантаноидов и их хемилюминесценция
в реакции распада 1,2-диоксетана**

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа - 2000



2675271

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского
научного центра РАН

Научные руководители: член-корреспондент РАН,
профессор
Казаков В.П.
доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Волошин А.И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Герчиков А.Я.
доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Фурлей И.И.

Ведущая организация: Институт биохимической физики
им. Н.М. Эммануэля (г. Москва)

Защита диссертации состоится 3 ноября 2000 г. в 14⁰⁰ на заседании
диссертационного совета К 002.14.01 в Институте органической химии УНЦ
РАН (450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71).

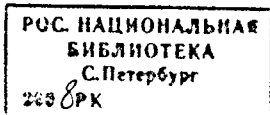
С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УНЦ РАН.

Автореферат разослан 2 октября 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Валеев Ф.А.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Исследование люминесценции β -дикетонатов лантаноидов (Ln^{3+}) является актуальной задачей поскольку они широко используются в качестве светотрансформирующих материалов и люминесцентных меток, а также для флуориметрического анализа ионов лантаноидов. Одним из основных путей увеличения эффективности люминесценции Ln^{3+} является удаление из его внутренней координационной сферы молекулярных групп, обладающих высокоэнергетическими колебаниями. Так, известно, что молекулы воды и OH-группы эффективно тушат люминесценцию Ln^{3+} в полярных растворителях. В то же время, исследований влияния воды на люминесценцию β -дикетонатов Ln^{3+} в неполярных органических растворителях не проводилось.

β -Дикетонаты Ln^{3+} являются удобными модельными соединениями при изучении взаимодействия возбужденных органических молекул с координационными соединениями металлов. С середины 60-х годов широко исследовался перенос энергии от триплетного донора к β -дикетонатам Ln^{3+} , в то время как перенос энергии от синглетного донора не изучался.

Люминесценция β -дикетонатов Ln^{3+} может быть сенсibilизирована при переносе энергии от возбужденной органической молекулы, образовавшейся в результате химической реакции. β -Дикетонаты Eu^{3+} и Tb^{3+} , имеющие высокий квантовый выход люминесценции, широко применяются в качестве активаторов хемилюминесценции. В то же время, ХЛ ионов, обладающих слабой видимой и ИК люминесценцией в растворах, таких как Nd^{3+} , Yb^{3+} , Pr^{3+} не изучена.

Настоящая работа является частью исследований, проводимых в ИОХ УИЦ РАН по теме: "Хемилюминесценция энергетически сопряженных и квантово-цепных реакций; каталитические регенеративные и синергетические процессы активирования", номер Государственной регистрации 01.96.0001047. Работа выполнялась при поддержке РФФИ (проект 96-03-33871 и 99-03-32140, "Ведущие научные школы" - проект 00-15-97323). Автор благодарит фонд Сороса за финансовую поддержку (гранты s857, s97-62, a99-408).

Цель работы.

В задачи диссертационной работы входит:

- * исследование влияния воды на фотолюминесценцию β -дикетонатов Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} в органических растворителях;

- * исследование хемилюминесценции β -дикетонатов Yb^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , возбуждаемой в реакции распада диоксетана;
- * изучение методом хемилюминесценции процессов переноса энергии от кетона на уровни лиганда β -дикетонатов Ln^{3+} ;
- * исследование влияния воды на хемилюминесценцию β -дикетонатов Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} при распаде 1,2-диоксетана.

Научная новизна.

- * Обнаружено, что в неполярных растворителях концентрационное тушение β -дикетонатов Ln^{3+} обусловлено образованием димеров.
- * Показано, что присутствие воды в толуоле или ацетонитриде увеличивает квантовый выход и время жизни люминесценции β -дикетонатов Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} .
- * Показано, что ИК и видимая хемилюминесценция β -дикетонатов Pr^{3+} , возбуждаемая в реакции распада диоксетана, наблюдается со сравнимой эффективностью с трех возбужденных уровней иона Pr^{3+} .
- * Исследована ИК хемилюминесценция β -дикетонатов Yb^{3+} , Nd^{3+} при распаде диоксетана и рассмотрены механизмы хемивозбуждения Ln^{3+} в системе диоксетан - β -дикетонат Ln^{3+} .
- * Методом хемилюминесценции изучен перенос энергии от синглетного состояния кетона (адамантиона) на синглетные уровни лиганда β -дикетонатов Ln^{3+} .

Практическое значение работы.

Результаты, полученные в данной работе, важны для понимания факторов определяющих люминесцентные характеристики β -дикетонатов Ln^{3+} и процессов переноса энергии от органических молекул к β -дикетонатам Ln^{3+} , а также процессов хемивозбуждения и катализа в реакциях комплексов лантаноидов с пероксидами.

Апробация работы. Материалы вошедшие в диссертационную работу докладывались и обсуждались на X международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов (Москва, 15-18 июня 1998 года); 10-th international symposium on bioluminescence and chemiluminescence (Bologna, Italy, September 4-8, 1998); XIX Всероссийском Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Иваново, 21-25 июня 1999 года).

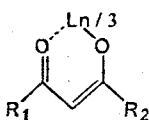
Публикации. Основные научные результаты диссертации изложены в 9 статьях, и в тезисах 3 докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3 - 6), выводов и списка цитируемой литературы (179 наименований). Её содержание изложено на 116 страницах машинописного текста, включая 44 рисунка и 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Материалы

Изучались трис-β-дикетонаты Ln^{3+} ($\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и адамантилиденадамантан-1,2-диоксетал (AAD).



$\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

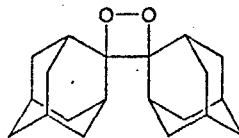
TTA: $\text{R}_1 = \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$; $\text{R}_2 = \text{CF}_3$; $n = 2$

BTFA: $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}_2 = \text{CF}_3$; $n = 2$

AA: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$; $n = 3$

DPM: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{tC}_4\text{H}_9$; $n = 0$

FOD: $\text{R}_1 = \text{C}_3\text{F}_7$; $\text{R}_2 = \text{tC}_4\text{H}_9$; $n = 0$



AAD

2. Аномальное влияние воды на интенсивность и время жизни люминесценции β-дикетонатов трехвалентных Sm^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} в толуоле и MeCN

Изучено влияние воды на люминесценцию растворов β-дикетонатов Ln^{3+} в толуоле, MeCN и DMSO. Молекулы воды эффективно тушат люминесценцию лантаноидов за счет размена энергии возбуждения Ln^{3+} на колебания OH-связей. Однако, нами было обнаружено, что добавление воды в растворы β-дикетонатов Eu^{3+} , Sm^{3+} и Tb^{3+} приводит к увеличению квантового выхода (ϕ) и времени жизни (τ) их люминесценции.

Спектры поглощения β-дикетонатов Ln^{3+} состоят из интенсивной полосы поглощения лиганда (LC-поглощение) в УФ-области и узких малоинтенсивных полос f-f-поглощения иона Ln^{3+} . Для β-дикетонатов Eu^{3+} в спектре дополнительно наблюдаются полосы переноса заряда с лиганда на ион (LMCT). Спектры люминесценции β-дикетонатов Ln^{3+} регистрировали при возбуждении в лиганд (Рис. 1).

Добавление H_2O к толуольным растворам AA и DPM хелатов Dy^{3+} и BTFA и TTA хелатов Nd^{3+} и Yb^{3+} приводит к тушению их люминесценции. Однако, добавление H_2O к толуольным растворам BTFA и TTA хелатов Sm^{3+} , BTFA и AA хелатов Tb^{3+} и всех хелатов Eu^{3+} (кроме AA) увеличивает интенсивность их свечения, без изменения спектров люминесценции (Рис. 2). Увеличение интенсивности люминесценции $\text{Tb}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при добавлении воды не сопровождается изменением времени жизни $\tau = 730 \mu\text{s}$ (60°C , толуол). Для остальных комплексов

Tb^{3+} , Dy^{3+} и Sm^{3+} $\tau < 50$ μs , и они не могли быть исследованы. Изменения величин ϕ и τ растворов β -дикетонатов Eu^{3+} в толуоле и MeCN при добавлении H_2O (D_2O) приведены в Таблице 1.

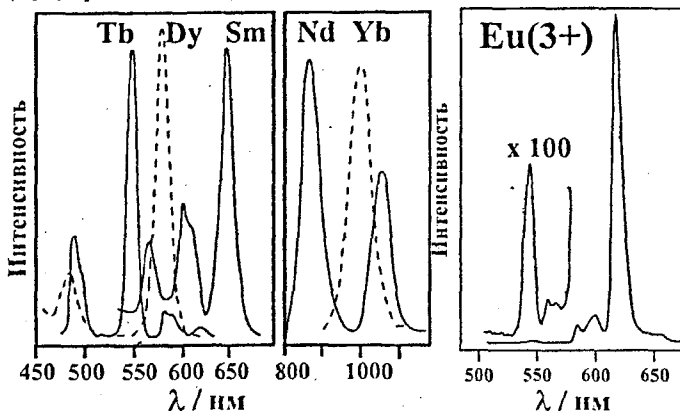


Рис. 1. Спектры люминесценции $Ln(L)_3 \cdot nH_2O$ в растворах. Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} : $\Delta\lambda_{em} = 10$ нм; Nd^{3+} , Yb^{3+} : $\Delta\lambda_{em} = 20$ нм. Спектр люминесценции $Eu(BTFA)_3 \cdot 2H_2O$ ($\Delta\lambda_{em} = 5$ нм) в толуоле. Люминесценция Eu^{3+} обусловлена переходами с резонансного 5D_0 и вышележащего 5D_1 уровней на 7F_1 уровни: полоса 540 нм обусловлена переходом ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$, 610 нм - переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

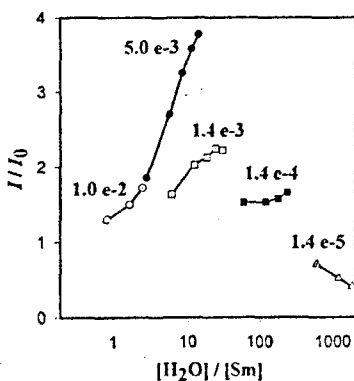


Рис. 2. Увеличение интенсивности люминесценции $Sm(TTA)_3 \cdot 2H_2O$ в толуоле при добавлении воды при возбуждении в край полосы поглощения лиганда ($67^\circ C$). На рисунке указаны концентрации Sm^{3+}

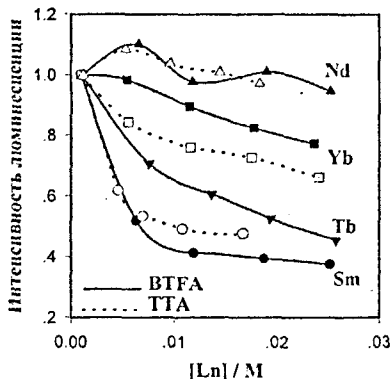


Рис. 3. Концентрационное тушение люминесценции BTFA и TTA комплексов Ln^{3+} в толуоле ($\lambda = 365$ нм, $70^\circ C$).

в моль/л.

Степень увеличения люминесценции $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в присутствии воды обозначается $\eta = I(\text{H}_2\text{O})/I_0$. При одинаковом соотношении $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ln}]$ η растет с увеличением концентрации $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При концентрациях $[\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}] < 10^{-4}$ М для всех хелатов наблюдается тушение люминесценции Ln^{3+} водой (Рис. 2).

Увеличение концентрации $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в толуоле в интервале 0.001 ± 0.03 М приводит к концентрационному тушению люминесценции Ln^{3+} (Рис. 3), которое в большинстве случаев подчиняется уравнению Штерна-Фольмера: $I^1 = a + a \cdot K_{SV} \cdot [\text{Ln}]$, где a - постоянная, K_{SV} - константа тушения Штерна-Фольмера (Таблица 2).

Таблица 1

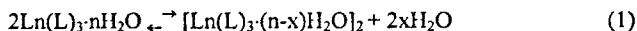
Влияние воды (X_2O , X = H или D) на квантовый выход и время жизни люминесценции $5 \cdot 10^{-3}$ М растворов β -дикетонатов Eu^{3+} в толуоле или MeCN при 60°C .

	Лиганд	η^a		$\tau / \mu\text{s}^b$		
		465 нм	535 нм	τ_0	$\tau(\text{X}_2\text{O})$	
ГТА	Толуол	9.7 (14)	9.9	7	60	130 (170)
	MeCN	1.6	1.4	1.3	350	340
FOD	Толуол	9.1 (17)	5.3	3.7	40	200 (310)
	MeCN	1.9	1.2	1.2	250	260
DPM	Толуол	4.6 (16)	<3.8	<3.2	360	350 (800)
	MeCN	2.0	1.7	1.4	d)	d)
AA	Толуол	1.0 (1.6)	0.4	0.4	250	130 (150)

а) $\eta = \phi(\text{X}_2\text{O}) / \phi_0$ есть отношение квантового выхода люминесценции раствора Eu^{3+} в присутствии $[\text{H}_2\text{O}] = 0.069$ М или $[\text{D}_2\text{O}] = 0.063$ М и отсутствии воды при возбуждении в лиганд (LC, 313 или 365 нм) или в ff-полосы поглощения (465 или 535 нм). б) В скобках показаны значения, полученные при добавлении D_2O в толуол. в) Время жизни люминесценции $5 \cdot 10^{-3}$ М растворов β -дикетонатов Eu^{3+} в безводном растворе - τ_0 или в растворе, содержащем $[\text{H}_2\text{O}] = 0.069$ М или $[\text{D}_2\text{O}] = 0.063$ М - $\tau(\text{X}_2\text{O})$. д) τ не удалось измерить из-за слабой интенсивности люминесценции.

Концентрационное тушение люминесценции β -дикетонатов Ln^{3+} в толуоле может быть обусловлено: а) межмолекулярным переносом энергии: $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}^* + \text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; б) образованием слабо люминесцирующих димеров $[\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_2$. Последний механизм вероятно доминирует, поскольку трис- β -дикетонаты Ln^{3+} склонны к димеризации в неполярных рас-

творителях в результате образования мостика $\text{Ln}\cdots\text{O}\cdots\text{Ln}$, где атом кислорода принадлежит молекуле воды или β -дикетонатному лиганду. Вероятно, образованию димера предшествует частичная дегидратация $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1).



Склонность β -дикетонатов Ln^{3+} к димеризации падает с увеличением полярности и координирующей способности растворителя, и, действительно, концентрационное тушение люминесценции $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ уменьшается при переходе от толуола к MeCN и DMSO (Таблица 2). В полярных растворителях происходит замещение молекул воды на молекулы растворителя в координационной сфере иона Ln^{3+} без последующей димеризации хелата.

Таблица 2

Константы Штерна-Фольмера концентрационного тушения люминесценции $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в толуоле (70°C) и [MeCN] (30°C) при возбуждении в лиганд.

		K_{SV} (л·моль ⁻¹)				
	BTFA	TT	BTFA	TTA	Eu^{3+}	
	A					
Nd^{3+}	< 7	< 9	Sm^{3+} > 150 ^{a)} [15]	> 150 ^{a)} [12]	BTFA	230 ^{a)}
					A	190 ^{a)}
					TTA	
Tb^{3+}	47	-	Yb^{3+} 15	20	FOD	550
					DPM	620

Концентрационное тушение отсутствует для $\text{Eu}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{D}_3(\text{DPM})_3$ в толуоле, $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в MeCN (при 60°C) и для $\text{Tb}(\text{BTFA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в MeCN, $\text{Sm}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в DMSO (при 30°C). а) Тушение не подчиняется уравнению Штерна-Фольмера, и K_{SV} определяли при $[\text{Ln}] < 5 \cdot 10^{-3}$ М.

Тот факт, что усиление водой люминесценции Ln^{3+} проявляется лишь в концентрированных растворах при $[\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}] > 10^{-4}$ М (Рис.2), позволяет предположить, что введение воды в толуол приводит к разрушению димеров, т.е. к смещению равновесия (1) вправо, что и ведет к увеличению эффективности люминесценции Ln^{3+} . Разрушение димеров вероятно происходит при координации молекул воды к иону Ln^{3+} и к лиганду путем образования водородных связей $\text{HOH}\cdots\text{F}$ или $\text{HOH}\cdots\text{O}$. В разбавленных растворах, при $[\text{Ln}^{3+}] < 10^{-4}$ М, в растворе присутствуют преимущественно мономеры, люминесценция которых действительно тушится водой.

Вода, введенная в толуол, с одной стороны, увеличивает квантовый выход люминесценции Ln^{3+} за счет разрушения димеров, а с другой стороны, уменьшает его за счет размена энергии возбуждения Ln^{3+} на колебания ОН-осцилляторов. Для ионов Nd^{3+} , Yb^{3+} , Dy^{3+} характерны высокие значения констант тушения Ln^{3+} одним ОН осциллятором k_{OH} ($>20000 \text{ с}^{-1}$), и, как следствие, люминесценция их β -дикетонатов тушится водой в толуоле. Вода усиливает люминесценцию хелатов Eu^{3+} , Sm^{3+} и Tb^{3+} , поскольку, с одной стороны, k_{OH} для этих ионов невелики (150, 400, 18000 с^{-1} соответственно), а с другой стороны, хелаты этих ионов проявляют эффективное концентрационное тушение люминесценции.

Более того, при добавлении D_2O в толуол наблюдается большее увеличение интенсивности люминесценции Eu^{3+} , Tb^{3+} и Sm^{3+} , чем при использовании H_2O . Также, D_2O увеличивает интенсивность свечения хелатов Dy^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , люминесценция которых тушится H_2O . Это связано с реакцией обмена $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + n\text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{D}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$ и меньшей тушащей способностью О-D связи по сравнению с О-H связью.

Квантовый выход люминесценции $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при возбуждении в LC-полосу поглощения (ϕ) определяется произведением эффективности передачи энергии от лиганда к иону (Φ_{ET}) и квантового выхода люминесценции иона Ln^{3+} при возбуждении непосредственно в ff-переходы (ϕ_{Ln}) (2).

$$\phi = \Phi_{\text{ET}} \cdot \phi_{\text{Ln}} \quad (2)$$

Уменьшение ϕ при образовании димеров может являться результатом уменьшения ϕ_{Ln} при гросс-релаксации в паре Ln^{3+} - Ln^{3+} или результатом уменьшения Φ_{ET} при потере энергии в лиганде до акта переноса энергии на Ln^{3+} . Степень усиления интенсивности люминесценции Ln^{3+} водой зависит от длины волны возбуждения и больше при возбуждении в LC-полосу поглощения, чем в ff-переходы иона Ln^{3+} (490 нм для Sm^{3+} , 465 и 535 нм для Eu^{3+}) (Таблица 1). Большее увеличение ϕ , чем ϕ_{Ln} при добавлении воды, возможно только если присутствие воды увеличивает эффективность переноса энергии с лиганда на ион - Φ_{ET} (2). Меньшее изменение τ по сравнению с ϕ при добавлении воды, наблюдавшееся для хелатов Tb^{3+} и Eu^{3+} , (Таблица 1) также, вероятно, связано с тем, что вода лишь увеличивает Φ_{ET} , не изменяя ϕ_{Ln} .

Следует отметить, что одним из механизмов безызлучательной дезактивации β -дикетонатов Eu^{3+} является перенос электрона от лиганда на возбужденный ион Eu^{3+} (LMCT). Повышение энергии LMCT состояния приводит к увеличению эффективности люминесценции Eu^{3+} . Вероятно, в отличие от Sm^{3+} и Tb^{3+} увели-

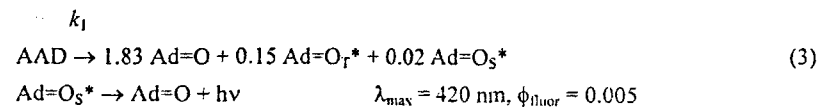
чение ф Eu^{3+} в присутствии воды обусловлено не только смещением равновесия (1) в сторону образования мономера, но и уменьшением потерь энергии возбуждения Eu^{3+} за счет повышения энергии LMCT-состояния.

В полярных растворителях (DMSO, CH_3CN) β -дикетонаты Ln^{3+} менее склонны к димеризации и концентрационное тушение их люминесценции меньше, чем в толуоле (Таблица 2). Как следствие, в этих растворителях аномального влияния воды на интенсивность люминесценции Ln^{3+} не наблюдается. Лишь интенсивность люминесценции хелатов Eu^{3+} в MeCN увеличивается в присутствии воды (хотя и в меньшей степени, чем в толуоле), что вероятно обусловлено уменьшением потерь энергии возбуждения Eu^{3+} через LMCT-состояние.

3. Хемилюминесценция Pr^{3+} в видимой и ИК области с 3P_1 , 3P_0 , 1D_2 уровней в реакции распада 1,2-диоксетана (AAD) катализированной β -дикетонатом $\text{Pr}(\text{FOD})_3$

Исследована кинетика и хемилюминесценция при распаде 1,2-диоксетана (AAD) в присутствии хелата $\text{Pr}(\text{FOD})_3$. Показано, что катализ распада AAD обусловлен образованием комплекса $\text{Pr}(\text{FOD})_3\text{-AAD}$. Снят спектр ХЛ $\text{Pr}(\text{FOD})_3$, произведено отнесение излучательных переходов и обоснован механизм хемивозбуждения иона Pr^{3+} .

В толуоле AAD количественно распадается на две молекулы адамантанона ($\text{Ad}=\text{O}$), часть которых образуется в синглетном и триплетном возбужденном состоянии (3). Спектральный состав наблюдаемой ХЛ AAD обусловлен только флуоресценцией $\text{Ad}=\text{O}$ (см. Рис. 5). Реакция (3) является практически стационарным источником возбужденных частиц, поскольку $k_1 < 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ вплоть до температур 100°C .



Добавление $\text{Pr}(\text{FOD})_3$ к раствору AAD приводит к увеличению скорости затухания ХЛ AAD более чем в 10^2 раз. Поскольку ион Pr^{3+} в $\text{Pr}(\text{FOD})_3$ координационно-ненасыщен, то $\text{Pr}(\text{FOD})_3$ образует комплекс с AAD, в котором ион Pr^{3+} координируется по атомам кислорода пероксида (4). Возмущение пероксидной связи AAD, вызванное образованием комплекса, облегчает ее разрыв. Пероксид распадается в комплексе с хелатом, при этом возможно возбуждение иона Pr^{3+} с последующим излучением ХЛ иона Pr^{3+} (5). Ион Pr^{3+} также может возбуждаться

при межмолекулярном переносе энергии (6) от образующегося в реакции (3) триплетно-возбужденного адамантана.

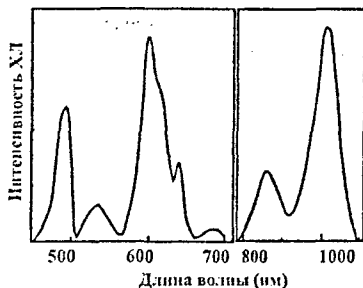
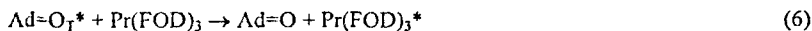
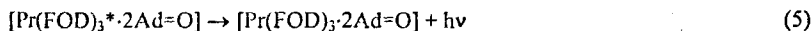
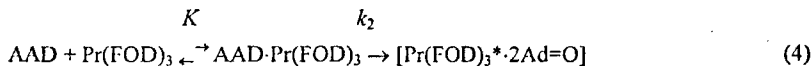


Рис. 4. Спектр ХЛ $10^{-2}M$ ААД в присутствии $7 \cdot 10^{-2}M$ Pr(fod) $_3$ при 90°C в толуоле. Спектральная ширина щели $\Delta\lambda = 7$ нм в видимой области и $\Delta\lambda = 20$ нм в ИК области спектра. Переходы с 3P_1 и 3P_0 уровней определяют люминесценцию в синей и красной области спектра, а с 1D_2 уровня определяют красную и ИК люминесценцию. Интенсивности ХЛ в видимой и ИК областях спектра не могут сравниваться.

Для определения активационных параметров распада $\text{AAD} \cdot \text{Pr}(\text{FOD})_3$ и термодинамических параметров комплексообразования были проведены кинетические измерения распада ААД в присутствии $\text{Pr}(\text{FOD})_3$. Интенсивность ХЛ (I) в полном спектральном диапазоне пропорциональна общему количеству диоксетана в системе (AAD_0): $dI/dt = d[\text{AAD}_0]/dt$. Диоксетан расходуется при распаде ААД с константой скорости k_1 и распаде $\text{Pr}(\text{FOD})_3 \cdot \text{AAD}$ с константой скорости k_2 . Анализ схемы (3-4), учитывая, что $[\text{Pr}(\text{FOD})_3] \gg [\text{AAD}]$, приводит к выражению (7-8) для k_{obs} :

$$k_{\text{obs}} = (k_1 + k_2 \cdot K \cdot [\text{Pr}(\text{FOD})_3]) \cdot (1 + K \cdot [\text{Pr}(\text{FOD})_3])^{-1} \quad (7)$$

$$(k_{\text{obs}} - k_1)^{-1} = (k_2 - k_1)^{-1} + \{(k_2 - k_1) \cdot K \cdot [\text{Pr}(\text{FOD})_3]\}^{-1} \quad (8)$$

Константы распада комплекса $\text{AAD} \cdot \text{Pr}(\text{FOD})_3$ и константы его устойчивости были получены из зависимости $(k_{\text{obs}} - k_1)^{-1} - [\text{Pr}(\text{FOD})_3]^{-1}$ согласно (8). Вычисленные активационные параметры распада $\text{AAD} \cdot \text{Pr}(\text{FOD})_3$ составляют $E_a = 26$ ккал·моль $^{-1}$ и $\lg A = 12$, а термодинамические параметры образования комплекса между $\text{AAD} \cdot \text{Pr}(\text{FOD})_3$ $\Delta H = 7.6$ ккал·моль $^{-1}$, $\Delta S = 29$ кал·моль $^{-1}$ ·град $^{-1}$. Параметры

ΔH и ΔS указывают на то, что $\text{Pr}(\text{FOD})_3$ в толуоле сольватирован и объемная молекула ААД, внедряясь во внутреннюю сферу $\text{Pr}(\text{FOD})_3$, вытесняет молекулы толуола, что приводит к положительному значению ΔS , которая компенсирует неблагоприятное изменение ΔH .

Добавление $\text{Pr}(\text{FOD})_3$ к раствору ААД увеличивает в >10 раз интенсивность ХЛ с полным изменением спектра ХЛ, в котором появляются полосы излучения Pr^{3+} (Рис. 4). Основным механизмом хемивозбуждения иона Pr^{3+} является распад 1,2-диоксетана во внутренней сфере Pr^{3+} в комплексе $\text{Pr}(\text{FOD})_3\text{-AAD}$ и *внутрикомплексный* перенос энергии с $\text{Ad}=\text{O}^*$ на ион Pr^{3+} (4), а не межмолекулярный перенос энергии от $\text{Ad}=\text{O}_T^*$ (6). Действительно, добавление избытка адамантана к раствору $\text{Pr}(\text{FOD})_3$ и ААД приводит к полному тушению ХЛ Pr^{3+} , поскольку адамантан связывает $\text{Pr}(\text{FOD})_3$ в комплекс $\text{Pr}(\text{FOD})_3\cdot n\text{Ad}=\text{O}$ ($n = 1$ или 2), что приводит к уменьшению концентрации ААД- $\text{Pr}(\text{FOD})_3$.

В спектре ХЛ системы ААД – $\text{Pr}(\text{FOD})_3$ присутствует большой набор полос, соответствующих переходам с 3P_1 , 3P_0 и 1D_2 уровней Pr^{3+} (Рис. 4). Интересно, что хемилюминесценция Pr^{3+} наблюдается, в основном, не с резонансного 1D_2 , а с более высоколежащего 3P_0 уровня.

4. Хемилюминесценция как метод изучения синглет-синглетного переноса энергии от кетонов на β -дикетонаты металлов. Первое наблюдение хемилюминесценции Nd^{3+} и Yb^{3+} в растворах

С помощью метода хемилюминесценции обнаружен и изучен синглет-синглетный перенос энергии с кетона (адамантана) на β -дикетонаты Ln^{3+} . Показано, что тушение β -дикетонатами Ln^{3+} хемилюминесценции ААД, обусловленной флуоресценцией адамантана, происходит: а) при межмолекулярном синглет-синглетном переносе энергии от $\text{Ad}=\text{O}_S^*$ на уровни β -дикетонатного лиганда в случае $\text{Ln}(\text{TТА})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}(\text{BTFA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) при образовании комплекса между ААД и β -дикетонатом Ln^{3+} в случае $\text{Pr}(\text{FOD})_3$ и $\text{Pr}(\text{DPM})_3$. Исследование S-S переноса энергии с адамантана и других алкилзамещенных кетонов на $\text{Ln}(\text{L})_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ при флуорезовозбуждении кетона затруднительно из-за невозможности их селективного возбуждения.

В качестве источника возбужденных частиц использовалась ХЛ реакция распада 1,2-диоксетана (ААД) в толуоле (3). В присутствии $\text{Ln}(\text{TТА})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{BTFA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ и β -дикетонов НТТА, НВТФА происходит тушение ХЛ диоксетана, т.е. флуоресценции адамантана. Тушение ХЛ подчиняется

уравнению Штерна-Фольмера: $I_0^0 I_{CL}^{-1} = 1 + K_{SV}[Q]$, где I_0^0 и I_{CL} - интенсивность ХЛ ААД в отсутствии и в присутствии тушителя, K_{SV} - константа тушения Штерна-Фольмера, $[Q]$ - концентрация тушителя (Рис. 6). Вычисленные K_{SV} приведены в Таблице 3.

Эффективность тушения хелатами незначительно зависит от иона Ln^{3+} и практически целиком определяется β -дикетонатным лигандом, убывая в ряду $Ln(TTA)_3 \cdot 2H_2O > Ln(BTFA)_3 \cdot 2H_2O \gg Pr(DPM)_3$ (Таблица 3, Рис. 6). Такая же тенденция наблюдается и для β -дикетонов: НТТА > НВТФА, хотя их тушащая способность ниже, чем у хелатов. Для $Pr(FOD)_3$ тушение зарегистрировать не удалось из-за яркой хемилюминесценции иона Pr^{3+} , а $Ln(AA)_3 \cdot 3H_2O$ и ААА не тушат ХЛ ААД.

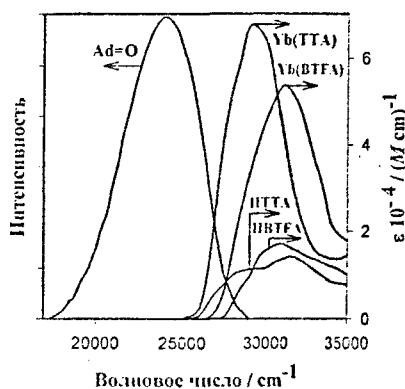


Рис. 5. Спектр флуоресценции Ad=O в CH_3CN . Спектры поглощения β -дикетонатами Ln^{3+} в толуоле. дикетонатов Yb^{3+} в CH_3CN и β -дикетонов в гептане.

Тушение хемилюминесценции ААД β -дикетонатами Ln^{3+} может происходить в результате межмолекулярного переноса энергии от $Ad=O_S^*$ (9) или при образовании комплекса $ААД \cdot Ln(L)_3$, что приводит к уменьшению концентрации свободного ААД и, соответственно, к уменьшению интенсивности его ХЛ (4). При реализации механизма (9), наблюдаемая K_{SV} определяется как $K_{SV} = k_q \tau_D$, где k_q - бимолекулярная константа тушения ХЛ, τ_D - время жизни флуоресценции $Ad=O_S^*$ в отсутствии тушителя. При реализации механизма (4) K_{SV} численно равна константе устойчивости комплекса $ААД \cdot Ln(L)_3$.

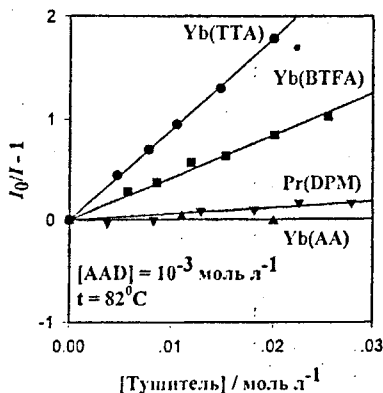
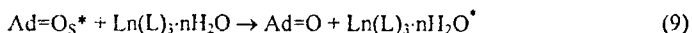


Рис. 6. Тушение ХЛ ААД β -дикетонатами Ln^{3+} в толуоле.

Реакция (4) не является основным механизмом тушения ХЛ ААД координационно-насыщенными хелатами $\text{Ln}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{BTFA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, поскольку образование ААД- $\text{Ln}(\text{L})_3$ требует замещения молекул H_2O на ААД. Действительно, конкурентный комплексообразователь – адамантанон, введенный в избытке в систему $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ААД, не влияет на значения K_{SV} .

Вероятно, наблюдаемое тушение ХЛ ААД обусловлено межмолекулярным синглет-синглетным (S-S) переносом энергии от $\text{Ad}=\text{O}_5^*$ на синглетный уровень β -дикетонатного лиганда (L_5^*) этих хелатов. Действительно, β -дикетоны НТТА и НВТФА также тушат ХЛ ААД, несмотря на то, что для них невозможно тушение вследствие комплексообразования. Перенос энергии экзотермичен, поскольку синглетный уровень $\text{Ad}=\text{O}_5^*$ находится выше, чем L_5^* уровни этих β -дикетонатов и β -дикетонатов (Рис. 7). Вероятно, перенос энергии $\text{Ad}=\text{O}_5^* \rightarrow \text{L}_5^*$ происходит по диполь-дипольному механизму, поскольку переходы в доноре и акцепторе являются разрешенными. В этом случае эффективность тушения люминесценции пропорциональна интегралу перекрытия (J) спектра люминесценции донора и поглощения акцептора: $J = \int I_D(\nu) \epsilon_A(\nu) \nu^4 d\nu$, где $I_D(\nu)$ – нормированная интенсивность люминесценции донора; $\epsilon_A(\nu)$ – молярный коэффициент поглощения акцептора энергии.

Вычисленные величины J приведены в Таблице 3, из которой видно, что K_{SV} пропорциональны J . В расчет J включалось только интенсивное поглощение β -дикетонатного лиганда и не учитывалось слабое π -поглощение ионов Ln^{3+} . Бимолекулярные константы тушения ХЛ ААД, вычисленные по уравнению $k_q = K_{\text{SV}} \cdot \tau_D^{-1}$, где $\tau_D = 9.12$ нс для $\text{Ad}=\text{O}$ в гексане, приведены в Таблице 3. Рассчитанная величина k_q для $\text{Ln}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ близка к диффузионной константе тушения. В таблице приведен расчет критического радиуса переноса энергии (R_0) по уравнению: $R_0 = 9.79 \cdot 10^3 \cdot (k^2 \cdot n^{-4} \cdot \phi_D \cdot J)^{1/6}$, где $k^2 = 2/3$ – ориентационный фактор; n – показатель преломления толуола; $\phi_D = 0.0052$ – квантовый выход фотолюминесценции $\text{Ad}=\text{O}$. Подтверждением механизма тушения ХЛ, как синглет-синглетного переноса энергии, является то, что ни ПАА, ни $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ не тушат ХЛ ААД, т.к. их спектры поглощения не перекрываются со спектром ХЛ ААД и $J \approx 0$ и L_5^* лежат выше по энергии, чем $\text{Ad}=\text{O}_5^*$.

Синглет-синглетный перенос энергии для β -дикетонатов $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ и $\text{Pr}(\text{FOD})_3$ маловероятен, поскольку их L_5^* лежат выше по энергии, чем $\text{Ad}=\text{O}_5^*$ (Рис. 7). Однако координационно-ненасыщенные β -дикетонаты $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ и

$\text{Pr}(\text{FOD})_3$ образуют комплексы с ААД и для них возможно тушение ХЛ ААД по механизму (4). Так, константа устойчивости $\text{AAD-Pr}(\text{DPM})_3$, определенная из тушения ХЛ ААД, равна $K \approx 6 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$ при 355 К.

Таблица 3

Тушение ХЛ ААД хелатами Nd^{3+} и Yb^{3+} и β -дикетонами в толуоле (ошибка определения K_{SV} - 10%, J - 30%. K_{SV} , k_q измерены при 355 К).

Тушитель	K_{SV} / л·моль ⁻¹	$k_q \cdot 10^{-9}$ / л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$J \cdot 10^{15}$ / см ⁴ М ¹	R_0 / Å
HTTA	56	6.1	1.1	9.3
$\text{Nd}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	79	7.9	4.7	11.9
$\text{Yb}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90	9.0	4.6	11.9
НВТFA	20	2.2	0.093	6.2
$\text{Nd}(\text{BTFA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36	4.0	0.96	9.1
$\text{Yb}(\text{BTFA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42	4.6	0.71	8.7

Перенос энергии с Ad=O^* на $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4-6) ведет к возбуждению β -дикетоната Ln^{3+} , и нами обнаружена хемиллюминесценция нонов Nd^{3+} , Yb^{3+} и Pr^{3+} в системе $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ААД (Рис. 4, 8). Спектры ФЛ и ХЛ Ln^{3+} совпадают. Относительные выходы фотоллюминесценции (ϕ) и хемиллюминесценции (ϕ_{CL}) Pr^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} приведены в Таблице 4.

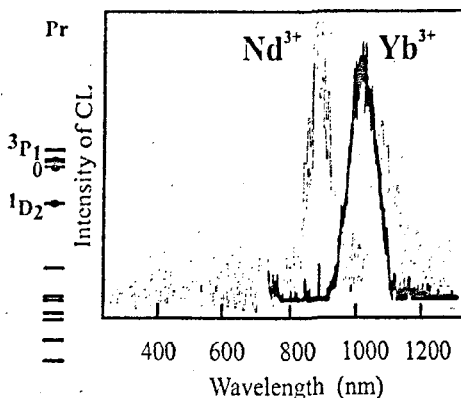
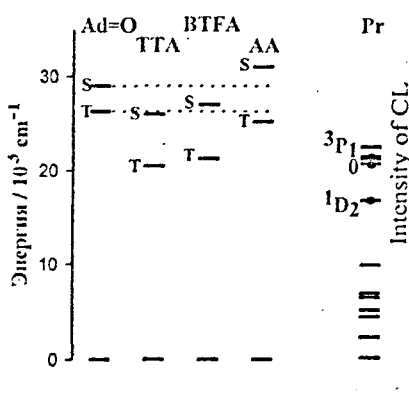


Рис. 7. Энергетические уровни Ad=O и β -дикетонатных лигандов в $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, и f-f-уровни Pr^{3+} .

Рис. 8. Спектр ХЛ Yb^{3+} и Nd^{3+} . $[\text{Ln}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{AAD}] = 10^{-2} \text{ M}$, $t = 95^\circ \text{C}$, толуол.

Таблица 4

Относительные эффективности ФЛ и ХЛ β -дикетонатов Ln^{3+} .

Хелат	$\phi^a)$	$\phi_{\text{CL}}^b)$	Хелат	$\phi_{\text{CL}}^b)$
$\text{Nd}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	84	39	$\text{Pr}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{Yb}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	100	$\text{Pr}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	< 6
$\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	18	< 2	$\text{Pr}(\text{FOD})_3$	2000
$\text{Yb}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	21	3	$\text{Pr}(\text{DPM})_3$	64

Значения для Yb^{3+} и Nd^{3+} могут сравниваться между собой. а) Относительные выходы фотолуминесценции 10^{-3} М растворов Ln^{3+} , CH_3CN , 20°C . б) Относительные выходы ХЛ Ln^{3+} . $[\text{Ln}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-2}$ М, $[\text{AAD}] = 10^{-3}$ М, толуол, 90°C .

Хемивозбуждение β -дикетонатов Ln^{3+} может происходить, *во-первых*, при межмолекулярном синглет-синглетном переносе энергии от $\text{Ad}=\text{O}_S^*$ на L_S^* уровень β -дикетонатного лиганда и далее на ион: $\text{Ad}=\text{O}_S^* \rightarrow \text{L}_S^* \rightarrow \text{L}_T^* \rightarrow \text{Ln}^{3+*}$ (9). Этот процесс экзотермичен для $\text{Ln}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}(\text{BTFA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 7). *Вторым* процессом, ведущим к хемивозбуждению иона Ln^{3+} , является межмолекулярный триплет-триплетный перенос (Т-Т) энергии с $\text{Ad}=\text{O}_T^*$ на триплет β -дикетонатного лиганда: $\text{Ad}=\text{O}_T^* \rightarrow \text{L}_T^* \rightarrow \text{Ln}^{3+*}$, что энергетически возможно для всех хелатов Ln^{3+} (6). *В третьих*, хемивозбуждение Ln^{3+} возможно при *внутрикомплексном* переносе энергии с $\text{Ad}=\text{O}^*$, образующегося при распаде ААД в комплексе AAD-Ln(L)_3 , непосредственно на уровне Ln^{3+} (4). Механизм внутрикомплексного возбуждения, по всей видимости, в наибольшей степени реализуется для координационно-ненасыщенных хелатов $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ и $\text{Pr}(\text{FOD})_3$. Эффективность внутрикомплексного механизма хемивозбуждения ярко демонстрируется на примере $\text{Pr}(\text{FOD})_3$, для которого выход ХЛ в >20 раз выше, чем для координационно-насыщенных хелатов Pr^{3+} (Таблица 4). Для координационно-насыщенных $\text{Ln}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{BTFA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ хемивозбуждение при распаде *следовых* количеств AAD-Ln(L)_3 также может определять наблюдаемую интенсивность ХЛ Ln^{3+} , поскольку скорость распада AAD-Ln(L)_3 обычно выше константы скорости распада ААД на 3 порядка величины.

Малую величину ϕ_{CL} для $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Таблица 4) можно объяснить тем, что для них перенос энергии $\text{Ad}=\text{O}_S^* \rightarrow \text{L}_S^*$ маловероятен, т.к. $J \approx 0$, а перенос энергии $\text{Ad}=\text{O}_T^* \rightarrow \text{L}_T^*$ может осложняться обратным процессом $\text{L}_T^* \rightarrow \text{Ad}=\text{O}_T^*$ из-за малого энергетического интервала, равного 1100 cm^{-1} между L_T^* и $\text{Ad}=\text{O}_T^*$ (Рис. 7).

5. Увеличение интенсивности хемилюминесценции координационно-насыщенных β -дикетонатов Sm^{3+} и Eu^{3+} в присутствии воды

Проведено сравнение влияния воды на интенсивности фотолюминесценции β -дикетонатов Ln^{3+} в толуоле и их хемилюминесценции, возбуждаемой в реакции распада 1,2-диоксетана (AAD). Были зарегистрированы спектры ХЛ Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} при распаде AAD. Для всех Ln^{3+} , кроме Eu^{3+} , спектры фото- и хемилюминесценции совпадают. Для Eu^{3+} , в частности $\text{Eu}(\text{FOD})_3$, хемилюминесценция наблюдается с $^5\text{D}_0$ и $^5\text{D}_1$ уровней, причем $^5\text{D}_1$ -свечение более эффективно проявляется в хемилюминесценции, чем в фотолюминесценции (Рис. 9).

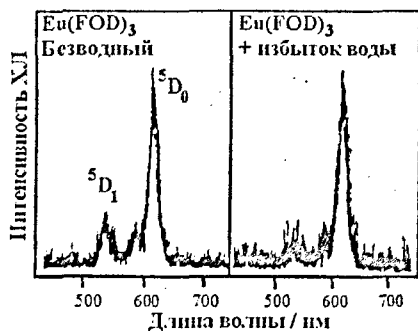


Рис. 9. Спектр ХЛ $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ в безводном толуоле и в толуоле с $[\text{H}_2\text{O}] = 0.056 \text{ M}$. Спектр ХЛ Eu^{3+} отличается от спектра его фотолюминесценции (см. Рис. 1).

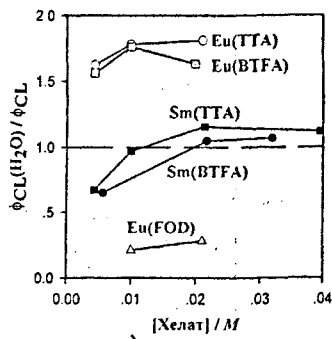


Рис. 10. Влияние воды на интенсивность ХЛ хелатов Ln^{3+} в толуоле ($[\text{AAD}] = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.056 \text{ M}$, $t = 85^\circ\text{C}$).

Хемивозбуждение Ln^{3+} в системе $\text{AAD-Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ возможно в результате межмолекулярного (S-S или T-T) и внутрикомплексного переноса энергии с $\text{Ad}=\text{O}^*$. Следует отметить, что акцепторами межмолекулярного переноса энергии от $\text{Ad}=\text{O}^*$ могут выступать димеры и мономеры $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Относительные интенсивности хемилюминесценции (ϕ_{CL}) хелатов приведены в Таблице 5. Наибольшая ϕ_{CL} наблюдается для хелатов $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ и $\text{Dy}(\text{DPM})_3$, катализирующих распад AAD. Именно распад AAD во внутренней координационной сфере иона Eu^{3+} приводит к эффективной ХЛ с $^5\text{D}_1$ уровня. Интенсивная ХЛ наблюдается для координационно-насыщенных хелатов обладающих высоким квантовым выходом фотолюминесценции, например, $\text{Tb}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Добавление воды в концентрированные ($> 10^{-4} \text{ M}$) толуольные растворы хелатов ведет к увеличению квантового выхода фотолюминесценции Eu^{3+} , Sm^{3+} и

Tb³⁺ и тушению ф Dy³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺. Степень увеличения водой фотолюминесценции Ln³⁺ для данного лиганда уменьшается в ряду Eu³⁺ > Sm³⁺ > Tb³⁺ (Таблица 5). Представляло интерес изучить влияние воды на хемиллюминесценцию Ln³⁺ и сравнить их с данными по фотолюминесценции. Вода не изменяет интенсивность ХЛ AAD, однако в системе AAD-Ln(L)₃·nH₂O вода изменяет интенсивность ХЛ Ln³⁺ (Таблица 5, Рис. 10). Если бы хемивозбуждение Ln³⁺ происходило только при распаде AAD-Ln(L)₃, то добавление воды, вытесняющей AAD из AAD-Ln(L)₃ (10), привело бы к уменьшению концентрации AAD-Ln(L)₃ и к тушению ХЛ Ln³⁺ независимо от изменения его квантового выхода фотолюминесценции. В то же время, если бы хемивозбуждение Ln³⁺ происходило только при межмолекулярном переносе энергии, то изменение интенсивности ХЛ при добавлении воды соответствовало бы изменению квантового выхода фотолюминесценции Ln³⁺.

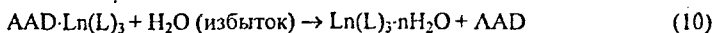


Таблица 5

Относительные интенсивности ХЛ (ϕ_{CL}) и влияние воды на интенсивность фото- и хемиллюминесценции хелатов Ln³⁺ в толуоле при 85°С.

	$\phi(\text{H}_2\text{O}) / \phi^{\text{e}}$	$\phi_{\text{CL}}^{\text{d)}$	$\phi_{\text{CL}}(\text{H}_2\text{O}) / \phi_{\text{CL}}^{\text{e)}$
Sm(ГТА) ₃ ·2H ₂ O	2.3	-	1.2
Eu(ГТА) ₃ ·2H ₂ O	4.3	1	1.6
Eu(FOD) ₃	11	100	0.3
Tb(АА) ₃ ·3H ₂ O	1.5	100	0.7
Tb(ВТФА) ₃ ·2H ₂ O	1.6	4	0.5
Dy(DPM) ₃	0.3	100	0.2
Dy(ГТА) ₃ ·2H ₂ O	-	<1	<1

а) Влияние воды на квантовый выход фотолюминесценции Ln³⁺ в толуоле. [Ln³⁺] = 0.02 М, [H₂O] = 0.056 М. б) Относительные интенсивности ХЛ Ln³⁺ в толуоле, могут сравниваться только для одного Ln³⁺. [AAD] = 10⁻³ М, [Ln³⁺] = 0.02 М. в) Влияние воды на интенсивность хемиллюминесценции Ln³⁺ в толуоле. [AAD] = 5·10⁻⁴ М, [Ln(L)₃·nH₂O] = 0.02 М, [H₂O] = 0.056 М.

Для координационно-ненасыщенных хелатов внутрикомплексное возбуждение дает основной вклад в интенсивность хемиллюминесценции. Вода тушит ХЛ хелатов катализирующих распад ААД, а именно FOD и DPM хелатов Eu³⁺ и Dy³⁺ (Таблица 5), что обусловлено протеканием реакции (10). Потеря внутриком-

плексного канала хемивозбуждения не компенсируется >10-кратным увеличением фотолюминесценции Eu^{3+} водой. Вода изменяет спектр ХЛ $\text{Eu}(\text{FOD})_3$; происходит уменьшение вклада хемилуминесценции с ${}^5\text{D}_1$ уровня (Рис. 9), что, вероятно, обусловлено тем, что межмолекулярный перенос энергии с адамантана не приводит к ХЛ европия с ${}^5\text{D}_1$ -уровня.

Для координационно-насыщенных хелатов Ln^{3+} внутрикомплексный и межмолекулярный механизмы хемивозбуждения могут вносить близкий вклад в ϕ_{CL} , что обусловлено образованием следовых количеств $\text{AAD-Ln}(\text{L})_3$. Тушение водой ХЛ Nd^{3+} , Yb^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} обусловлено уменьшением квантового выхода их фотолюминесценции и/или потерей внутрикомплексного канала хемивозбуждения. Только для ВТФА и ТТА хелатов Eu^{3+} и Sm^{3+} в присутствии воды наблюдается увеличение интенсивности ХЛ (Рис. 10), причем степень увеличения ХЛ возрастает с ростом концентрации хелата. Вероятно, при высоких концентрациях хелата в безводных растворах перенос энергии с $\text{Ad}=\text{O}^*$ происходит на димеры и мономеры $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В присутствии воды в переносе энергии участвуют преимущественно мономеры, имеющие более высокий ϕ , чем димеры, что приводит к увеличению интенсивности ХЛ Eu^{3+} и Sm^{3+} .

ВЫВОДЫ

1. Наблюдаемое концентрационное тушение люминесценции β -дикетонатов Ln^{3+} в неполярных растворителях обусловлено образованием димеров. Присутствие воды в толуоле приводит к диссоциации димеров и к неожиданному эффекту увеличения квантового выхода и времени жизни люминесценции β -дикетонатов Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} . Для хелатов Eu^{3+} присутствие воды в растворителе уменьшает тушение возбужденного Eu^{3+} через состояние переноса заряда с лиганда на ион.
2. Хемилюминесценция Pr^{3+} в системе координационно-ненасыщенный β -дикетонат Pr^{3+} - 1,2-диоксетан обусловлена излучательными переходами Pr^{3+} с трех уровней (${}^3\text{P}_1$, ${}^3\text{P}_0$ и ${}^1\text{D}_2$) со сравнимой эффективностью, причем хемивозбуждение Pr^{3+} происходит за счет внутримолекулярного переноса энергии с донора, образующегося в результате высокоэкзотермической реакции, протекающей непосредственно в координационной сфере иона лантаноида.
3. Тушение β -дикетонатами Ln^{3+} хемилюминесценции ААД, обусловленной флуоресценцией адамантана, происходит: а) при межмолекулярном синглет-синглетном (S-S) переносе энергии от $\text{Ad}=\text{O}_5^*$ на уровни β -дикетонатного лиган-

да $\text{Ln}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}(\text{BTFA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) при образовании комплекса между ААД и β -дикетонатом Ln^{3+} : $\text{Pr}(\text{FOD})_3$ и $\text{Pr}(\text{DPM})_3$.

4. Показано, что перенос энергии от синглетного состояния кетона (адамантанона) на синглетные уровни лиганда β -дикетонатов Ln^{3+} идет по диполь-дипольному механизму практически с диффузионной константой скорости.

5. Обнаружена инфракрасная хемилуминесценция Nd^{3+} и Yb^{3+} при распаде диоксетана в присутствии соответствующих β -дикетонатов в растворе.

6. Хемивозбуждение Ln^{3+} в системе 1,2-диоксетан - β -дикетонат Ln^{3+} происходит за счет синглет-синглетного и триплет-триплетного переноса энергии от кетона на уровни β -дикетонатного лиганда и за счет образования комплекса и распада диоксетана в нем. Реализация того или иного механизма определяется фотофизическими характеристиками лиганда и координационной (не)насыщенностью β -дикетоната Ln^{3+} .

ПУБЛИКАЦИИ

1. Остахов С.С., Волошин А.И., Казаков В.П., Шавалеев Н.М. Влияние возбуждения 4f-орбитали $\text{Eu}(\text{fod})_3$ на комплексообразование с адамантаном и аномальное усиление люминесценции $\text{Eu}(\text{III})$ молекулами H_2O и D_2O в толуоле. // *Изв. АН, Сер. хим.* - 1998. - № 8. - С. 1511-1516.

2. Kazakov V.P., Voloshin A.I., Ostakhov S.S., Shavaleev N.M. The anomalous influence of water on the intensity and lifetime of fluorescence in tris(benzoyltrifluoroacetate)europium (III). // *Mendeleev Commun.* - 1998. - № 2. - С. 47-49.

3. Kazakov V.P., Voloshin A.I., Shavaleev N.M. Chemiluminescence of Pr^{3+} in the visible region from the $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$, $^1\text{D}_2$ levels upon decomposition of adamantylideneadamantane-1,2-dioxetane catalysed by β -diketonates $\text{Pr}(\text{FOD})_3$ and $\text{Pr}(\text{DPM})_3$. An unusual route for activator chemiexcitation. // *Mendeleev Commun.* - 1998. - № 3. - С. 110-112.

4. Kazakov V.P., Voloshin A.I., Shavaleev N.M. Chemiluminescence in visible and infrared spectral regions and quantum chain reactions upon thermal and photochemical decomposition of adamantylideneadamantane-1,2-dioxetane in the presence of chelates $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ and $\text{Pr}(\text{FOD})_3$. // *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* - 1998. - V. 119. - С. 177-186.

5. Kazakov V.P., Voloshin A.I., Shavaleev N.M. Chemiluminescence of Pr^{3+} in the visible and IR upon dioxetane decomposition. Quantum chain reactions in $\text{Pr}(\text{FOD})_3$ -

AAD system // *Biolumin. Chemilumin.: Perspectives for the 21st century* - A.Roda (Ed.) - Wiley - 1999. - P. 25-28.

6. Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. Singlet-singlet energy transfer from ketone to lanthanide ion β -diketonates as studied by chemiluminescence quenching. First observation of infrared chemiluminescence of neodymium (III) and ytterbium (III) in solution. // *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* - 2000. - V. 131, № 1-3. - P. 61-65.

7. Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. Water enhances the luminescence intensity of β -diketonates of trivalent samarium and terbium in toluene solutions // *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* - 2000. - V. 134, № 1-2. - P. 111-117.

8. Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. Chemiluminescence of praseodymium (III), neodymium (III) and ytterbium (III) β -diketonates in solution excited from 1,2-dioxetane decomposition and singlet-singlet energy transfer from ketone to rare earth β -diketonates. // *J. Luminescence* - 2000. - V. 91, № 1-2. - P. 49-58.

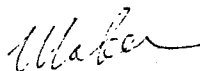
9. Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. Water enhances photoluminescence intensity of europium (III), terbium (III) and samarium (III) tris- β -diketonates in toluene solutions and chemiluminescence intensity of europium (III) and samarium (III) tris- β -diketonates in the reaction with dioxetane // *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* - 2000. - V. 136, № 3. - P. 203-208.

Полный текст диссертации (MS Word 6.0), список публикаций, библиография по люминесценции и хемилюминесценции соединений лантаноидов размещены по адресу: <http://shava.chat.ru>

Факс института (3472) 35-60-66

e-mail: chemlum@ufanct.ru

Составитель:

 Н.М. Шавалеев

РНБ Русский фонд

2008-4

9366

Издательская лицензия № 150 от 21.04.99.
Формат 60x84^{1/16}. Усл.печ.л. 1,23.
Заказ № 36-Д. Тираж 100 экз.
Отпечатано на ризографе в
типографии НИИБЖД РБ.

Адрес НИИБЖД РБ: 450005, г.Уфа, ул.8 Марта, 12/1.



17 OKT 2009