

РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЯ В ПРОЦЕССАХ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ИОНАМИ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Б. М. Антипенко, И. М. Батяев и Т. А. Привалова

Изучено влияние добавления LiNO_3 и CH_3COONa на константу скорости безызлучательного переноса энергии от ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} (доноры) на Nd^{3+} (акцептор) в спиртах, ацетоне и ацетонитриле. Показано, что максимальное значение K_n , характеризующее перенос в условиях образования нейтральных внутрисферных комплексов, зависит как от выбранного аниона, так и от свойств растворителя, среди которых полярность растворителя и характер химических связей в донорных группах его молекул играют первостепенную роль. Установлено, что эффективность переноса выше в менее полярном растворителе, а также в растворителе с π -характером химических связей. Полученные результаты обсуждаются с позиций делокализации возбуждения доноров энергии на молекулярные орбиты лигандов.

Ранее одним из авторов совместно с Ермолаевым [1] было показано, что существует прямая связь между свойствами растворителя (донорное число [2] и диэлектрическая проницаемость) и определяемой ими степенью ионизации и диссоциации (по терминологии Гутмана [2]) растворенных молекул соли ионов редких земель (ИРЗ), с одной стороны, и константой скорости безызлучательного переноса энергии (K_n) между ИРЗ в нем, с другой стороны. Однако отсутствие точных сведений о состоянии растворенных молекул соли ИРЗ (за исключением предельных случаев растворителей с высоким донорным числом) затрудняло интерпретацию экспериментальных данных и в ряде случаев делало ее неоднозначной.

В данной работе, являющейся продолжением [1], нами проведено сопоставление свойств растворителей со значениями K_n , «привязанными» к некоторым определенным состояниям ИРЗ, а именно, со значениями K_n , характеризующими скорости переноса энергии между нейтральными внутрисферными комплексами ИРЗ в различных растворителях.

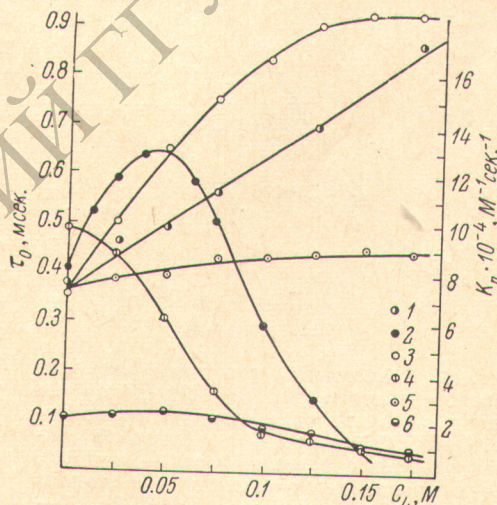


Рис. 1. Зависимость времени затухания люминесценции (τ_0) Eu^{3+} и константы скорости переноса энергии (K_n) от Eu^{3+} на Nd^{3+} от концентрации вводимого $\text{LiNO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (C_L).

В ацетоне: $\tau_0 - 1$, $K_n - 2$, $C_{\text{ИРЗ}}^{\Sigma} = 0.028 \text{ M}$ (здесь $C_{\text{ИРЗ}}^{\Sigma}$ — суммарная концентрация ИРЗ в растворах); в ацетонитриле: $\tau_0 - 3$, $K_n - 4$ ($C_{\text{ИРЗ}}^{\Sigma} = 0.068 \text{ M}$); в пропаноле: $\tau_0 - 5$, $K_n - 6$, $C_{\text{ИРЗ}}^{\Sigma} = 0.118 \text{ M}$.

Методика исследования переноса энергии аналогична описанной в [1].
Использованные в работе растворители дважды перегонялись на колонке
и осушались цеолитами, азотнокислые соли ИРЗ марки «хч» содержали
кристаллизационную воду.

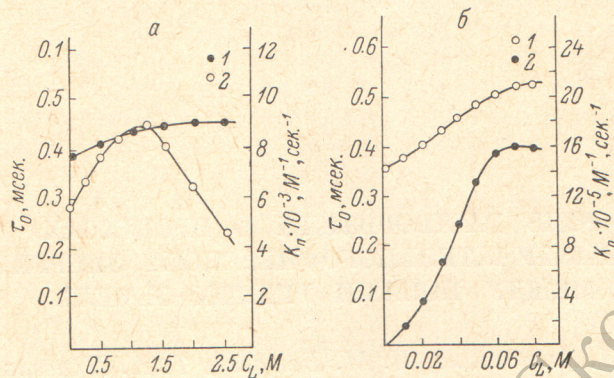


Рис. 2. Зависимость времени затухания люминесценции (τ_0) Eu^{3+} и константы скорости переноса энергии (K_{II}) от Eu^{3+} на Nd^{3+} в метаноле от концентрации C_L .

$a - \text{LiNO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (C_L): $\tau_0 - 1$, $K_{II} - 2$, $C_{\text{ИРЗ}}^{\text{II}} = 0.118 \text{ M}$, $b - \text{CH}_3\text{COONa}$: $\tau_0 - 1$, $K_{II} - 2$, $C_{\text{ИРЗ}}^{\text{II}} = 0.023 \text{ M}$.

На рис. 1 и 2 изображена зависимость константы скорости переноса энергии от Eu^{3+} (донор) на Nd^{3+} (акцептор) в метаноле, пропаноле, ацетоне и ацетонитриле от концентрации вводимой соли LiNO_3 или CH_3COONa (C_L).

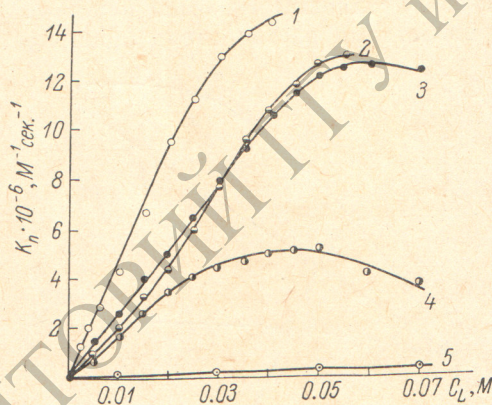


Рис. 3. Зависимость константы скорости переноса энергии (K_{II}) от Tb^{3+} (донор) на Nd^{3+} (акцептор) от концентрации вводимого CH_3COONa : 1 — в бутаноле (диэлектрическая проницаемость — $\epsilon = 17.1$), 2 — в пропаноле ($\epsilon = 20.1$), 3 — в этаноле ($\epsilon = 24.3$), 4 — в метаноле ($\epsilon = 32.6$), 5 — в воде ($\epsilon = 81$).

переноса энергии по специфическому обменно-резонансному механизму, в котором молекулы растворителя играют роль посредников в передаче возбуждения от донора к акцептору. Иными словами, получен-

¹ Прочность внутрисферных комплексов (положение максимума K_{II} в шкале C_L) определяется главным образом донорным числом растворителя [2]. Она меньше (т. е. K_{II}^{max} достигается при больших C_L) в растворителях с более высоким донорным числом. Напротив, прочность внешнесферного комплекса зависит преимущественно от диэлектрической проницаемости растворителя. Наличие корреляции между положением K_{II}^{max} и донорным числом растворителя (донорное число растет в ряду: ацето-

ные данные подтверждают возможность безызлучательного переноса энергии по химическим связям [3]. На рис. 1 и 2 обращает на себя внимание также и то обстоятельство, что в ацетоне и ацетонитриле спад K_{II} , связанный с образованием анионных комплексов более быстрый и глубокий, чем в метаноле и пропаноле, т. е. кулоновское отталкивание образовавшихся анионных комплексов в первом случае управляет скоростью переноса более эффективно, чем во втором. Кулоновское отталкивание проявляет себя в переносе тем активнее, чем больше отношение «критического радиуса переноса (R_0)» к радиусу образующегося комплекса, а так как радиусы нитратных комплексов в ацетоне и пропаноле приблизительно одинаковы, то отсюда следует, что R_0 в ацетоне больше, чем в пропаноле. Несомненно, более высокий квантовый выход люминесценции донора в ацетоне и ацетонитриле — одна из причин больших R_0 .² Однако в меньшей мере этому может содействовать и эффект делокализации возбуждения на молекулярные орбитали молекул растворителей, сольватирующих ИРЗ.

К делокализации возбуждения может повести также взаимодействие ИРЗ с анионной (NO_3^- , CH_3COO^-) частью комплекса. Это подтверждается как сравнением максимальных значений констант переноса от Eu^{3+} на Nd^{3+} в метаноле в присутствии анионов NO_3^- и CH_3COO^- (рис. 2), различие которых (K_{II}^{max}) обусловлены не только тем, что ионы CH_3COO^- образуют более компактные по распределению нескомпенсированных зарядов комплексы, но и, как мы полагаем, более ковалентные связи ИРЗ—анион, так и сравнением значений K_{II}^{max} от Tb^{3+} на Nd^{3+} в спиртах, в которые введен CH_3COONa (рис. 3). Как видно из рис. 3, повышение полярности растворителя снижает значения K_{II}^{max} . С позиций делокализации возбуждения эту тенденцию можно объяснить «разбуханием» комплекса, т. е. удлинением связей ИРЗ—анион, вызванным взаимодействием составных частей комплекса с полярными молекулами растворителя и приводящим к падению ковалентного характера координативной связи за счет уменьшения перекрывания волновых функций ИРЗ и аниона.

Литература

- [1] Б. М. Антипенко, В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 30, 75, 1971.
- [2] V. Gutmann. Coordination Chemistry in Non Aqueous Solutions. Springer—Verlag. N. Y., 1968.
- [3] Г. М. Гаевой, М. Е. Жаботинский, С. Л. Краевский, Ю. Л. Рудницкий, Г. В. Эллерт. Неорг. матер., 7, 82, 1971.

Поступило в Редакцию 4 мая 1974 г.

нитрил < ацетон ~ пропанол < метанол) свидетельствует о внутрисферном типе координации ионов NO_3^- . Внутрисферный характер ацетатных комплексов подтверждается сильным ростом длительности затухания люминесценции растворов ИРЗ, связанных с заменой в ближайшем окружении ИРЗ высокочастотных связей молекулы растворителя на низкочастотные связи аниона.

² Бурный рост квантового выхода Eu^{3+} в ацетоне и ацетонитриле с добавлением LiNO_3 связан с удалением из ближайшего окружения Eu^{3+} кристаллизационной воды и связыванием ее с ионами Li^+ .