

ВЛИЯНИЕ ОКРУЖЕНИЯ ИОНА НА БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ОТ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ К ОРГАНИЧЕСКИМ МОЛЕКУЛАМ В РАСТВОРЕ

В. Л. Ермолаев и В. С. Тачин.

Изучено влияние растворителя и температуры на скорость переноса энергии от Tb^{3+} к метил-9-антрилкетону и антрацену. Показано, что перенос энергии, протекающий при обменно-резонансных взаимодействиях возможен от иона РЗЭ на молекулу, находящуюся во второй координационной сфере, что скорость переноса энергии в высокодонорных растворителях не зависит от наличия в молекуле акцептора координирующих атомов, а в низкодонорных существенно возрастает при переходе от ароматического углеводорода к кетону.

Ранее было показано, что тушение возбужденных ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) органическими молекулами, у которых триплетный уровень ($^3\Gamma$) расположен ниже, а флуоресцентный выше резонансного уровня иона РЗЭ, осуществляется путем переноса энергии по обменно-резонансному механизму [1]. Константа скорости этого процесса (k_n) в ацетоне существенно зависит от наличия в молекуле акцептора гетероатомов, способных координироваться с ионами РЗЭ [1].

В данной работе мы изучили влияние растворителя и температуры (см. рисунок) на скорость переноса энергии от $Tb^{3+}(^3D_4)$ на метил-9-антрилкетон и антрацен. Поскольку Tb^{3+} растворялся в виде $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и было установлено, что вода влияет на k_n , растворы тщательно осушались с помощью цеолита. Константа k_n определялась из сокращения времени затухания люминесценции $Tb^{3+}(^5D_4)$, τ в присутствии антраценов. τ измерялось на установке, состоящей из импульсной лампы ИСП-400, фотоумножителя и осциллографа С8-9А.

Полученные данные приведены в таблице. Из данных таблицы видно, что константы скорости переноса энергии к ароматическому кетону существенно больше, чем к соответствующему ароматическому углеводороду в низкодонорных (по Гутману [2]) растворителях (ацетонитрил, ацетон, этилацетат, спирты) и практически одинаковы в высокодонорных (пиридин, алкилфосфаты, диметилсульфоксид). Существенно различаются также энергии активации процессов переноса. Измеренные энергии активации равны от 3.0 до 5.5 ккал./моль для переноса на кетон в низко- и среднедонорных растворителях. При переносе на кетон в высокодонорных растворителях и переносе на антрацен во всех растворителях энергия активации равна нулю. Исключение составляет диметилсульфоксид, в котором константы скорости переноса на кетон и углеводород имеют одинаковую энергию активации, равную 2 ккал./моль.

Перенос энергии в нашем случае осуществляется по обменно-резонансному механизму. Элементарная константа скорости реакции переноса между донором и акцептором, находящимися на расстоянии, описывается формулой Декстера [3]. Поскольку можно считать, что протяженность

Константы скорости переноса энергии от $Tb^{3+} (^5D_4 = 20\,500\text{ см}^{-1})$
к метил-9-антрилкетону ($^3\Gamma = 15\,160\text{ см}^{-1}$) и антрацену ($^3\Gamma = 14\,900\text{ см}^{-1}$)
в жидких осушенных растворах при 293°K и энергия активации этой реакции, ΔE

Растворитель	$DN,^*$ ккал./ моль	τ_0 (неосу- шенных растворов), мксек.	τ_0 (осу- шенных растворо- в), мксек.	Акцептор				$k_{\text{ввод.}}$ $M^{-1} \cdot \text{сек.}^{-1}$
				метил-9-антрилкетон		антрацен		
				$k_{\text{н}}$, $M^{-1} \cdot \text{сек.}^{-1}$	ΔE , ккал./ моль	$k_{\text{н}}$, $M^{-1} \cdot \text{сек.}^{-1}$	ΔE , ккал./ моль	
Ацетонитрил	14.1	900 (0.15) **	1700	$1.0 \cdot 10^7$	3.0	$1.4 \cdot 10^5$	0	$1.0 \cdot 10^7$
Ацетон	17.0	1000 (0.25)	1700	$3.4 \cdot 10^6$ $4.0 \cdot 10^5$ ***	3.2	$1.8 \cdot 10^5$ $1.9 \cdot 10^5$ ***	0	$3.2 \cdot 10^6$
Этилацетат	17.1	800 (0.25)	1800	$1.9 \cdot 10^6$	4.1	—	—	—
Пропанол	—	1100	1350	$3.2 \cdot 10^5$	4.8	$9.5 \cdot 10^4$	0	$2.0 \cdot 10^5$
Метанол	—	1050	1350	$2.1 \cdot 10^5$	5.0	$1.1 \cdot 10^5$	0	$1.1 \cdot 10^5$
Пиридин	33.1	950 (0.2)	1300	$1.9 \cdot 10^5$	5.5	$1.1 \cdot 10^5$	0	$8.0 \cdot 10^4$
Триметил- фосфат	23.0	—	2700	$3.2 \cdot 10^4$	0	$3.2 \cdot 10^4$	0	0
Трибутилфос- фат	23.7	2100 (0.25)	2400	$2.4 \cdot 10^4$ $4.2 \cdot 10^4$ ***	0	$4.2 \cdot 10^4$ $4.2 \cdot 10^4$ ***	0	0
Диметил- сульфоксид	28.9	2100 (> 1.0)	2600	$7.2 \cdot 10^4$	2.0	$7.2 \cdot 10^4$	2.0	0

* DN — донорное число по Гутману [2].

** Приблизительная концентрация воды в растворе (в M).

*** Значения $k_{\text{н}}$ в неосушенных растворах.

4f-оболочки заметно меньше, чем π -электронов ароматических молекул, то можно опустить коэффициент 2 в показателе экспоненты

$$k_{\text{н}} = Y \exp(-R/L) \int I_{\text{Д}}(\nu) \varepsilon_{\text{А}}(\nu) d\nu,$$

где R — расстояние между донором и акцептором, L — эффективный борковский радиус π -электронов, \int — интеграл перекрытия спектров, Y — постоянная.

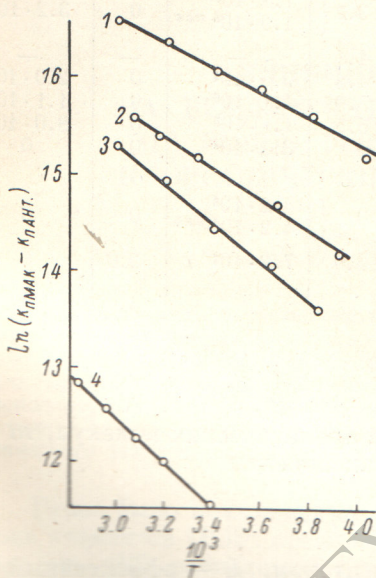
Ввиду большого времени жизни $Tb^{3+} (^5D_4)$ (~ 0.001 с) перенос от него на органические молекулы соответствует случаю полного перемешивания по Галанину [4]. Наблюдаемое $k_{\text{н}}$ при этом будет определяться расстоянием наибольшего сближения между донором и акцептором a , и $k_{\text{н}}$ будет экспоненциально падать с увеличением a . Однако зависимость будет наблюдаться только в случае отсутствия комплексообразования между ионом РЗЭ (или его сольватной оболочкой) и акцептором электронной энергии, а также возможностью пренебречь суперобъемными взаимодействиями через сопряженные системы, координационно связанные с ионом РЗЭ.

Мы изучили влияние осушки раствора цеолитом на $k_{\text{н}}$. Удаление воды из растворителей с донорным числом, выше донорного числа, воды не меняет величин констант скоростей переноса энергии ни на антрацен, ни на метил-9-антрилкетон. В то же время осушка низкодонорных растворителей приводит к резкому увеличению $k_{\text{н}}$ на кетон и почти не влияет на $k_{\text{н}}$ на антрацен в них.

Приведенные в таблице результаты мы интерпретируем следующим образом. Низкие константы скорости переноса $3.2 \cdot 10^4 - 1.8 \cdot 10^5 M^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ от Tb^{3+} на антрацен во всех растворителях и на метил-9-антрилкетон в высокодонорных растворителях объясняется переносом энергии на акцепторы, диффундирующие во вторую сольватную оболочку иона. Малые значения $k_{\text{н}}$ определяются невозможностью проникновения акцептора в первую координационную сферу иона. Процесс проникновения молекулы во вторую сольватную оболочку не требует энергии активации, что указывает на отсутствие для изученных растворителей заметного упорядочивания молекул второй сольватной оболочки. Исключением является раствор в диметилсульфоксиде, где процесс переноса на оба акцептора осуще-

ствляется с энергией активации 2.0 ккал./моль, что говорит о наличии упорядочивания во второй сольватной оболочке. Наблюдающиеся расхождения в k_{II} на антрацен от $3.2 \cdot 10^4$ до $1.8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ можно объяснить при смешиванием суперобменно-резонансного механизма переноса для растворов в ацетонитриле и ацетоне. Известно [5], что в этих растворах в первой координационной сфере иона РЗЭ имеется три аниона NO_3^- , через которые возможны суперобменно-резонансные взаимодействия.

Существенно большие значения k_{II} на кетон в ацетонитриле, ацетоне и спиртах ($k_{II} = 2.0 \cdot 10^5 \div 1.0 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$) указывают на то, что в этом случае молекула кетона внедряется в первую координационную сферу иона РЗЭ.



Зависимость логарифма разности констант скоростей переноса энергии от Tb^{3+} к 9-антрилкетону и к антрацену от обратной температуры в различных растворителях.

1 — в ацетонитриле, 2 — в ацетоне, 3 — в этилацетате, 4 — в спиртах.

Эти данные согласуются с выводами одного из авторов, Свешниковой и Моринной [6] о том, что в случае обратного процесса переноса энергии от триплетных кетонов к ионам РЗЭ в ацетоне определяющей является скорость внедрения триплетного кетона в первую сольватную оболочку.

Таким образом, полученные нами данные о механизме безызлучательного переноса энергии от ионов РЗЭ на ароматические соединения показали следующее: 1) сделанный ранее вывод об обменно-резонансном характере взаимодействий при переносе правилен; 2) возможен перенос энергии от иона РЗЭ на молекулу, находящуюся во второй сольватной оболочке, но скорость этого процесса невелика; 3) скорость переноса энергии в высокодонорных растворителях не зависит от наличия в молекуле координирующих атомов; 4) k_{II} переноса энергии в низкодонорных растворителях существенно растет при переходе от ароматического углеводорода к соответствующему кетону; 5) измерения k_{II} в последнем случае позволяют определить скорости внедрения молекул акцептора в первую сольватную оболочку возбужденного иона РЗЭ и определить энергию активации этого процесса; 6) присутствие воды в первой сольватной оболочке существенно снижает скорость переноса энергии в низкодонорных растворителях.

Литература

- [1] В. Л. Ермолаев, В. С. Тачин. *Опт. и спектр.*, 29, 93, 1970.
- [2] В. Гутман. *Химия координационных соединений в неводных растворах*. Изд. «Мир», М., 1971.
- [3] D. L. Dexter. *J. Chem. Phys.*, 21, 836, 1953.
- [4] М. Д. Галинин. *ЖЭТФ*, 21, 836, 1951; М. Д. Галинин. *Тр. ФИАН*, 12, 3, 1960.
- [5] К. Б. Яцимирский, В. А. Бидзия, Н. К. Давиденко. *ДАН СССР*, 202, 1379, 1972.
- [6] Е. Б. Свешникова, В. Ф. Морина, В. Л. Ермолаев. *Опт. и спектр.*, 36, 725, 1974.

Поступило в Редакцию 13 августа 1974 г.