

Полосы переноса заряда в спектрах возбуждения люминесценции Eu^{3+} в солях европия и изомеров пиридиндикарбоновых кислот

© Л.Н. Пунтус, В.Ф. Золин, В.А. Кудряшова, В.И. Царюк, Я. Легендзевич*, П. Гавришевская*, Р. Шостака*

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,
141120 Фрязино, Московская обл., Россия

* Faculty of Chemistry, University of Wrocław,
50-383 Wrocław, Poland

E-mail: art225@ire216.msk.su

В спектре возбуждения люминесценции иона Eu^{3+} в соли европия и 3,4-пиридиндикарбоновой кислоты в области 360–400 nm обнаружена полоса переноса заряда лиганд-катион, отсутствующая в спектрах солей европия и 2,6- и 2,3-пиридиндикарбоновых кислот. Наличие этой полосы свидетельствует о заметной эффективности передачи энергии через состояние переноса заряда, обусловленной более высокой поляризуемостью лиганда в первом соединении. Предполагается, что известный эффект тушения широкополосной люминесценции органических молекул ионами лантанидов с низким окислительно-восстановительным потенциалом объясняется передачей энергии через возбужденные состояния переноса заряда лиганда на ион лантанида.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-16837), Российской федеральной программы по лазерной физике (грант № 08.01.099 ph) и Польского государственного комитета по научным исследованиям.

Исследования проблем внутри- и межмолекулярного переноса заряда (ПЗ) и энергии в органических комплексах металлов [1,2] привели к мнению, что водородные связи и перенос протонов [3,4] играют важную роль в этих процессах. К системам такого рода относят фотосинтетические системы, окислительно-восстановительные системы митохондрий и кальций-зависимые белки, аналогичные парвальбумину трески. Тушение люминесценции триптофана в парвальбумине наблюдалось в случае, когда ионы кальция замещались ионами европия и иттербия с низким окислительно-восстановительным потенциалом [1]. Известны количественные исследования процессов переноса энергии в криптатах и других родственных системах, где проанализирована роль ПЗ [5,6]. В настоящей работе перенос энергии на координированные ионы европия изучен для случая солей европия с тремя изомерами [7] пиридиндикарбоновых кислот (H_2PDA). Изомерными молекулами являются молекулы одинакового качественного и количественного состава, но с разными свойствами за счет различий в структуре. В частности, изомерами являются пиридиндикарбоновые кислоты с различными положениями карбоксильных групп относительно гетероциклического атома азота. Исследовались соли 2,6-, 2,3-, и 3,4-пиридиндикарбоновых кислот (2,6- H_2PDA , 2,3- H_2PDA , и 3,4- H_2PDA), называемых также дипиколиновой, хинолиновой и цинкомероновой (краткие обозначения H_2dipic , H_2quin и H_2cinch соответственно) кислотами. Обнаружена зависимость интенсивности и положения полосы ПЗ с лиганда на европий в спектрах возбуждения люминесценции солей европия от изомерного строения пиридиндикарбоксилатных лигандов, влияющего на внутримолекулярный ПЗ [8,9],

поляризуемость и таутомерию, в частности, цвиттер-ионные свойства лигандов. Таутомерами являются изомеры, способные переходить друг в друга. В качестве примеров можно привести кетоенольную таутомерию β -дикетонатов и цвиттер-ионную таутомерию аминокислот и H_2PDA . В первом случае таутомерные переходы связаны с миграцией протона между кетонной и оксигруппой, во втором — между карбоксильной и аминогруппами, в третьем — между карбоксильной группой и гетероциклическим атомом азота. Обнаруженные полосы ПЗ с лиганда на европий в спектрах возбуждения люминесценции исследованных солей эквивалентно демонстрации переноса энергии к катионам лантанидов ($\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$), обладающим низким окислительно-восстановительным потенциалом, или тушению люминесценции лигандов этими катионами.

1. Образцы и методика эксперимента

Лантанидные соли дипиколиновой, хинолиновой и цинкомероновой кислот (dipic , quin и cinch (H_2PDA)) получены из водных растворов соответствующих кислот и оксида, гидрооксида или хлорида лантанида (молярное соотношение лиганд-металл 3 к 1), доведенных до нейтральных значений pH с помощью гидроксида щелочного металла. Таким способом нами получены двойные соли $\text{M}_3\text{Ln}(\text{PDA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$, $n \sim 14, 5$ и 10 для соединений дипиколиновой, хинолиновой и цинкомероновой кислот. Образцы солей хинолиновой и цинкомероновой кислот фоточувствительны, с течением времени они меняют окраску с белой до светло-голубой. Образцы солей ди-

пиколиновой кислоты при хранении могут терять часть молекул воды, содержание которых может уменьшиться с 14 до 4–5. Нами синтезированы также натриевые соли пиридиндикарбоновых кислот, $\text{Na}_2\text{PDA} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, но количество молекул воды в них не было определено.

Спектры люминесценции, возбуждения люминесценции и спектры поглощения измерены на спектрофлуориметре SLM Aminco SPF 500, спектрометрах DFS-12 и SPECORD UV-VIS при температурах 77 и 300 К. Спектры комбинационного рассеяния (КР) зарегистрированы с помощью спектрометра Nicolet Magna 860 FTIR. ИК спектры эмульсий соединений в вазелиновом масле и гексафторбутадиене записаны на спектрофотометре UR-20. КР и ИК спектры получены при 300 К.

2. Результаты и их обсуждение

Структура $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{dipic})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 14$, описана в работе [10]. Координационный полиэдр Nd^{3+} представляет собой трехшпачную тригональную призму (над центрами трех боковых граней которой расположены дополнительные атомы), образованную трехдентатными анионами dipic^{2-} . Таким образом, координационное чис-

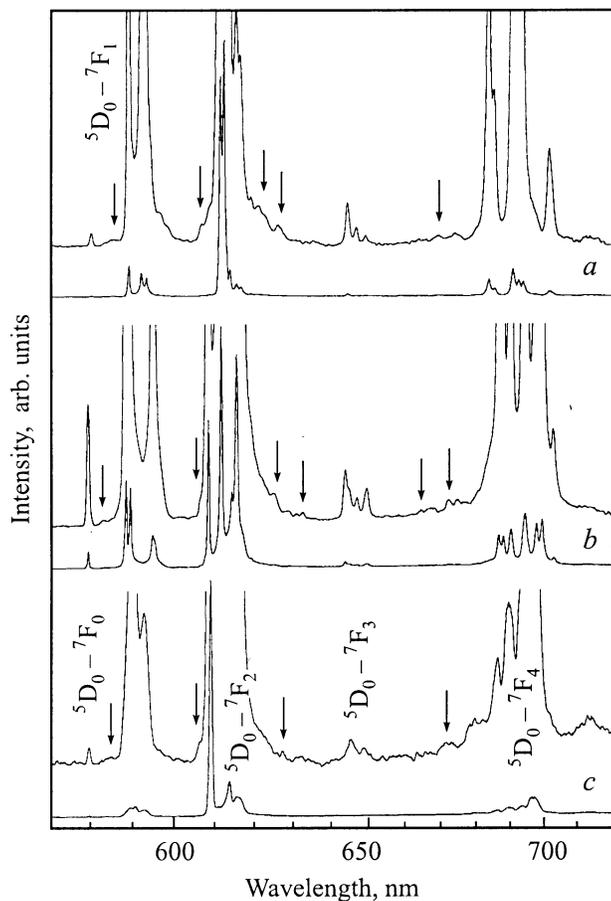


Рис. 1. Спектры люминесценции $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{dipic})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{NEu}(\text{quin})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b) и $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{cinch})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (c) при 77 К. Стрелками отмечены наиболее интенсивные ЭК полосы.

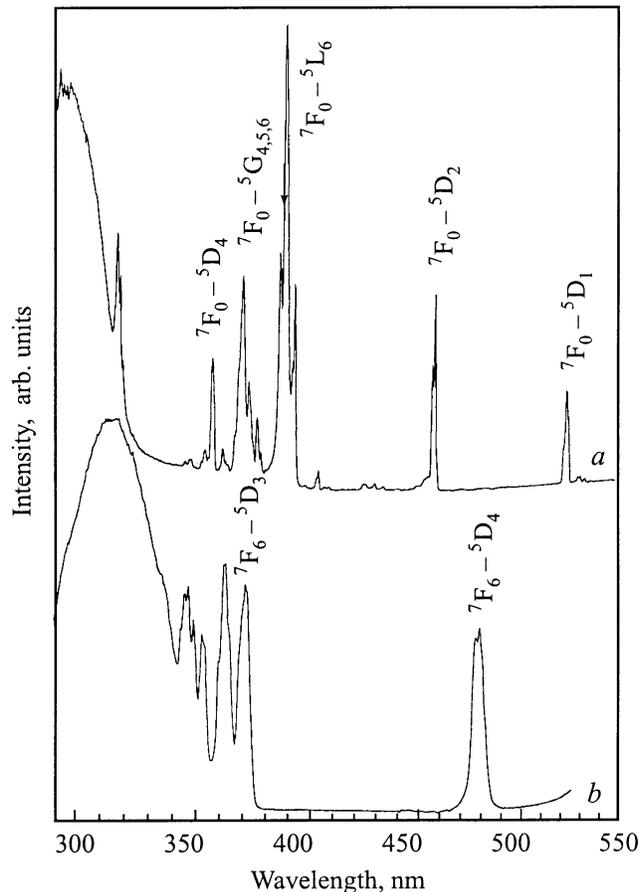


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{dipic})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{dipic})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (b) при 77 К.

ло катиона металла равно девяти. Структура и спектры некоторых солей европия и дипиколиновой кислоты представлены в [11–15]. Спектры люминесценции солей европия и пиридиндикарбоновых кислот, синтезированных нами, приведены на рис. 1. С учетом относительных интенсивностей переходов в спектрах Eu^{3+} точечную группу симметрии позиций этих ионов для солей дипиколиновой и цинкомероновой кислот, по-видимому, можно считать одинаковой, в случае соли хинолиновой кислоты позиция иона европия имеет другую, более низкую точечную группу симметрии. В последнем соединении сравнительно велико общее штарковское расщепление 7F_1 -уровня, а также относительная интенсивность бесфононой полосы ${}^5D_0-{}^7F_0$ -перехода.

В спектрах люминесценции, записанных с высокой чувствительностью, мы наблюдали ряд электронно-колебательных (ЭК) полос. 1) Низкочастотные ЭК спутники ${}^5D_0-{}^7F_0$ -перехода со стоковым сдвигом $\sim 80-180 \text{ cm}^{-1}$ (область 585–590 nm), связанные с колебаниями „металл–лиганд“. 2) Полосу, относящуюся к неплоским колебаниям изгиба $\delta(\text{C-H})$, расположенную в области 605–610 nm. Стоксов сдвиг этой полосы равен 835 cm^{-1} для $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{dipic})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$,

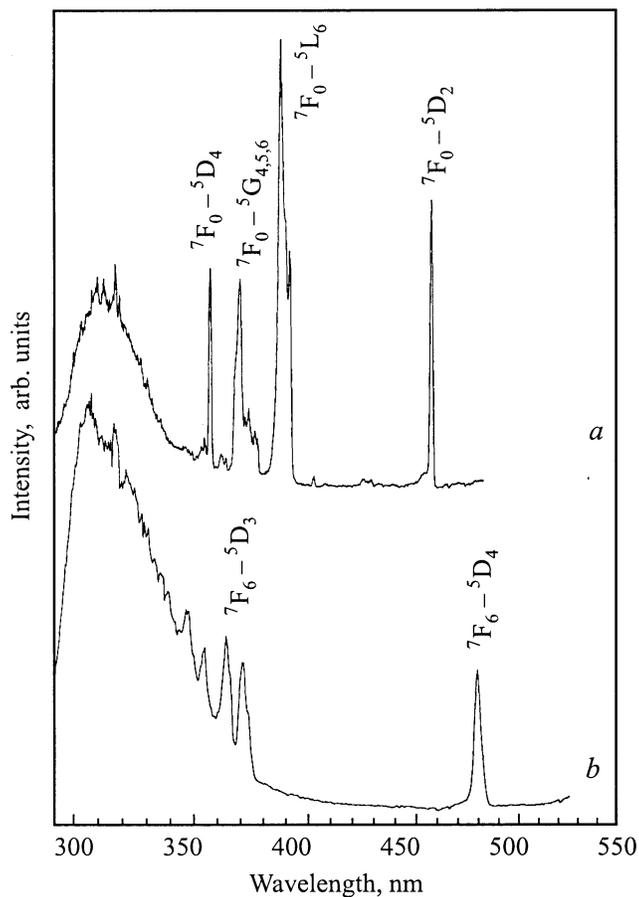


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{quin})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{quin})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b) при 77 К.

850 cm^{-1} для $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{quin})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 845 cm^{-1} для $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{cinch})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. 3) Стоксовы ЭК спутники $^5D_0-^7F_0$ -перехода (область 630–640 nm) и $^5D_0-^7F_2$ -перехода (область 670–685 nm). Эти спутники относятся к симметричным и антисимметричным колебаниям растяжения карбоксильных групп со стоксовыми сдвигами в диапазоне $1390-1660\text{ cm}^{-1}$. Судя по относительным интенсивностям ЭК полос в спектрах различных соединений европия, электрон-фонное взаимодействие максимально для случая солей дипиколиновой кислоты, несколько ниже для солей хинолиновой кислоты и в 4–5 раз слабее для солей цинкомероновой кислоты.

Спектры возбуждения люминесценции образцов натрий-европиевой и натрий-тербиевой солей пиридиндикарбоновых кислот в стеклянных тонкостенных ампулах приведены на рис. 2–4. Спектры европия нормированы на интенсивности магнитно-дипольного $^7F_0-^5D_1$ -перехода. Все изученные спектры возбуждения тербиевых солей похожи друг на друга (рис. 2, b–4, b). Они состоят из широкой высокочастотной полосы, обусловленной перекрывающимися полосами поглощения лиганда и $f-d$ -переходов ионов Tb^{3+} , а также из узких линий $f-f$ -переходов ионов Tb^{3+} . Низкочастотный

край широкой полосы находится примерно при 370–375 nm. Полоса, наблюдаемая в спектре возбуждения люминесценции европия в $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{cinch})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в области 350–410 nm (рис. 4, a) является полосой ПЗ „лиганд– Eu^{3+} “, так как она отсутствует в спектре натрий-тербиевой соли. Ранее аналогичная полоса ПЗ наблюдалась в спектре поглощения других солей и комплексных соединений европия [8,6–9]. Излучательные переходы из состояния переноса заряда соединений итербия описаны в [20]. Состояния ПЗ „лиганд–лантанид“ и их влияние на спектры ионов лантанидов обсуждались во многих работах, в частности в [21–24]. Энергия состояния ПЗ может зависеть от оптической электроотрицательности лигандов [25] и структуры комплексных соединений этих лигандов [26]. Влияние состояний ПЗ на люминесценцию европия зависит также от положения минимума и формы кривой потенциальной энергии для этих состояний [27,28].

Для того чтобы понять природу низкочастотной полосы ПЗ „лиганд–европий“ в спектре соли цинкомероновой кислоты, мы проанализировали колебательные спектры исследованных солей.

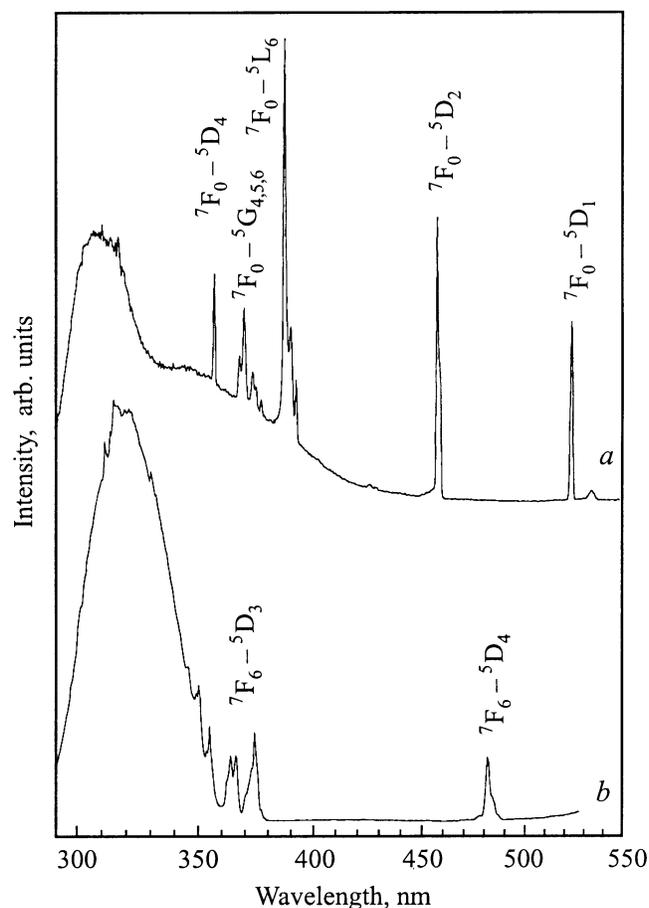


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{cinch})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{cinch})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (b) при 77 К.

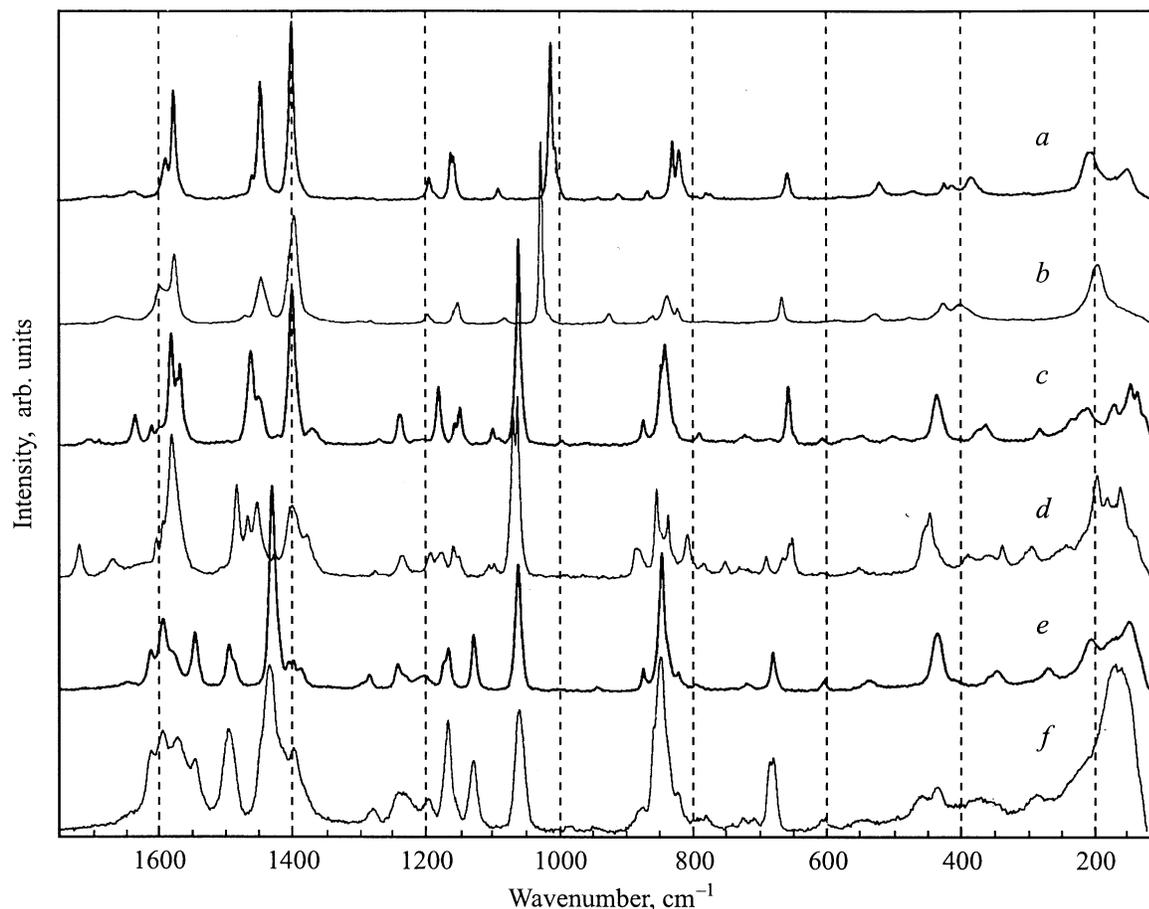


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния $\text{Na}_2(\text{dipic}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{dipic})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (b), $\text{Na}_2(\text{quin}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (c), $\text{NTb}(\text{quin})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (d), $\text{Na}_2(\text{cinch}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (e) и $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{cinch})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (f) при 300 К.

Спектры КР натриевых и натрий-тербиевых солей дипиколиновой, хинолиновой и цинкомероновой кислот представлены на рис. 5. Поскольку спектры солей европия и тербия практически одинаковы, только последние приведены на рисунке. Эффективное сечение КР излучения молекулами воды [29] в области $200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ намного ниже, чем сечение рассеяния производных пиридина. Это можно продемонстрировать, сравнивая спектры КР с ИК спектрами, в которых полосы колебаний молекул воды имеют значительно более высокие интенсивности.

Спектры КР исследованных солей содержат сведения о типе координации и поляризуемости лигандов, которые могут быть получены из распределения интенсивности, положения, сдвигов и структуры полос в спектрах. Мы отнесли полосы в области $770\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ к неплоским деформационным колебаниям $\delta(\text{C-H})$ -групп, полосы в области $1010\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ — к „дыханию“ гетероциклического кольца, полосы в области $1370\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ — к валентным колебаниям групп $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ с участием деформационных $\delta(\text{C-H})$ -колебаний в плоскости кольца, $\nu(\text{COO}^-)$. Наиболее интенсивные линии в спектрах КР солей дипиколиновой кислоты

относятся к полностью симметричным колебаниям „дыхания“ кольца и валентным колебаниям, $\nu(\text{COO}^-)$. В спектре солей цинкомероновой кислоты наиболее интенсивны валентные симметричные колебания карбоксильных групп.

Особенности координации карбоксильных групп ионом металла могут быть установлены при анализе полос колебаний $\nu(\text{COO}^-)$. Величина расщепления валентного колебания карбоксилата $\nu(\text{COO}^-)$ связана с эффективными зарядами на атомах кислорода, со степенью поляризации и с поляризуемостью этих анионов. Используя спектры КР и ИК для получения частот симметричных валентных колебаний и ИК спектры для получения частот антисимметричных валентных колебаний карбоксильных групп, мы установили, что величина расщепления $\nu(\text{COO}^-)$ больше 200 cm^{-1} в спектрах солей дипиколиновой и хинолиновой кислот и минимальна (менее 170 cm^{-1}) для случая солей цинкомероновой кислоты.

Судя по рентгеноструктурным данным [10], а также по данным ИК и КР спектров, в солях дипиколиновой кислоты лиганды тридентатно координированы и эквивалентны. Они имеют монодентатно координиро-

ванные карбоксильные группы, о чем свидетельствует большая величина расщепления колебаний $\nu(\text{COO}^-)$, и координированный атом азота, на что указывает высоко-частотный сдвиг полосы „дыхания“ гетероциклического кольца [30] в спектре КР (рис. 5, *b*) по сравнению со спектром натриевой соли (рис. 5, *a*). По-видимому, в цинкомероновых солях лиганды эквивалентны (рис. 5, *f*), но функция карбоксильных групп в этом случае отлична от функции карбоксилатов в дипиколиновых солях (бидентатно-циклические или бидентатно-мостиковые вместо монодентатно координированных карбоксильных групп), атомы азота некоординированы (четырёхдентатные лиганды). Для случая кислой соли хинолиновой кислоты (рис. 5, *d*) лиганды неэквивалентны в связи с наличием протона. Возможно, он участвует в образовании водородной связи между карбоксилатом и гетероциклическим атомом азота, на что может указывать дублетная структура полосы колебания „дыхания“ кольца в спектре лантанидной соли. Часть хинолинов-лигандов может иметь координированные атомы азота (дублетная структура полосы колебания „дыхания“ кольца в спектре натрий-лантанидных солей). Увеличение относительной интенсивности линий КР в области 845 и 1430 cm^{-1} , по-видимому, свидетельствует об увеличении поляризуемости лигандов в солях цинкомероновой кислоты. Это можно объяснить влиянием относительного расположения гетероциклического атома и заместителей (карбоксильных групп) на поляризуемость и внутримолекулярный ПЗ [8].

Увеличение поляризуемости лигандов, максимальное в случае солей цинкомероновой кислоты, способствует ПЗ „лиганд–европий“. Вклад полосы ПЗ „лиганд–европий“ в спектры возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} отражает увеличение эффективности передачи энергии на ионы лантанидов с низкими окислительно-восстановительными потенциалами через возбужденные состояния переноса заряда „лиганд–катион“. Это может быть одной из причин эффекта тушения люминесценции триптофана в молекулах парвальбумина трески ионами европия и иттербия, обладающими низким окислительно-восстановительным потенциалом [1]. Эти эффекты тушения и передачи возбуждения могут быть обусловлены большими вероятностями передачи энергии от лиганда в состояние ПЗ и из этого состояния к катиону благодаря делокализации состояния ПЗ и большой силе осциллятора соответствующих электродипольных переходов (вероятности излучательных переходов из состояния ПЗ составляют около 10^7 s^{-1} [20]).

Таким образом, в спектрах натрий-европиевой соли цинкомероновой кислоты обнаружены сенсбилизация люминесценции европия через состояние переноса заряда „лиганд–ион европия“. Она объясняет повышенной эффективностью передачи энергии на ионы лантанидов с низким окислительно-восстановительным потенциалом через возбужденные состояния переноса заряда с лиганда на катион.

Список литературы

- [1] R.M. Supkowski, J.P. Bolender, W.D. Smith, L.E.L. Reynolds, W.de W. Horrocks Jr. *Coordination Chem. Rev.* **185-186**, 307 (1999).
- [2] M.C. Ghosh, J.W. Reed, R.N. Bose, E.S. Gould. *Inorg. Chem.* **33**, 73 (1994).
- [3] M. Neumann, M. Johnson, L. von Laue, H.P. Trommsdorff. *J. Lumin.* **66-67**, 146 (1996.)
- [4] G. Zundel. Hydrogen bonds with large proton polarizability and proton transfer processes in electrochemistry and biology. In *Advances in Chemical Physics*. V. III / Ed. by I. Prigogine, S.A. Rice. J. Wiley & Sons, Inc. (2000). P. 1.
- [5] L. Prodi, M. Maestri, V. Balzani, J.-M. Lehn, C. Roth. *Chem. Phys. Lett.* **180**, 45 (1991).
- [6] P. Gawryszewska, L. Jerzykiewicz, M. Pietraszkiewicz, J. Legendziewicz, J.P. Riehl. *Inorg. Chem.* **39**, 5365 (2000).
- [7] Н.Л. Глинка. *Общая химия*. Химия, Л. (1985). 701 с.
- [8] Б.Л. Давыдов, Л.Д. Деркачева, В.В. Лунина, В.Ф. Золин, Л.Г. Коренева, М.Е. Жаботинский. *Письма в ЖЭТФ* **12**, 24 (1970).
- [9] S. Petoud, J.-C. G. Bunzli, Th. Glanzman, C. Piguet, Q. Xiang, R.P. Thummel. *J. Lumin.* **82**, 69 (1999).
- [10] A. Mondry, P. Starynowicz. *J. Alloys Comp.* **225**, 367 (1995).
- [11] D.H. Metcalf, S.W. Snyder, J.H. Demas, F.S. Richardson. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5691 (1990).
- [12] D.H. Metcalf, J.M. McD. Stewart, C.M. Grisham. *Inorg. Chem.* **31**, 2445 (1992).
- [13] D.H. Metcalf, S.W. Snyder, J.N. Demas, F.S. Richardson. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 469 (1990).
- [14] J.-G. Kim, S.K. Yoon, J.-G. Kang. *Bull. Korean Chem. Soc.* **17**, 854 (1996).
- [15] J.-G. Kim, S.K. Yoon, Y. Sohn, J.-G. Kang. *J. Alloys Comp.* **274**, 1 (1998).
- [16] J.C. Barnes. *J. Chem. Soc.* 3880 (1964).
- [17] В.Л. Ермолаев, Н.А. Казанская, А.А. Петров, Ю.А. Херузе. *Оптика и спектроскопия* **28**, 113 (1970).
- [18] G.D.R. Napier, J.D. Neilson, T.M. Shepherd. *Chem. Phys. Lett.* **31**, 328 (1975).
- [19] L.S. Villata, E. Wolcan, M.R. Feliz, A.L. Capparelli. *J. Phys. Chem.* **A103**, 5661 (1999).
- [20] L. van Pieterse, M. Heeroma, E. de Heer, A. Meijerink. *J. Lumin.* **91**, 177 (2000).
- [21] L.S. Gaigerova, O.F. Dudnik, V.F. Zolin, V.A. Kudryashova. In: *Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions* / Ed. by F. Williams, Plenum, N. Y. (1973). P. 514.
- [22] D. Hommel, J. Langer. *J. Lumin.* **18-19**, 281 (1979).
- [23] I. Gerard, J.C. Krupa, E. Simoni, P. Martin. *J. Alloys Comp.* **207-208**, 120 (1994).
- [24] E. Huskowska, J. Legendziewicz, P. Drozdowski. *Acta Phys. Pol.* **A90**, 447 (1996).
- [25] J.D. Ryan, C.K. Jørgensen. *J. Phys. Chem.* **70**, 2845 (1966).
- [26] J. Legendziewicz, G. Oczko, B. Keller. *Bull. Acad. Polon. Sci.* **34**, 5-6, 257 (1986).
- [27] C.W. Struck, W.H. Fonger. *J. Lumin.* **1-2**, 456 (1970).
- [28] G. Blasse. *Materials: Chem. and Phys.* **31**, 3 (1992).
- [29] M.H. Brooker, G. Hancock, R.C. Rice, J. Shapter. *J. Raman Spectrosc.* **20**, 683 (1989).
- [30] S.P. Sinha. *Zeitschrift fur Naturforschung* **20a**, 835 (1965).