

02

## Роль состояний переноса заряда „лиганд–металл“ в процессах возбуждения люминесценции индолкарбоксилатов европия

© В.И. Царюк, К.П. Журавлев

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
141190 Фрязино, Московская обл., Россия  
e-mail: kpz225@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2021 г.

В окончательной редакции 30.06.2021 г.

Принята к публикации 14.07.2021 г.

Исследована передача энергии возбуждения люминесценции в индол-3-карбоксилатах, индол-3-ацетатах и индол-3-пропионатах европия и тербия, а также в тройных индолкарбоксилатах европия и тербия, содержащих молекулы 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина. Рассмотрены спектры возбуждения люминесценции, времена жизни состояний  $^5D_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и  $^5D_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) и интенсивность люминесценции. Продемонстрирована решающая роль состояний переноса заряда „лиганд–металл“ в тушении люминесценции ароматических карбоксилатов европия, содержащих  $\pi$ -избыточный пиррольный или индольный фрагмент. Для большинства соединений европия характерно тушение, обусловленное опустошением  $^5D_0$ -уровня иона  $\text{Eu}^{3+}$  через низкоэнергетическое состояние переноса заряда „лиганд–металл“. Но в некоторых тройных соединениях состояние переноса заряда, будучи более высокоэнергетическим, участвует в безызлучательной дезактивации возбужденных электронных состояний лиганда.

**Ключевые слова:** люминесценция,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , индолкарбоксилат,  $\pi$ -избыточный гетероцикл.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51899.26-21

### Введение

В координационных соединениях легко восстанавливаемых ионов лантанидов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ) электронная плотность наиболее высокой заполненной орбитали „мягкого“ донорного лиганда может смещаться к иону  $\text{Ln}^{3+}$  с образованием низкоэнергетических состояний переноса заряда „лиганд–металл“ (LMCT), которые нередко отвечают за тушение люминесценции [1–3]. С помощью теоретического моделирования процессов тушения комплексов лантанидов при различных относительных энергиях электронных состояний лиганда, состояния LMCT и 4*f*-состояний иона  $\text{Ln}^{3+}$  определены два доминирующих канала тушения: „ $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{LMCT}$ -состояние“ и „лиганд  $\rightarrow \text{LMCT}$ -состояние“ [4,5]. Безызлучательные процессы наиболее эффективны, когда состояние LMCT расположено вблизи наиболее низкого триплета лиганда [4]. Эффект тушения люминесценции координационных соединений европия при участии состояний LMCT лег в основу предложенных в работах [6,7] термосенсоров.

Состояния переноса заряда  $2p(\text{O})\text{-Eu}^{3+}$  идентифицированы в ряде ароматических карбоксилатов европия; рассмотрено также их влияние на передачу энергии к иону  $\text{Eu}^{3+}$  [8–10]. При введении электронодонорных заместителей  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  в орто- или пара-положение ароматического кольца бензоата европия смещение электронной плотности к иону  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к образованию низкоэнергетических состояний LMCT [8]. Встраивание метиленовых групп  $-\text{CH}_2-$  в карбоксилат, ослабляющих сопряжение между карбоксильной

группой и ароматическим фрагментом, также может существенно понизить энергию состояния LMCT [9]. Появление избытка электронной плотности, способного сместиться к иону  $\text{Eu}^{3+}$ , возможно в пирролсодержащих карбоксилатах, где сопряжены параллельно ориентированные орбитали неподеленной пары электронов атома азота и  $\pi$ -электронов ароматической системы лиганда. Недавно изучено участие состояния LMCT в тушении люминесценции пиррол-2-карбоксилата европия  $\text{Eu}(\text{PCA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\{\{\text{Eu}(\text{PCA})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ) [10]. Следует ожидать проявления аналогичного эффекта в индолкарбоксилатах европия с такой же взаимной ориентацией орбиталей лиганда, но с расширенной  $\pi$ -сопряженной ароматической системой. К явлениям такой же природы относится и эффективное тушение флуоресценции растворов индолов ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  по сравнению с другими  $\text{Ln}^{3+}$  [11].

В настоящей работе рассмотрены особенности возбуждения люминесценции индол-3-карбоксилатов, индол-3-ацетатов и индол-3-пропионатов европия и тербия, в том числе с дополнительными лигандами: 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридином. Показано, что в соединениях европия определяющая роль в передаче энергии возбуждения к иону  $\text{Eu}^{3+}$  и тушении люминесценции принадлежит низкоэнергетическому состоянию LMCT. Проводится сравнение с пиррол-2-карбоксилатами и пиридинкарбоксилатами европия и тербия. Обсуждается влияние метиленовых мостиков на строение соединений и на передачу энергии возбуждения к иону  $\text{Ln}^{3+}$ .

Известны лишь отдельные спектроскопические и рентгеноструктурные исследования пиррол- и индол-

карбоксилатов лантанидов [12–15]. В то же время значительное число работ посвящено изучению пирролсодержащих карбоксилатов других металлов и карбоновых кислот с пиррольным фрагментом [16–21]. Интерес к этим соединениям обусловлен тем, что многие биологически важные соединения, такие как гемоглобин, хлорофилл, витамин В12 и ряд гормонов, включают фрагменты пиррола или индола. Производные индола, индолкарбоновые кислоты и соответствующие комплексы металлов, в том числе комплексы лантанидов [13,15], проявляют противовоспалительную, антибактериальную, антивирусную, антиоксидантную активности [22,23].

## Экспериментальная часть

Исследованы индол-3-карбоксилаты  $\text{Ln}(\text{ICA})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**1**, **1a**), индол-3-ацетаты  $\text{Ln}(\text{IAA})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (**2**, **2a**) и индол-3-пропионаты  $\text{Ln}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**, **3a**) ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ), а также тройные соединения с 1,10-фенантролином (Phen) и 2,2'-бипиридином (Bpy):  $\text{Eu}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Bpy}$  (**4**),  $\text{Tb}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Bpy}$  (**5**),  $\text{Tb}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**6**),  $\text{Eu}(\text{IAA})_3 \cdot \text{Phen}$  (**7**),  $\text{Tb}(\text{IAA})_3 \cdot \text{Phen}$  (**8**),  $\text{Eu}(\text{IPA})_3 \cdot \text{Bpy}$  (**9**). Соединения в виде порошков синтезированы по стандартным методикам [10]. Перечисленные соединения сведены в таблицу. На рис. 1 представлены формулы лигандов, включающих пиррольный фрагмент. Сравнение спектроскопических характеристик изоструктурных соединений легко восстанавливаемого иона  $\text{Eu}^{3+}$  и легко окисляемого иона  $\text{Tb}^{3+}$  (в частности, **1** и **1a**, **2** и **2a**, **3** и **3a**) облегчает идентификацию состояний LMCT и анализ передачи энергии возбуждения в соединениях европия. Рассмотрены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции соединений европия и тербия, времена жизни электронных состояний  ${}^5D_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и  ${}^5D_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) и интегральная интенсивность люминесценции, спектры фосфоресценции соединений гадолиния, а также колебательные ИК спектры.

Спектры люминесценции и возбуждения соединений европия и тербия получали с помощью спектрометров ЛОМО ИСП-51 с регистрирующей фотоэлектронной касетой ФЭК-2/3648 и SLM Aminco SPF 500 при 77 и 295 К. Регистрацию спектров возбуждения осуществляли при мониторинге области наиболее интенсивных линий переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ). Спектры фосфоресценции соединений гадолиния и времена жизни возбужденных электронных состояний  ${}^5D_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и  ${}^5D_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) измеряли с помощью установки на основе монохроматора ЛОМО УМ-2 с высокочувствительным фотоумножителем Hamamatsu H6780-20. Источниками возбуждения люминесценции служили ртутная лампа высокого давления ДРШ-250 и светодиод Nichia High-Power LED NCSU033B. Люминесценцию возбуждали длиной волны 365 nm УФ излучения. Значения энергии наиболее низкого триплетного состояния  $T_1$  лигандов ICA, IAA и IPA, равные  $\sim 23400$ ,  $\sim 21800$  и  $\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$  соответственно, определены по корот-

коволновому краю полосы фосфоресценции двойных соединений гадолиния, зарегистрированной при 77 К с задержкой по времени. Приблизительные значения энергии нижнего возбужденного синглетного состояния  $S_1$  индолкарбоксилата, равные  $32000\text{--}32800 \text{ cm}^{-1}$  в двойных соединениях и  $25500\text{--}27000 \text{ cm}^{-1}$  в тройных, получены из длинноволнового края полосы лиганда в спектрах возбуждения соединений тербия или европия при 77 К. Эти значения энергии относятся к бесфоновым  $0\text{--}0$ -переходам в широких полосах лигандов  $T_1\text{--}S_0$  и  $S_0\text{--}S_1$ , обусловленных сильным электронно-колебательным взаимодействием. Для анализа процессов высвечивания состояний  ${}^5D_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и  ${}^5D_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) применяли моно- и биэкспоненциальную подгонку кинетики затухания с помощью программы Origin 8.0. Для большинства соединений экспериментальные времена жизни лучше соответствовали биэкспоненциальному закону затухания, чем моноэкспоненциальному. В этих случаях определяли среднее время жизни [24]. Отклонения от моноэкспоненциального характера высвечивания обычно связаны с влиянием неконтролируемых примесей и/или со сложными процессами передачи энергии возбуждения на ион  $\text{Ln}^{3+}$ . При оценке интегральных интенсивностей по спектрам люминесценции образцы соединений находились в строго одинаковых условиях. Колебательные ИК спектры эмульсий соединений в вазелиновом и фторированном масле регистрировали на спектрофотометре Nicolet Magna 750 FTIR при 295 К.

## Результаты и их обсуждение

### Строение индолкарбоксилатов лантанидов и особенности люминесценции

В соответствии с экспериментальными данными структуры соединений построены из молекул, состоящих из атома Ln, трех анионов индолкарбоксилата, координированных металлом через атомы кислорода, и молекул воды. В тройных соединениях вместо молекул воды присутствует молекула гетероциклического диимина, координированная через два атома азота. Судя по колебательным ИК спектрам, двойные соединения европия и тербия с каждой из трех индолкарбоновых кислот (**1** и **1a**, **2** и **2a**, **3** и **3a**) являются изоструктурными, как и пиррол-2-карбоксилаты [10]. В процессе синтезов расширенной серии тройных соединений выявлена тенденция для лигандов IAA и IPA образовывать изоструктурные пары комплексов Eu и Tb, в то время как для лиганда ICA такая тенденция не прослеживается. Все исследуемые в настоящей работе тройные индолкарбоксилаты имеют разное строение.

Интерпретация ИК спектров, представленных на рис. 2, проведена с учетом результатов изучения индолкарбоновых кислот и соответствующих комплексов с металлами [17–20,25]. Интенсивные полосы в области  $1400\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  относятся к симметричному  $\nu_s(\text{COO}^-)$  и антисимметричному  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  валентным колебаниям

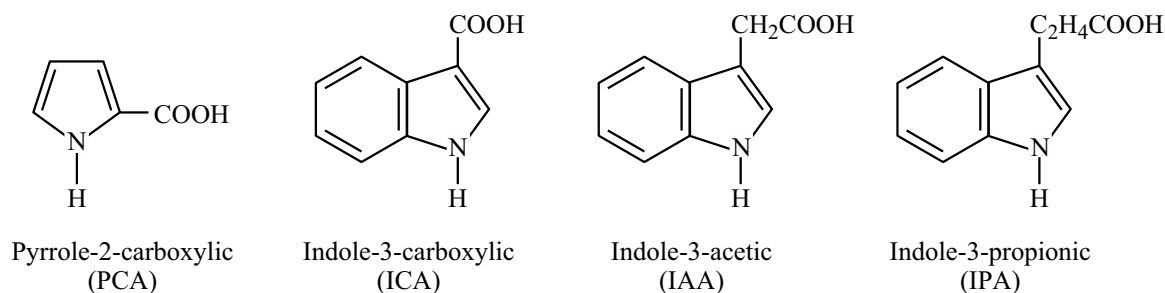


Рис. 1. Структурные формулы пиррол- и индолкарбоновых кислот.

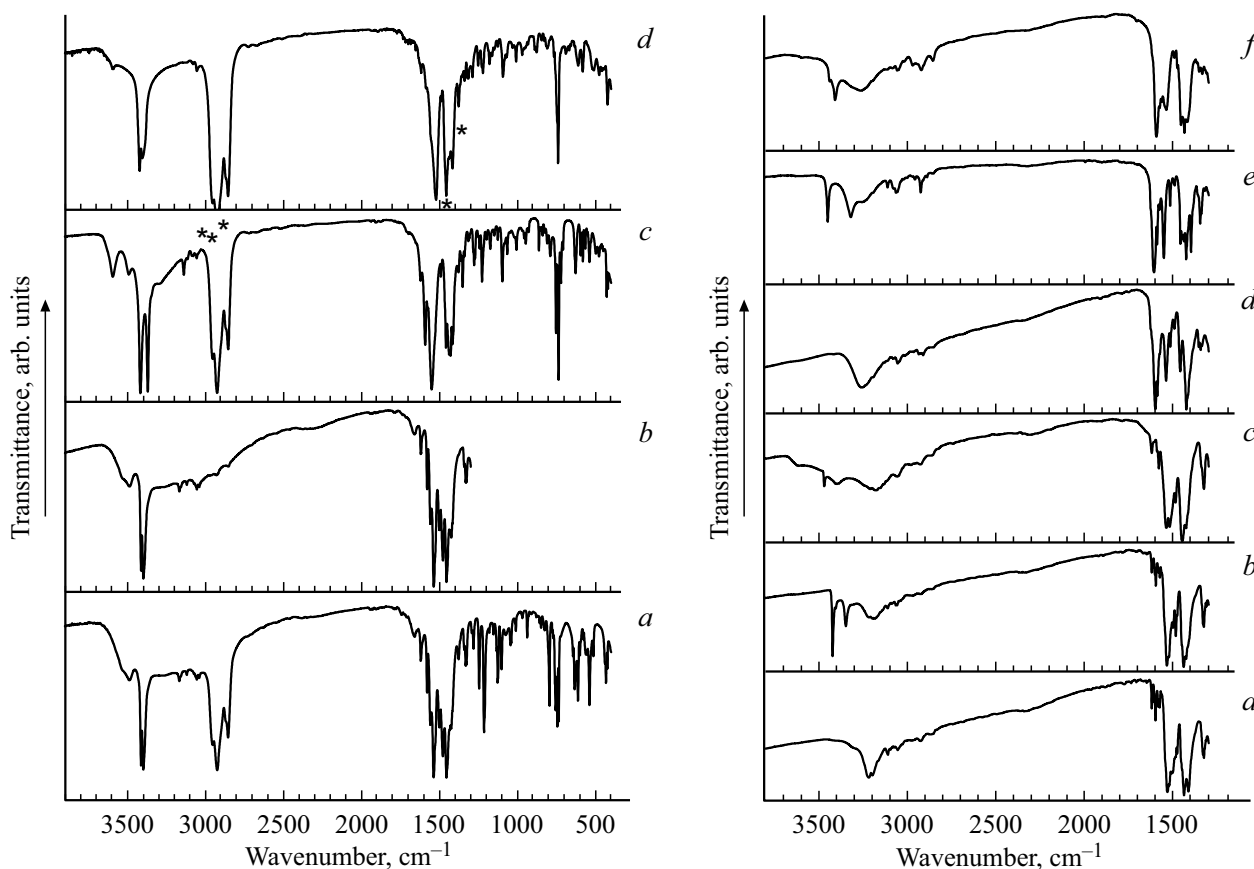


Рис. 2. Колебательные ИК спектры при 295 К: (слева)  $\text{Eu}(\text{ICA})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (1) (a, b),  $\text{Eu}(\text{IAA})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (2) (c),  $\text{Eu}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3) (d); (справа)  $\text{Eu}(\text{ICA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4) (a),  $\text{Tb}(\text{ICA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (5) (b),  $\text{Tb}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (6) (c),  $\text{Eu}(\text{IAA})_3 \cdot \text{Phen}$  (7) (d),  $\text{Tb}(\text{IAA})_3 \cdot \text{Phen}$  (8) (e),  $\text{Eu}(\text{IPA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (9) (f). Спектры a, c и d в левой панели — слои в вазелиновом масле (звездочками помечены полосы вазелинового масла), остальные спектры — слои во фторированном масле.

координированной карбоксильной группы и сложным валентным колебаниям ароматических колец. Небольшое расщепление  $\nu(\text{COO}^-)$ , составляющее  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  в большинстве соединений, указывает на эквивалентность эффективных зарядов на атомах кислорода и бидентатно-циклическую и/или бидентатно-мостиковую координацию карбоксильных групп. Увеличение расщепления до  $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$  с большим числом компонент  $\nu_s(\text{COO}^-)$  и  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  в тройных соединениях 7, 8 и 9 с лигандами IAA и IPA, предположительно, связано с

несколькими типами координации  $\text{COO}^-$ -групп, включая тридентатную мостиково-циклическую.

Полосы в области  $2800\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$  относятся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям координированных и внешнесферных молекул воды  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ , валентным колебаниям  $\nu(\text{N-H})$  и  $\nu(\text{C-H})$ . Две сильные линии при  $3400 \text{ cm}^{-1}$  в спектрах двойных соединений свидетельствуют о том, что  $\text{N-H}$ -группа является свободной и не участвует в образовании водородных связей. Появление двух компонент  $\nu(\text{N-H})$

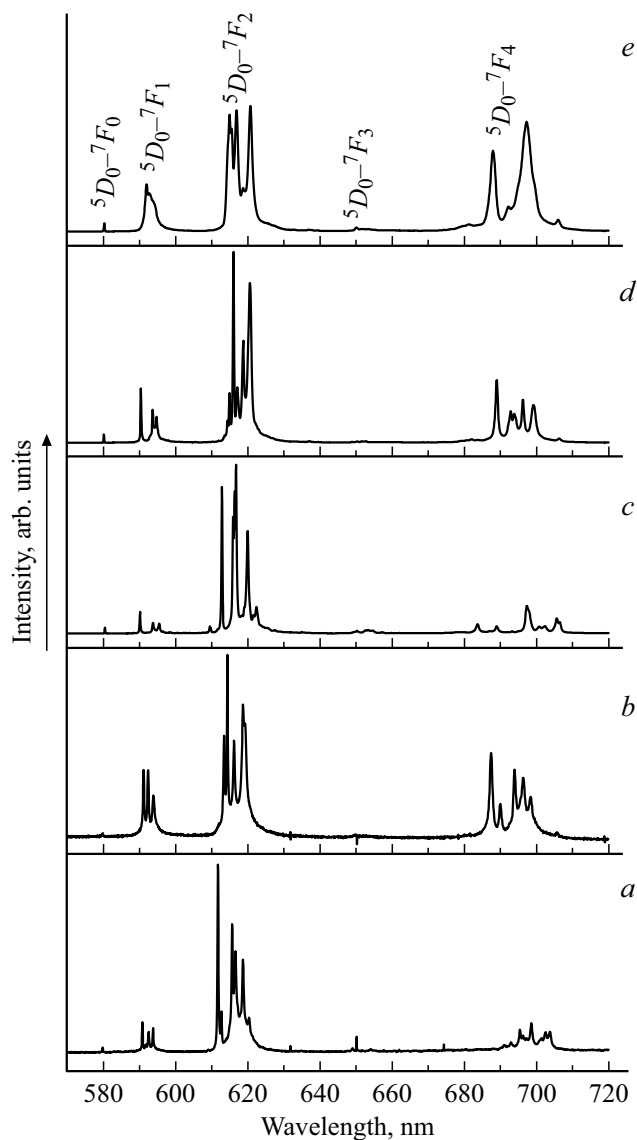
обусловлено неэквивалентностью лигандов. Широкая полоса в области  $2600\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$  спектров двойных соединений относится к сети водородных связей, образованных молекулами воды. Интенсивность этой полосы согласуется с количеством молекул воды в соединениях.

Появление уширенной полосы при  $3200\text{ cm}^{-1}$  в тройных соединениях и ослабление или исчезновение узких линий N–H-группы говорит об образовании водородных связей с атомами кислорода карбоксильных групп N–H...O. В соединениях присутствуют как связанные, так и несвязанные N–H-группы, за исключением индолкарбоксилата  $\text{Eu}(\text{ICA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4) и индолацетата  $\text{Eu}(\text{IAA})_3 \cdot \text{Phen}$  (7), где в водородные связи вовлечены все N–H-группы. Молекулы воды комплекса  $\text{Tb}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (6) также образуют водородные связи.

Максимально возможное число штарковских компонент электронных переходов в спектрах люминесценции индолкарбоксилатов европия и разный характер расщепления (рис. 3) свидетельствуют о низкой симметрии ближайшего окружения иона  $\text{Ln}^{3+}$  с разными типами искажений. В исследуемых индол-3-ацетатах и индол-3-пропионатах метиленовые мостики  $-\text{CH}_2-$  „отодвигают“ объемный ароматический фрагмент от иона  $\text{Ln}^{3+}$ , что уменьшает его стерическое влияние на ближайшее окружение  $\text{Ln}^{3+}$  и приводит к понижению искажений кристаллического поля аналогично фенил- и нафтилкарбоксилатам лантанидов [9,26]. На это указывает уменьшение интегральной интенсивности сверхчувствительного электродипольного перехода  ${}^5D_0\text{--}{}^7F_2$  по отношению к интенсивности магнитно-дипольного  ${}^5D_0\text{--}{}^7F_1$ -перехода. Уменьшается также скорость естественных излучательных процессов, что обуславливает удлинение времен жизни состояний  ${}^5D_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и  ${}^5D_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) до  $1.27\text{--}1.74\text{ ms}$  в тройных соединениях 7, 8 и 9 с лигандами IAA и IPA по сравнению с временами жизни, равными  $0.67\text{--}0.90\text{ ms}$ , в соединениях 4, 5 и 6 с лигандом ICA (таблица).

Другое проявление влияния метиленовых мостиков на характеристики индолкарбоксилатов относится к тушению люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  через состояния LMCT. „Разъединение“  $\pi\text{--}\pi$ -системы ароматического карбоксилата группами  $-\text{CH}_2-$  может привести к смещению электронной плотности карбоксильной группы к иону  $\text{Eu}^{3+}$  с образованием низкоэнергетических состояний LMCT, как наблюдалось в фенил- и нафтилкарбоксилатах европия [9,26]. Если в индол-3-карбоксилатах европия электронная плотность беспрепятственно смещается с  $\pi$ -избыточного индольного фрагмента к иону  $\text{Eu}^{3+}$ , то в индол-3-ацетатах и индол-3-пропионатах такое смещение блокируется метиленовыми мостиками. Но при этом блокировка вызывает смещение к  $\text{Eu}^{3+}$  электронной плотности, имеющейся на карбоксильной группе.

Низкая интенсивность люминесценции двойных соединений лантанидов объясняется малой вероятностью интеркомбинационной конверсии и соответственно слабым заселением триплета из-за большого энергетиче-



**Рис. 3.** Спектры люминесценции  $\text{Eu}(\text{ICA})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (1) (a),  $\text{Eu}(\text{IAA})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (2) (b),  $\text{Eu}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Вру}$  (4) (c),  $\text{Eu}(\text{IAA})_3 \cdot \text{Phen}$  (7) (d),  $\text{Eu}(\text{IPA})_3 \cdot \text{Вру}$  (9) (e) при 77 К.

ского интервала  $S_1\text{--}T_1$ , возрастающего от  $\sim 8600$  до  $\sim 10200$  и  $\sim 11800\text{ cm}^{-1}$  в соединениях с лигандами ICA, IAA и IPA, высокой скоростью многофононной безызлучательной релаксации из-за присутствия молекул воды, а также, как будет показано ниже для соединений европия, тушащим влиянием низкоэнергетических состояний LMCT. Более высокая на один–два порядка интенсивность люминесценции тройных соединений лантанидов при 77 К обусловлена наличием широкой полосы поглощения лигандов в области используемого возбуждения  $365\text{ nm}$ , меньшими интервалами  $S_1\text{--}T_1$  в обоих лигандах и соответственно более высокой вероятностью интеркомбинационной конверсии, отсутствием тушащих молекул воды и, судя по низкотемпературным

Исследуемые индолкарбоксилаты европия и тербия, времена жизни  $\tau$  (ms) состояний  ${}^5D_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и  ${}^5D_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) и изменение интенсивности люминесценции при повышении температуры от 77 до 295 К.  $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$

№	Соединение	$\tau_{77 \text{ K}}$ ( $\text{Eu}^{3+}$ )	$\tau_{295 \text{ K}}$ ( $\text{Eu}^{3+}$ )	$\tau_{77 \text{ K}}$ ( $\text{Tb}^{3+}$ )	$\tau_{295 \text{ K}}$ ( $\text{Tb}^{3+}$ )	$I_{295 \text{ K}}/I_{77 \text{ K}}$ ( $\text{Eu}^{3+}$ )	$I_{295 \text{ K}}/I_{77 \text{ K}}$ ( $\text{Tb}^{3+}$ )
<b>1, 1a</b>	$\text{Ln}(\text{ICA})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu, Tb)	0.51	0.22	0.71	0.70	0.24	1
<b>2, 2a</b>	$\text{Ln}(\text{IAA})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu, Tb)	0.73	~ 0.21	1.09	1.06	0.06	0.5
<b>3, 3a</b>	$\text{Ln}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu, Tb)	0.90	~ 0.16	1.21	1.13	0.01	0.3
<b>4</b>	$\text{Eu}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Вру}$	0.67	0.63			0.05	
<b>5</b>	$\text{Tb}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Вру}$			0.79	0.83		2
<b>6</b>	$\text{Tb}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$			0.90	0.51		0.1
<b>7</b>	$\text{Eu}(\text{IAA})_3 \cdot \text{Phen}$	1.27	0.40			0.01	
<b>8</b>	$\text{Tb}(\text{IAA})_3 \cdot \text{Phen}$			1.74	~ 0.05		0.01
<b>9</b>	$\text{Eu}(\text{IPA})_3 \cdot \text{Вру}$	1.56	1.19			0.04	

спектрам возбуждения, отсутствием тушения с участием ЛМСТ в соединениях европия.

#### Времена жизни ${}^5D_0$ ( $\text{Eu}^{3+}$ )- и ${}^5D_4$ ( $\text{Tb}^{3+}$ )-состояний

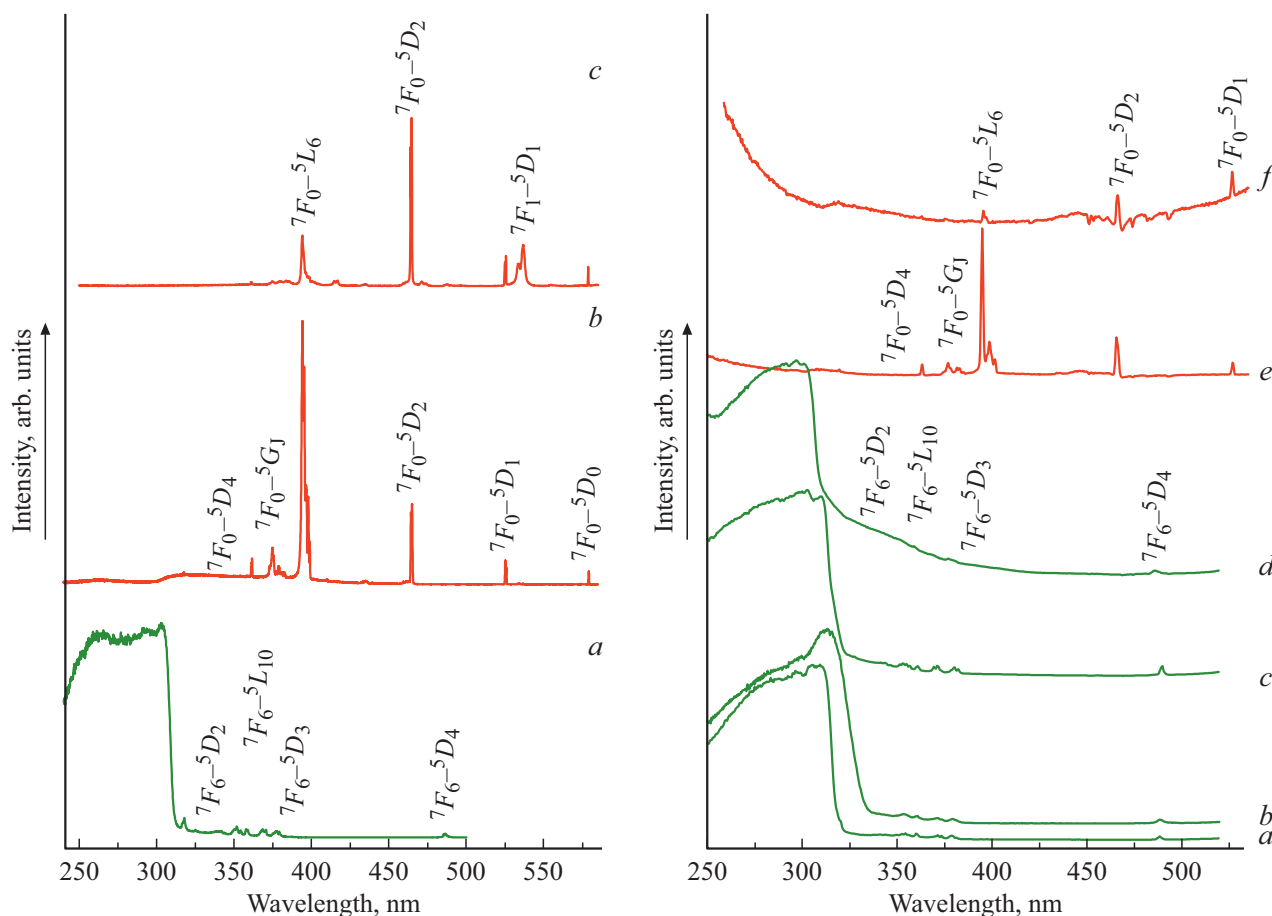
Время жизни нижнего возбужденного излучательного состояния  $\text{Ln}^{3+}$  в координационных соединениях лантанидов может быть представлено как  $\tau = 1/(k_r + k_{\text{vibr}} + k_{\text{LMCT}} + k_{\text{BT}} + k_{\text{Ln-Ln}})$ , где  $k_r$  — скорость естественного излучательного процесса, а остальные вклады в  $\tau$  являются скоростями безызлучательных процессов [27].  $k_{\text{vibr}}$  относится к многофононной релаксации с участием высокочастотных валентных колебаний лигандов,  $k_{\text{LMCT}}$  описывает опустошение уровня  $\text{Ln}^{3+}$  через низкоэнергетическое состояние ЛМСТ,  $k_{\text{BT}}$  — обратную передачу энергии с уровня  $\text{Ln}^{3+}$  на наиболее низкий триплет лиганда,  $k_{\text{Ln-Ln}}$  — концентрационное тушение. Как правило, концентрационное тушение Ln–Ln в карбоксилатах, где расстояние Ln–Ln превышает 4 Å, пренебрежимо мало [10,28]. Скорости  $k_r$  и  $k_{\text{vibr}}$  не зависят существенно от температуры в используемом температурном интервале [1] в отличие от  $k_{\text{LMCT}}$  и  $k_{\text{BT}}$ . Вклад  $k_{\text{BT}}$  актуален только для некоторых исследуемых соединений тербия, где энергии триплетного состояния лиганда и состояния  ${}^5D_4$  достаточно близки. Следовательно, за сокращение времени жизни состояния  ${}^5D_0$  и соответственно за падение интенсивности люминесценции соединений европия, представленных в таблице, при повышении температуры должны отвечать процессы с участием ЛМСТ, описываемые  $k_{\text{LMCT}}$ . Влияние состояния ЛМСТ на люминесценцию определяется как положением минимума потенциальной кривой этого состояния, так и формой кривой. Если энергия ЛМСТ достаточно высока, то возможно участие этого состояния в опустошении электронных уровней лиганда, что приведет к уменьшению квантового выхода люминесценции, но не скажется на времени жизни  ${}^5D_0$ -состояния [5,26,29,30].

В двойных соединениях европия **1**, **2**, **3** и соединениях тербия **1a**, **2a**, **3a** при 77 К время жизни  $\tau$  последовательно увеличивается в ряду лигандов ICA, IAA, IPA (таблица), что в значительной степени связано с уменьше-

нием числа молекул воды и соответственно понижением скорости многофононной релаксации. В соединениях с наибольшим содержанием воды:  $\text{Ln}(\text{ICA})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**1**, **1a**), кроме существенного вклада  $k_{\text{vibr}}$  в  $\tau$ , повышенный вклад в  $\tau$  даст также  $k_r$  из-за искажений, внесенных стерическими затруднениями. Судя по спектрам возбуждения (рис. 4), в двойных соединениях европия при 77 К активен и вклад тушения с участием состояний переноса заряда  $k_{\text{LMCT}}$ . Более продолжительное время жизни в соединениях тербия объясняется отсутствием этого канала тушения в дополнение к большому энергетическому интервалу между  ${}^5D_1$ - и  ${}^7F_1$ -мультиплетами, обуславливающему меньшую величину многофононной релаксации.

Время жизни  ${}^5D_4$ -состояния в соединениях тербия, за исключением  $\text{Tb}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**6**) и  $\text{Tb}(\text{IAA})_3 \cdot \text{Phen}$  (**8**), не меняется при повышении температуры или меняется слабо. В соединениях **6** и **8** наблюдается сокращение времени жизни при нагревании соответственно с 0.90 до 0.51 ms и с 1.74 до ~ 0.05 ms и уменьшение интенсивности люминесценции. В **6** это связано с обратной передачей энергии возбуждения с  ${}^5D_4$ -уровня (~ 20500  $\text{cm}^{-1}$ ) на триплет фенантролина (~ 21500  $\text{cm}^{-1}$  [28],  $\Delta = \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ), в то время как триплет ICA (~ 23400  $\text{cm}^{-1}$ ) лежит слишком высоко, чтобы участвовать в обратной передаче. В соединении **8** возможна обратная передача на триплеты обоих лигандов: Phen и IAA (~ 21800  $\text{cm}^{-1}$ ). В соединении  $\text{Tb}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Вру}$  (**5**) триплет дополнительного лиганда Вру (~ 22500  $\text{cm}^{-1}$ ), как и ICA, расположен существенно выше уровня  ${}^5D_4$ , поэтому обратная передача энергии возбуждения отсутствует.

Последовательное уменьшение времени жизни  ${}^5D_0$ -состояния при 295 К по отношению к его значению при 77 К в ряду двойных соединений европия **1**, **2**, **3** указывает на понижение энергии активации  ${}^5D_0 \rightarrow \text{LMCT}$ . Более резкое падение интенсивности люминесценции соединений европия при нагревании по сравнению с соединениями тербия также говорит об участии состояний ЛМСТ в тушении первых.



**Рис. 4.** Спектры возбуждения люминесценции: (слева) пирролкарбоксилатов Tb(PCA)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O при 77 К (a) и Eu(PCA)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O при 77 (b) и 295 К (c); (справа) двойных индолкарбоксилатов Tb(ICA)<sub>3</sub> · 3.5H<sub>2</sub>O (**1a**) при 77 (a) и 295 К (b), Tb(IAA)<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O (**2a**) (c), Tb(IPA)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (**3a**) (d), Eu(ICA)<sub>3</sub> · 3.5H<sub>2</sub>O (**1**) (e) и Eu(IAA)<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O (**2**) (f) при 77 К.

В соединении **1** электронная плотность лиганда за счет ее избытка на индольном фрагменте смещается к иону Eu<sup>3+</sup> с образованием низкоэнергетического состояния LMCT. В соединениях **2** и **3** это смещение модифицировано метиленовыми мостиками, как описано выше.

В тройном соединении европия Eu(ICA)<sub>3</sub> · Вру (**4**) время жизни <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-состояния при повышении температуры меняется незначительно, в то время как интенсивность люминесценции сильно падает. Это свидетельствует о передаче энергии возбуждения с электронных состояний лиганда на состояние LMCT с ее дальнейшей безызлучательной релаксацией. В случае соединений Eu(IAA)<sub>3</sub> · Phen (**7**) и Eu(IPA)<sub>3</sub> · Вру (**9**) уменьшаются как время жизни состояния <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, так и интенсивность люминесценции, что связано с опустошением уровня <sup>5</sup>D<sub>0</sub> при участии состояния LMCT.

#### Спектры возбуждения люминесценции

Выводы о влиянии состояния LMCT на процессы тушения люминесценции индолкарбоксилатов европия, полученные из анализа данных таблицы, подтверждаются спектрами возбуждения люминесценции. Спектры, пред-

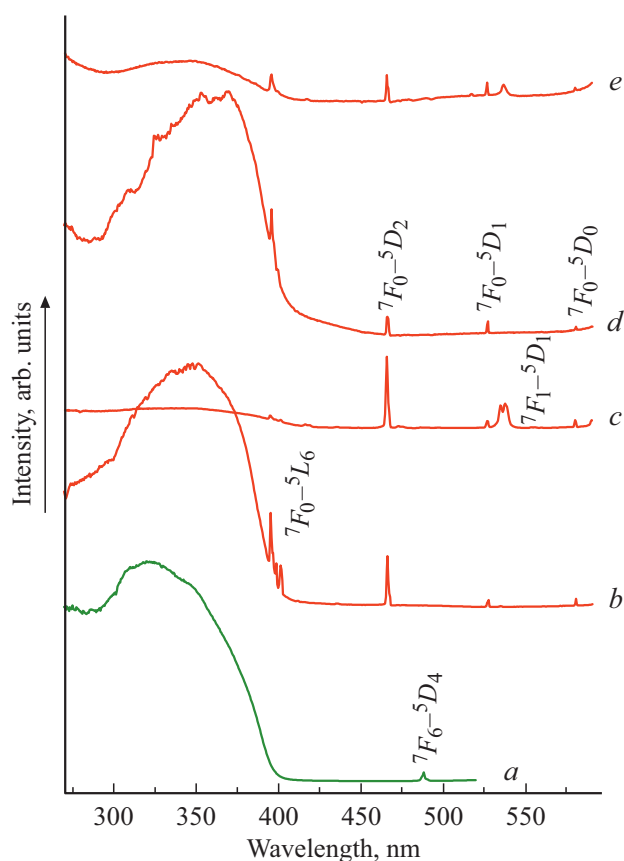
ставленные на рис. 4, указывают на различие процессов передачи энергии в индол-3-карбоксилатах европия и тербия, как и в случае пиррол-2-карбоксилатов [10]. Эффективность возбуждения иона Tb<sup>3+</sup> в тех и других через широкую полосу лиганда в УФ диапазоне является высокой по сравнению с эффективностью возбуждения иона Eu<sup>3+</sup>. Коротковолновая часть этой полосы относится к переходам S<sub>0</sub>–S<sub>1</sub> (π–π\*). Длинноволновая часть полосы может относиться к внутрилигандному переносу заряда (ILCT), связанному со сдвигом электронной плотности π-электронов ароматической системы, включающей неподеленную пару электронов атома азота, к COO<sup>-</sup>-группе [31]. Полоса возбуждения индолкарбоксилата тербия Tb(ICA)<sub>3</sub> · 3.5H<sub>2</sub>O (**1a**) имеет более длинноволновый край по сравнению с пирролкарбоксилатом тербия Tb(PCA)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O из-за более протяженной π–π-сопряженной системы. Гипсохромный сдвиг полосы в индолпропионате тербия Tb(IPA)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (**3a**) по сравнению с **1a** связан с ослаблением сопряжения системы π-электронов метиленовыми мостиками –(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–.

Очень низкая интенсивность полос лиганда и узких линий иона Eu<sup>3+</sup> в области короче 390 nm

в спектрах возбуждения  $\text{Eu}(\text{ICA})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**1**) и  $\text{Eu}(\text{IAA})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (**2**) (рис. 4), как и в спектрах пиррол-2-карбоксилата европия  $\text{Eu}(\text{PCA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , относится к тушению люминесценции с участием состояния LMCT. В пирролкарбоксилате наблюдается уменьшение интенсивности линий перехода  ${}^7F_0-{}^5L_6$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  при комнатной температуре, в то время как спектры возбуждения индолкарбоксилатов **1** и **2** при 295 К зарегистрировать не удалось из-за крайне слабой люминесценции. Принимая во внимание температурное поведение времени жизни  ${}^5D_0$ -состояния и интенсивности люминесценции двойных индолкарбоксилатов европия (таблица), отличающееся от поведения этих характеристик для изоструктурных соединений тербия, можно предположить, что в первых минимум потенциальной кривой LMCT находится ниже  ${}^5D_0$ -состояния, что способствует опустошению последнего. Судя по спектроскопическим данным, энергия LMCT, как и энергия активации (составляющая  $\sim 3900 \text{ cm}^{-1}$  для пиррол-2-карбоксилата [10]) не должны сильно отличаться в индол-3-карбоксилате **1** и пиррол-2-карбоксилате, в то время как в индол-3-ацетате **2** и индол-3-пропионате **3** энергия активации должна быть более низкой.

В большинстве тройных соединений лантанидов и, в частности, в индолкарбоксилатах европия и тербия с 2,2'-бипиридином (рис. 5), полоса возбуждения расширяется в длинноволновый диапазон до  $\sim 400 \text{ nm}$ . Так как длинноволновый край полосы Phen и Vru в спектрах возбуждения обычно лежит около  $\sim 350$  и  $\sim 325 \text{ nm}$  соответственно, то это расширение обусловлено изменением прочности связывания лиганда индолкарбоксилата в кристаллической решетке при образовании тройных соединений. Сдвиг полосы может быть связан как с повышением донорной способности ароматической системы лиганда, так и с повышением акцепторной способности  $\text{COO}^-$ -группы. Аналогичное расширение полосы возбуждения флуоресценции прослеживается и в индол-3-пропионате цинка с 1,10-фенантролином [21].

В отличие от соединения  $\text{Tb}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Vru}$  (**5**), имеющего широкую полосу возбуждения как при 77, так и при 295 К, в соединениях европия  $\text{Eu}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Vru}$  (**4**) и  $\text{Eu}(\text{IPA})_3 \cdot \text{Vru}$  (**9**) при 295 К наблюдается падение интенсивности полосы лигандов и линий высокочастотных переходов иона  $\text{Eu}^{3+}$ . В процесс передачи энергии возбуждения включаются тушащие состояния LMCT. Как отмечалось выше, при изменении температуры от 77 до 295 К интенсивность люминесценции уменьшилась в обоих соединениях европия, но время жизни сократилось только в **9**. Это указывает на более высокое положение уровня LMCT в соединении **4** и обратную передачу энергии возбуждения предположительно с триплетта лиганда ICA на LMCT с ее дальнейшей деградацией в кристаллическую решетку в отличие от тушения  ${}^5D_0$ -состояния в **9**. В этих соединениях при возбуждении в полосу поглощения Vru может осуществляться передача энергии с синглетного состояния Vru ( $\sim 30500 \text{ cm}^{-1}$ ) на синглет индолкарбоксилата ( $\sim 25500-27000 \text{ cm}^{-1}$ ) с



**Рис. 5.** Спектры возбуждения люминесценции тройных индолкарбоксилатов:  $\text{Tb}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Vru}$  (**5**) при 77 (a),  $\text{Eu}(\text{ICA})_3 \cdot \text{Vru}$  (**4**) при 77 (b) и 295 К (c),  $\text{Eu}(\text{IPA})_3 \cdot \text{Vru}$  (**9**) при 77 (d) и 295 К (e).

последующим тушением по двум разным механизмам. О более высокой энергии LMCT и более высокой энергии активации в тройных соединениях европия по сравнению с двойными свидетельствует наличие полосы лигандов в первых при 77 К и ее отсутствие во вторых.

В отличие от исследованных ранее пиридинкарбоксилатов лантанидов [32], в которых неподеленная пара электронов атома азота не взаимодействует с системой  $\pi$ -электронов пиридинового кольца из-за ортогональной ориентации орбиталей [31], в индолкарбоксилатах, как и в пирролкарбоксилатах,  $p$ -орбиталь атома азота включена в сопряжение с системой  $\pi$ -электронов гетероцикла благодаря параллельной ориентации орбиталей. Дектет электронов, распределенный по девяти атомам системы двух циклов индол-3-карбоксилата, и секстет электронов, распределенный по пяти атомам цикла пиррол-2-карбоксилата, обеспечивают избыток электронной плотности в ароматической системе, за счет которого появляются низкоэнергетические состояния LMCT в соединениях европия. В пиридинкарбоксилатах европия нет избытка электронной плотности в лиганде по сравнению с этими системами, поэтому LMCT-состояние, являющееся высокоэнергетическим, не идентифицировано [32]. Спектры возбуждения люминесценции

пиридинкарбоксилатов европия и тербия идентичны в области электронных полос лиганда и слабо зависят от температуры.

## Выводы

Изучены процессы возбуждения люминесценции в индол-3-карбоксилатах  $\text{Ln}(\text{ICA})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ , индол-3-ацетатах  $\text{Ln}(\text{IAA})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  и индол-3-пропионатах  $\text{Ln}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ), а также в серии тройных индолкарбоксилатов европия и тербия с 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридином. Проанализированы спектры возбуждения люминесценции, времена жизни состояний  $^5D_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и  $^5D_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) и интенсивность люминесценции. Колебательные ИК спектры свидетельствуют об одинаковом строении двойных соединений европия и тербия с каждой из трех индолкарбоновых кислот. Во всех двойных соединениях N–H-группа является свободной. Для тройных соединений характерно разное строение с сетью водородных связей, образованных N–H-группами.

Продемонстрирована первостепенная роль состояний LMCT в передаче энергии возбуждения к иону  $\text{Eu}^{3+}$  и тушении люминесценции ароматических карбоксилатов европия, содержащих пиррольный или индольный фрагмент. Сопряжение параллельно ориентированных орбиталей неподеленной пары электронов атома азота и системы  $\pi$ -электронов ароматического фрагмента лиганда создает избыток электронной плотности, который в индол-3-карбоксилатах, как и в пиррол-2-карбоксилатах, может сместиться к иону  $\text{Eu}^{3+}$  с образованием низкоэнергетических состояний LMCT. В индол-3-ацетатах и индол-3-пропионатах формирование состояний LMCT модифицировано метиленовыми мостиками. В исследованных соединениях европия с  $\pi$ -избыточными лигандами активны два канала тушения люминесценции с участием LMCT. Для большинства соединений европия характерно тушение, обусловленное безызлучательной дезактивацией  $^5D_0$ -состояния иона  $\text{Eu}^{3+}$  через низкоэнергетическое состояние переноса заряда „лиганд–металл“. Но в некоторых тройных соединениях состояние переноса заряда, будучи более высокоэнергетическим, участвует в опустошении возбужденных электронных состояний лиганда.

## Благодарности

Авторы благодарны к.х.н. В.А. Кудряшовой за синтезы исследованных в работе соединений. Авторы также признательны проф. Янине Легендзевич (Вроцлавский университет, Польша) за предоставленную возможность измерения спектров возбуждения люминесценции в ее лаборатории.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] G.F. de Sá, O.L. Malta, C. de Mello Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr. *Coord. Chem. Rev.*, **196** (1), 165 (2000). DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00054-5
- [2] G.K. Liu, M.P. Jensen, P.M. Almond. *J. Phys. Chem. A.*, **110** (6), 2081 (2006). DOI: 10.1021/jp0558674
- [3] S. Petoud, J.-C.G. Bünzli, T. Glanzman, C. Piguet, Q. Xiang, R.P. Thummel. *J. Lumin.*, **82** (1), 69 (1999). DOI: 10.1016/S0022-2313(99)00015-0
- [4] W.M. Faustino, O.L. Malta, G.F. de Sá. *J. Chem. Phys.*, **122**, 054109 (2005). DOI: 10.1063/1.1830452
- [5] W.M. Faustino, O.L. Malta, G.F. de Sá. *Chem. Phys. Lett.*, **429** (4–6), 595 (2006). DOI: 10.1016/j.cplett.2006.08.059
- [6] D.V. Lapaev, V.G. Nikiforov, V.S. Lobkov, A.A. Knyazev, Yu.G. Galyametdinov. *Opt. Mater.*, **75**, 787 (2018). DOI: 10.1016/j.optmat.2017.11.042
- [7] K. Yanagisawa, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, T. Seki, K. Fushimi, H. Ito, Y. Hasegawa. *Chem. Eur. J.*, **24** (8), 1956 (2018). DOI: 10.1002/chem.201705021
- [8] V.I. Tsaryuk, K.P. Zhuravlev. *J. Lumin.*, **237**, 118159 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118159
- [9] V. Tsaryuk, K. Zhuravlev, V. Kudryashova, V. Zolin, J. Legendziewicz, I. Pekareva, P. Gawryszewska. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **197** (2–3), 190 (2008). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.12.022
- [10] K.P. Zhuravlev, Ł. Michnik, P. Gawryszewska, V.I. Tsaryuk, V.A. Kudryashova. *Inorg. Chim. Acta.*, **492**, 1 (2019). DOI: 10.1016/j.ica.2019.04.014
- [11] A. Tine, P. Valat, J.J. Aaron. *J. Lumin.*, **36** (2), 109 (1986). DOI: 10.1016/0022-2313(86)90059-1
- [12] A.K. Solanki, A.M. Bhandari. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41** (9), 1311 (1979). DOI: 10.1016/0022-1902(79)80045-7
- [13] F.-Y. He, L. Wang, Zh. Chen, J. Wu. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24** (4), 575 (1994). DOI: 10.1080/00945719408000134
- [14] G.-L. Law, K.-L. Wong, K.-K. Lau, H.-L. Tam, K.-W. Cheah, W.-T. Wong. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007** (34), 5419 (2007). DOI: 10.1002/ejic.200700584
- [15] Z.-N. Wang, X.-T. Xu, X. Lv, F.-Y. Bai, S.-Q. Liu, Y.-H. Xing. *RSC Adv.*, **5** (126), 104263 (2015). DOI: 10.1039/C5RA19376A
- [16] Y. Shimazaki, T. Yajima, M. Takani, O. Yamauchi. *Coord. Chem. Rev.*, **253** (3–4), 479 (2009). DOI: 10.1016/j.ccr.2008.04.012
- [17] V. Viossat, P. Lemoine, E. Dayan, N.-H. Dung, B. Viossat. *J. Mol. Struct.*, **741** (1–3), 45 (2005). DOI: 10.1016/j.molstruc.2005.01.040
- [18] B. Morzyk-Ociepa. *Vibr. Spectrosc.*, **49** (1), 68 (2009). DOI: 10.1016/j.vibspec.2008.04.014



- [19] K. Szmigiel-Bakalarz, A. Skoczyńska, M. Lewańska, D. Günther, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa. *Polyhedron*, **185**, 114582 (2020). DOI: 10.1016/j.poly.2020.114582
- [20] M. Cinar, M. Karabacak, A.M. Asiri. *Spectrochim. Acta A*, **137**, 670 (2015). DOI: 10.1016/j.saa.2014.08.090
- [21] X.-J. Deng, Q. Yu, H.-D. Bian, H.-D. Ju, B.-L. Wang. *Trans. Met. Chem.*, **41**, 591 (2016). DOI: 10.1007/s11243-016-0057-0
- [22] T.V. Sravanthi, S.L. Manju. *Eur. J. Pharm. Sci.*, **91**, 1 (2016). DOI: 10.1016/j.ejps.2016.05.025
- [23] A. Kumari, R.K. Singh. *Bioorg. Chem.*, **89**, 103021 (2019). DOI: 10.1016/j.bioorg.2019.103021
- [24] R.K. Bauer, P. de Mayo, W.R. Ware, K.C. Wu. *J. Phys. Chem.*, **86** (19), 3781 (1982). DOI: 10.1021/j100216a016
- [25] A. Tine, Ph. Guillaume, A. Massat, J.-J. Aaron. *Spectrochim. Acta A*, **54** (10), 1451 (1998). DOI: 10.1016/S1386-1425(98)00046-8
- [26] K. Zhuravlev, V. Tsaryuk, V. Kudryashova, I. Pekareva, J. Sokolnicki, Yu. Yakovlev. *J. Lumin.*, **130** (8), 1489 (2010). DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.03.018
- [27] M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (9), 1542 (2002). DOI: 10.1039/B107770H
- [28] V.I. Tsaryuk, K.P. Zhuravlev, A.V. Vologzhanina, V.A. Kudryashova, V.F. Zolin. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **211** (1), 7 (2010). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.01.012
- [29] F.R. Gonçalves e Silva, R. Longo, O.L. Malta, C. Piguet, J.-C.G. Bünzli. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (23), 5400 (2000). DOI: 10.1039/B005624N
- [30] K.P. Zhuravlev, V.I. Tsaryuk, V.A. Kudryashova. *J. Fluorine Chem.*, **212**, 137 (2018). DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.06.002
- [31] Свердлова О.В. *Электронные спектры в органической химии* (Химия, Ленинградское отд., Ленинград, 1985).
- [32] V.F. Zolin, L.N. Puntus, V.I. Tsaryuk, V.A. Kudryashova, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska, R. Szostak. *J. Alloys Compd.*, **380** (1–2), 279 (2004). DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.03.055