

На правах рукописи

ФАРРАХОВА ГУЗЕЛЬ ГАЛИЕВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ И
ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В
ВОЗБУЖДЕННЫХ КОМПЛЕКСАХ ЕВРОПИЯ**

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Уфа-2006

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН.

Научный руководитель: кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Остахов С.С.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Муринов Ю.И.

кандидат физико-математических
наук,
старший научный сотрудник
Асфандияров Н.Л.

Ведущая организация: Всероссийский научный центр
"Государственный оптический ин-
ститут им С.И. Вавилова"
(г. Санкт-Петербург).

Защита диссертации состоится «10» марта 2006 года в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 при Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан «10» февраля 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук,
профессор

 Ф.А. Валеев

2006 А
3169

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

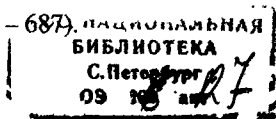
Актуальность темы.

Важную роль в понимании фотохимии координационных соединений лантаноидов и специфики их комплексообразования в возбужденном состоянии играют исследования процессов фотоиндуцированного переноса электрона (ПЭ) и дезактивации электронно-возбужденных состояний.

Среди всех трехвалентных ионов лантаноидов европий обладает наивысшим сродством к электрону и интенсивной долгоживущей флюоресценцией (ФЛ). Первое свойство позволяет исследовать процессы фотоиндуцированного переноса электрона, второе - его комплексообразование в возбужденном состоянии, что приближает к пониманию дискуссионного вопроса о роли f-электронов в образовании химической связи и является актуальным для фотохимии и фотофизики лантаноидов.

При исследовании процессов фотоиндуцированного переноса электрона, в качестве донора привлекателен ярко люминесцирующий и образующий комплексы с европием лиганд- триптофан. Являясь незаменимой аминокислотой, триптофан (Тгр) не только играет важную роль в биологических процессах, но также может служить модельным соединением для исследования сверхбыстрых процессов ПЭ из высших возбужденных синглетных S_n ($n > 1$) состояний.

Настоящая работа является частью исследований, проводимых в ИОХ УНЦ РАН по теме: «Электронно-возбужденные состояния в реакциях диоксидов, диоксетанов и других сильных окислителей (в их числе фториды и оксиды ксенона)», номер Государственной регистрации № 01.20.00 13593. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 05-03-32663 и 05-03-32285), гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ на выполнение научных исследований (НШ-591.2003.3), по программе фундаментальных исследований ОХНМ РАН (№ 10002-251/ОХНМ - 01/118 - 141/160603 - 687).



Цель работы.

- исследование влияния возбуждения 4f-оболочки β -дикетоната $\text{Eu}(\text{fod})_3$ на сольватацию и комплексообразование с адамантаном;
- изучение процессов сверхбыстрого фотоиндуцированного ПЭ из высоковозбужденных состояний триптофана в комплексах с европием (III).

Научная новизна и практическая значимость.

Впервые обнаружено обращение констант устойчивости комплексов $\text{Eu}(\text{fod})_3$ с адамантаном в основном состоянии и при возбуждении 4f-орбиталей $\text{Eu}(\text{III})$ с увеличением полярности растворителей. Полученные результаты важны для понимания влияния возбуждения 4f-оболочки лантаноидов на вклад f-электронов в образование химической связи и позволяют прогнозировать область фотохимической устойчивости их координационных соединений.

При исследовании влияния длины волны возбуждения на тушение флюоресценции триптофана хлоридом европия:

- обнаружена конкуренция процессов внутрикомплексного фотоиндуцированного переноса электрона с триптофана на ион $\text{Eu}(\text{III})$ и внутренней и колебательной релаксации его высоковозбужденных синглетных S_n ($n > 1$) состояний;
- установлена зависимость энергии активации температурного тушения флюоресценции T_{tr} от длины волны возбуждения, что позволило впервые оценить энергию реорганизации среды в высших возбужденных состояниях триптофана.

Работа открывает перспективы определения оптимальных условий фотохимической экстракции лантаноидов и практическую возможность управления скоростью фотоиндуцированного переноса электрона через вариации энергии возбуждающего света.

Апробация работы.

Материалы диссертации были представлены на XXI Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2003), XV Всероссийском симпозиуме "Современная химическая физика" (Туапсе, 2003),

IX Международной конференции по проблемам сольватации и комплексообразования (Плес, 2004), XXI Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2004), Международной конференции "Rare Earths" (Nara, Japan, 2004), XXII Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2005), XIV Международной конференции по люминесценции (Beijing, China, 2005).

Публикации.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 3 статьях и тезисах 9 докладов.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (главы 1, 2), экспериментальной части (глава 3), обсуждения результатов (главы 4, 5), выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 139 страницах текста, включая 28 рисунков и 8 таблиц. Список литературы содержит 192 наименования.

Автор выражает глубокую признательность заведующему лабораторией химической физики ИОХ УНЦ РАН чл.-корр. РАН В.П. Казакову за пристальное внимание и всемерную поддержку при выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор

В литературном обзоре, учитывая огромное количество работ по люминесценции, как соединений европия, так и аминокислотного остатка белка – триптофана, накопленные в этих направлениях данные рассмотрены в отдельных главах. В первой главе проанализированы экспериментальные и теоретические работы, посвященные изучению люминесценции и комплексообразования лантаноидов. Особое внимание уделено дискуссионному вопросу о роли 4f-оболочки лантаноидов в образовании химической связи. Глава 2 посвящена обзору исследований спектрально-люминесцентных свойств и процессов тушения

флюоресценции триптофана, протекающего по механизму фотоиндуцированного переноса электрона.

Обсуждение результатов

1. Влияние возбуждения 4f-оболочки β -дикетоната $\text{Eu}(\text{fod})_3$ на комплексообразование с адамантаном и сольватацию

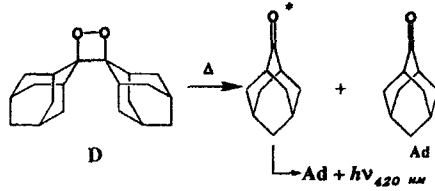
В настоящей главе исследовано влияние возбуждения 4f-оболочки β -дикетоната $\text{Eu}(\text{fod})_3$ и растворителя на комплексообразование с адамантаном (**Ad**) и сольватацию.

Ранее при изучении комплексообразования $\text{Eu}(\text{fod})_3$ с рядом органических субстратов в растворах неполярного бензола было установлено, что его фото-возбуждение сопровождается резким - на порядки увеличением прочности комплексов. Однако Т. Дюпюэ, впервые отметивший влияние прямого возбуждения экранированной внешними орбиталями 4f-оболочки на прочность связи, показал, что в полярных и координирующих растворителях, напротив, наблюдается обратимая фотодиссоциация хелатов лантаноидов. Можно было предположить, что это кажущееся противоречие объясняется тем, что вследствие возбуждения 4f-орбиталей происходит не только изменение силы донорно-акцепторных взаимодействий с лигандом, но также увеличение степени сольватации.

В связи с этим нами было изучено влияние полярности растворителей на комплексообразование $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в основном и электронно-возбужденном состоянии с адамантаном.

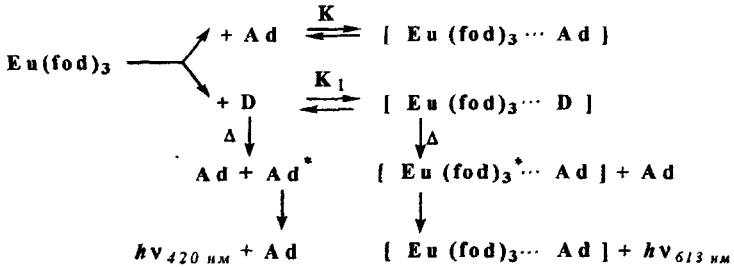
1.1. Исследование комплексообразования $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в основном состоянии

Константы устойчивости $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в основном состоянии с адамантаном в бензоле, толуоле и о-ксилоле определяли методом конкурентных реакций, основанным на тушении лигандом катализированной $\text{Eu}(\text{fod})_3$ хемилюминесценции (ХЛ) при термоллизе адамантилиденаадамтан-1,2-диоксетана (**D**):



В присутствии $\text{Eu}(\text{fod})_3$ параллельно с распадом диоксетана происходят процессы, включающие образование комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{D}]$ и $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$, распад диоксетана в комплексе с возбуждением $\text{Eu}(\text{III})$ и излучение света. При добавлении комплексообразователя - Ad происходит его конкуренция с D за место в координационной сфере хелата $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (схема 1).

Схема 1



Поскольку ХЛ в основном определяется распадом диоксетана в комплексе с $\text{Eu}(\text{fod})_3$, то образование комплекса $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$ приводит к уменьшению интенсивности ХЛ, которая подчиняется уравнению (1):

$$I_0/I = 1 + \{ K \cdot [\text{Ad}]_0 / (1 + K_1 \cdot [\text{Eu}(\text{fod})_3]_0) \} \quad (1)$$

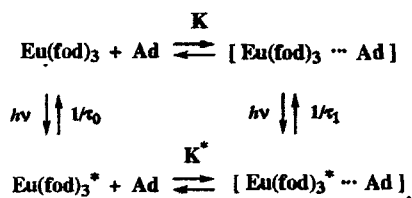
где I , I_0 - интенсивность ХЛ в присутствии и отсутствии Ad соответственно; $[\text{Eu}(\text{fod})_3]_0$, $[\text{Ad}]_0$ - исходные концентрации реагентов; K_1 , K - константы устойчивости комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{D}]$ и $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$.

Из линейных анаморфоз в координатах уравнения (1), используя известные значения K_1 ($\Delta H_0 = 19 \pm 2$ кДж/моль, $\Delta S_0 = -35 \pm 4$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹), рассчитывали значения констант равновесия хелата европия с адамантаном, а из их температурных зависимостей - термодинамические параметры образования комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$ в основном состоянии в растворах бензола, толуола и оксидола.

1.2. Исследование комплексообразования $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ в возбужденном состоянии

Комплексообразование $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ в возбужденном состоянии с адамантаном исследовали люминесцентно-кинетическим методом. Процессы, протекающие при фотовозбуждении раствора, в котором происходит образование комплексов $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ с Ad состава 1:1, могут быть представлены схемой 2.

Схема 2



где τ_0 и τ_1 - времена жизни $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ и $[\text{Eu}(\text{fod})_3^* \cdots \text{Ad}]$, соответственно; K , K^* - константы устойчивости комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdots \text{Ad}]$ в основном и возбужденном состояниях.

За время жизни $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ в возбужденном состоянии с Ad устанавливается равновесие, о чем свидетельствует экспоненциальность затухания ФЛ $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$, и это позволяет использовать полученное В.Л. Ермолаевым уравнение (2) для определения констант устойчивости комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3^* \cdots \text{Ad}]$ в электронно-возбужденном состоянии.

$$\frac{\tau \cdot \tau_0}{\tau - \tau_0} = \frac{\tau_1 \cdot \tau_0}{\tau_1 - \tau_0} + \frac{\tau_1 \cdot \tau_0}{\tau_1 - \tau_0} \cdot \frac{1}{K^* \cdot [\text{Ad}]_p}, \quad (2)$$

где τ - наблюдаемое время жизни ФЛ $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$, τ_0 - время жизни $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ в отсутствии Ad, τ_1 - время жизни комплекса $[\text{Eu}(\text{fod})_3^* \cdots \text{Ad}]$, K^* - константа устойчивости этого комплекса в возбужденном состоянии, $[\text{Ad}]_p$ - равновесная концентрация Ad. Значения равновесной концентрации Ad могут быть рассчитаны из констант устойчивости комплекса $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdots \text{Ad}]$ в основном состоянии. Из графического решения уравнения (2) определяются константы устойчивости K^* и времена жизни τ_1 комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3^* \cdots \text{Ad}]$ в возбужденном состоянии.

1.3. Комплексообразование $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в основном и электронно-возбужденном состоянии с адмантаном в бензоле, толуоле и о-ксилоле

Константы устойчивости комплексов $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в основном состоянии с адмантаном, определенные из наклона линейной анаморфозы в координатах уравнения (1) (рис. 1, зависимость 1) и полученные из их температурных зависимостей (рис. 1, зависимость 2) термодинамические параметры образования комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$ приведены в таблице 1.

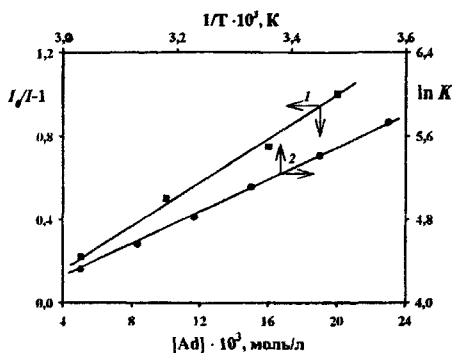


Рис. 1 Тушение XII диоксетана (10^{-3} моль/л) в присутствии $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (10^{-2} моль/л) адмантаном в координатах уравнения (1) - 1, (толуол, 330 К). Зависимость константы устойчивости комплекса $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$ в основном состоянии от температуры (толуол) - 2.

В присутствии адмантана наблюдается рост τ и интенсивности ФЛ ($I_{\text{ФЛ}}$) $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ (рис. 2), как вследствие замещения в координационной сфере $\text{Eu}(\text{fod})_3$ молекул растворителя на молекулы Ad, которые обладают меньшей тушащей способностью, так и увеличения ковалентной составляющей связей $\text{Eu}(\text{III}) - \text{Ad}$, обусловленной участием 4f-орбиталей.

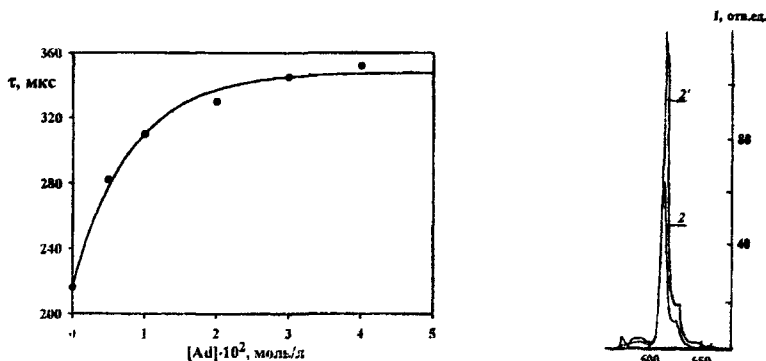


Рис. 2 Зависимость τ ФЛ $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) от концентрации Ad. Спектр ФЛ $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в отсутствии (2) и присутствии (2') Ad ($4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) (бензол, 300 К).

Из зависимостей τ ФЛ $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ от равновесной концентрации адалантано-на в координатах уравнения (2) (рис. 3) были получены константы устойчивости комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3^* \cdot \text{Ad}]$ в возбужденном состоянии, а из температурных зависимостей K^* – энтальпия и энтропия комплексообразования в растворах бензола, толуола и о-ксилола (табл. 1).

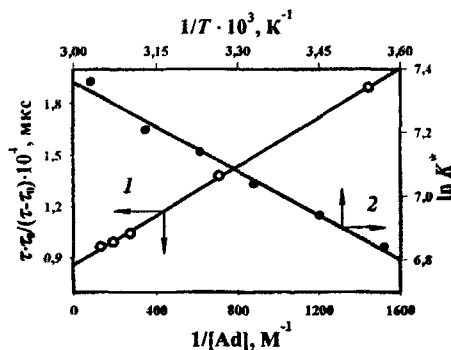


Рис. 3 Концентрационные зависимости τ ФЛ $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – адалантанон в бензоле в координатах уравнения (2)- 1 ($T = 300$ К). Температурная зависимость констант устойчивости комплексов $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ в возбужденном состоянии с Ad в бензоле – 2.

Таблица 1

Параметры комплексообразования $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в основном и возбужденном состоянии с Ad в ароматических растворителях

$T = 300$ К	бензол	толуол	о-ксилол
K , л/моль	430	190	174
K^* , л/моль	635	500	360
K^*/K	1,5	2,6	2,1
ΔH , кДж/моль	-21,2	-21,8	-22,6
ΔH^* , кДж/моль	28	19	23
ΔS , Дж/моль·К	-30,2	-30,2	-32,0
ΔS^* , Дж/моль·К	136	115	125

Средняя погрешность измерений: $\pm 10\%$

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что комплексы $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ в возбужденном состоянии с адалантаном в ароматических растворителях становятся значительно устойчивее таковых в основном состоянии $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

Возбуждение $\text{Eu}(\text{fod})_3$ сопровождается изменением знака энтальпии комплексообразования, которое компенсируется увеличением вклада энтропийного фактора.

Несмотря на незначительные различия в диэлектрических проницаемостях - 2,28 для бензола и 2,5 для о-ксилола, наблюдается уменьшение констант устойчивости комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$ как в основном, так и в электронно-

возбужденном состоянии с ростом полярности растворителя (табл. 1). Это может быть объяснено конкуренцией в процессах комплексообразования и сольватации.

Увеличение прочности комплекса $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$ мы связываем с увеличением акцепторной силы льюисовой кислоты - $\text{Eu}(\text{fod})_3$ при возбуждении, вследствие роста доли ковалентной составляющей, обусловленной участием 4f-орбиталей.

1.4. Влияние полярности растворителя на равновесия в комплексообразовании $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в основном и электронно-возбужденном состоянии с адамантаном

Ранее D.J. Raber установил корреляцию устойчивости комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$ в основном состоянии с полярностью растворителей (табл. 2). В данном разделе исследовано влияние возбуждения $\text{Eu}(\text{fod})_3$ на комплексообразование с адамантаном в тех же растворителях ($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4). Константы устойчивости комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$ в возбужденном состоянии приведены в таблице 2.

Таблица 2

Константы устойчивости комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$ в основном и электронно-возбужденном состоянии ($T = 300 \text{ K}$).

Растворитель	ϵ	${}^{(a)}K$, л/моль	K^* , л/моль	K^*/K
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	1,92	9000 ± 900	22300 ± 2000	2,5
CCl_4	2,23	2300 ± 200	4300 ± 400	1,9
CHCl_3	4,70	320 ± 30	430 ± 40	1,3
CH_2Cl_2	8,75	150 ± 15	80 ± 8	0,5

(a) - Raber D.J., Johnston Jr. M.D, Janks C.M., Perry J.W. // *Org. mag. Reson.* - 1980. - Т. 14, № 1. - С. 32-37.

Как в основном, так и в возбужденном состоянии устойчивость комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$ уменьшается с ростом полярности растворителей (рис. 4). Однако наряду с ожидаемой корреляцией прочности комплексов с диэлектрической проницаемостью, которая определяется конкуренцией процессов сольватации и

комплексообразования, наблюдается инверсия величин констант устойчивости в основном и возбужденном состоянии в области значений $\epsilon = 5$ (рис. 4). Во всех растворителях, за исключением CH_2Cl_2 , фотовозбуждение приводит к фотостабилизации комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$ (табл. 2), что мы связываем, как отмечалось выше для ароматических растворителей, с усилением донорно-акцепторных взаимодействий при возбуждении 4f-оболочки $\text{Eu}(\text{fod})_3$. В растворах же хлористого метилена, напротив, прочность комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$ в возбужденном состоянии в два раза ниже, чем в основном (табл. 2). Объясняется это тем, что возбуждение 4f-орбиталей имеет следствием не только изменение силы донорно-акцепторных взаимодействий с лигандом, но также увеличение степени сольватации.

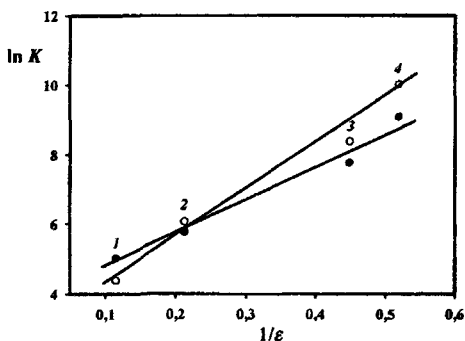


Рис. 4 Зависимость констант устойчивости комплексов $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$ в основном (●) и возбужденном (○) состоянии от ϵ : 1 - CH_2Cl_2 , 2 - CHCl_3 , 3 - CCl_4 , 4 - $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, (300 К).

Хелат $\text{Eu}(\text{fod})_3$ сольватирован за счет диполь-дипольного взаимодействия с молекулами растворителя, и при возбуждении изменение степени сольватации определяется перераспределением электронной плотности внутри 4f-оболочки Eu^{3+} . Для адамантанона это означает увеличение вклада 4f-электронов $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ в образование координационной связи, а для растворителя — степени сольватации, которая определяется его полярностью. И если для низкополярного n -гептана возбуждение $\text{Eu}(\text{fod})_3$ приводит к тому, что начинают доминировать донорно-акцепторные взаимодействия с лигандом, то для более полярного CH_2Cl_2 становится предпочтительнее сольватация, что и является причиной уменьшения прочности комплекса $[\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Ad}]$ в возбужденном состоянии.

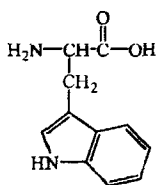
Таким образом, возбуждение f-переходов лантаноидов оказывает существенное влияние не только на процессы их комплексообразования, но и сольватацию, что отражает вклад именно 4f-электронов в образование химической связи.

2. Фотоиндуцированный перенос электрона в комплексах европия с триптофаном.

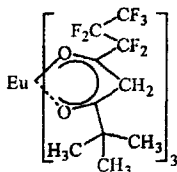
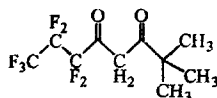
Последняя глава диссертационной работы посвящена исследованию процессов обратимого фотоиндуцированного переноса электрона от триптофана, в том числе из его высоковозбужденных синглетных состояний, к соединениям европия.

2.1. Обратимый фотоперенос электрона от триптофана к $\text{Eu}(\text{fod})_3$, Hfod и $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в жидких и замороженных растворах этанола

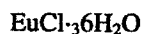
Подавляющее число исследований по тушению ФЛ Trp^* выполнено с использованием неорганических солей $\text{Eu}(\text{III})$, в то время как работы с β -дикетонатами $\text{Eu}(\text{III})$ носят эпизодический характер, и вне поля зрения оказалось выяснение роли лиганда в процессах переноса электрона. Нами было проведено исследование дезактивации ФЛ Trp^* β -дикетонатом $\text{Eu}(\text{fod})_3$, β -дикетоном Hfod и $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в жидких и замороженных растворах этанола.



Trp

 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 

Hfod

 Eu^{3+}

Спектр ФЛ Trp^* в этаноле представляет собой широкую бесструктурную полосу с максимумом при 337 нм (рис. 5, спектр 3). С тем, чтобы свести к минимуму “эффект внутреннего фильтра”, обусловленный поглощением Hfod ,

возбуждение ФЛ проводили в коротковолновой полосе $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода Trp при 220 нм (рис. 5, спектр 1).

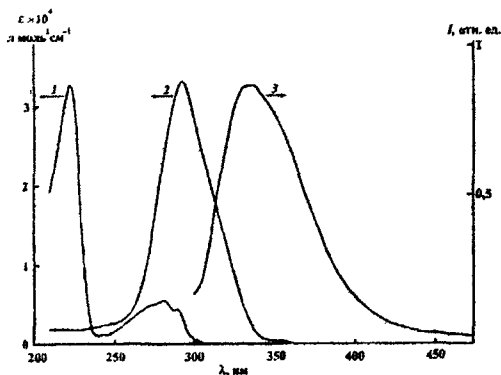


Рис. 5 Спектры поглощения: 1 - Trp , 2 - Hfod ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 298 К). Спектр ФЛ Trp^* - 3 ($c(\text{Trp}) = 10^5$ моль/л, $\lambda_{\text{возб}} = 220$ нм, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Тушение интенсивности (I_0/I) ФЛ Trp^* от концентрации акцепторов [Q] удовлетворительно описывается уравнением Штерна-Фольмера:

$$I_0 / I - 1 = K[Q] = k\tau[Q] \quad (5)$$

где K – константа Штерна-Фольмера, k – бимолекулярная константа скорости тушения ФЛ Trp^* , τ – время затухания ФЛ Trp^* в отсутствии тушителя.

Из наклона прямых в координатах уравнения (5) были определены константы тушения ФЛ Trp^* (табл. 3), которые для всех акцепторов значительно превышают диффузионные ($k_d = 5,4 \times 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹, этанол, 298 К).

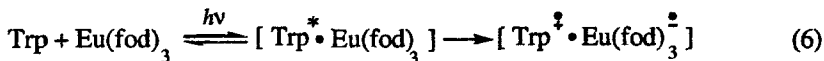
Таблица 3

Тушение ФЛ Trp^* ($\lambda_{\text{возб}} = 220$ нм, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Q	Eu(fod) ₃	Hfod	Eu(III)	Eu(III)
	298 К			77 К
$K \times 10^3$, л/моль	9,6±0,8	3,2±0,2	14,8±0,7	12,0±0,1
$k \times 10^{12}$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	2,6±0,2	0,9±0,08	4,0±0,02	~2,0±0,2

Отсутствие сенсбилизации хелатом европия свечения Trp^* , наряду с аномально высокой константой скорости тушения может быть объяснено только обратимым фотопереносом электрона. Ранее на примере тушения ФЛ Trp^* хлоридом европия механизм обратимого фотоиндуцированного переноса электро-

на был установлен Т.А. Шахвердовым. Однако в хелате $\text{Eu}(\text{fod})_3$ акцептором электрона является не ион $\text{Eu}(\text{III})$, а экранирующий его органический лиганд:



Достоверность такой интерпретации результатов подтверждается тем фактом, что отношение констант тушения ФЛ Trp^* хелатом $\text{Eu}(\text{fod})_3$ и Hfod равно 3 при стехиометрии комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ с β -дикетоном – 1 : 3 (табл. 3).

Тушение ФЛ Trp^* хлоридом $\text{Eu}(\text{III})$ протекает, по-видимому, вследствие внутрисферного ПЭ в комплексе, что косвенно подтверждается тушением ФЛ $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^*$ ($\lambda_{\text{возб}} = 394$ нм) триптофаном и значительным перераспределением вероятностей переходов при 590 нм и 613 нм. Напротив, ФЛ $\text{Eu}(\text{fod})_3^*$ в широком диапазоне изменения концентраций аминокислоты остается постоянной ($\tau = 365$ мкс = const). Вероятно, в хелате $\text{Eu}(\text{fod})_3$ стерические факторы, обусловленные экранировкой европия лигандами- Hfod , препятствуют внедрению аминокислоты во внутреннюю координационную сферу, что определяет внешне-сферный характер переноса электрона с триптофана на β -дикетон.

Таким образом, тушение ФЛ Trp^* β -дикетонатом $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в растворах $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, в отличие от хлорида $\text{Eu}(\text{III})$, обусловлено не внутрисферным ПЭ на лантаноид, а на органический лиганд Hfod и происходит во внешней координационной сфере комплекса $[\text{Trp}^* \cdot \text{Eu}(\text{fod})_3]$ (реакция (6)).

*2.2. Влияние длины волны возбуждения и температуры на квантовый выход, константу тушения Штерна-Фольмера и энергию активации температурного тушения ФЛ Trp^**

Известно, что в основном фотохимические реакции в растворах протекают с участием долгоживущих нижних первого синглетного и триплетного состояний. Однако такие быстрые реакции как фотоиндуцированный перенос электрона могут протекать со скоростями, превышающими сверхбыстрые процессы внутренней конверсии (схема 3).

Предполагается, что решающую роль в образовании гидратированного электрона (e_{aq}^-) играет переходное состояние переноса заряда (S_n^*) с устойчивой

сольватационной конфигурацией возбужденного состояния S_n уровня. В то же время, если константа скорости ПЭ выше скорости сольватационной релаксации, то возможно образование e_{aq} и из неравновесного Франк-Кондоновского состояния.

Схема 3

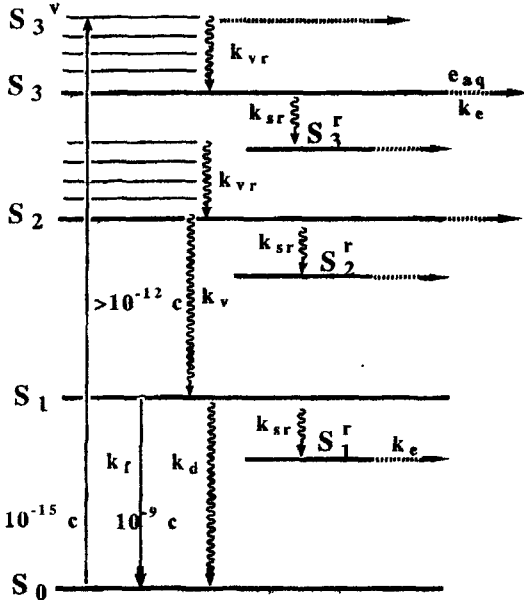


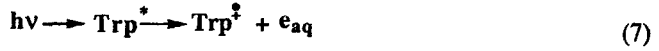
Схема уровней энергии Тгр: $S_n^v \rightarrow S_n$ колебательно-вращательная, $S_n \rightarrow S_{n-1}$ внутренняя и $S_n \rightarrow S_n'$ сольватационная релаксация. Константы скоростей: k_f - излучательной; k_d - безызлучательной дезактивации, k_{vr} - колебательно-вращательной, k_v - внутренней, k_{sr} - сольватационной релаксации.

Количественные данные о временах жизни высших возбужденных состояний стали получать лишь в последние десятилетия. Качественную картину процессов, протекающих в высоковозбужденных состояниях, можно получить, используя косвенные методы и в первую очередь фотолуминесценцию.

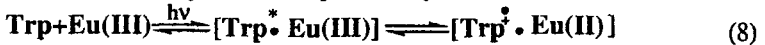
Так, нарушение для ряда органических молекул, в том числе и триптофана, закона Вавилова о независимости квантового выхода ФЛ от длины волны возбуждения было объяснено конкуренцией процессов внутренней конверсии с ПЭ с S_2 уровня, который в буквальном смысле слова уносит с собой энергию, тем самым, приводя к снижению квантового выхода ФЛ с ростом энергии возбуждения.

В настоящем разделе была исследована возможность конкуренции фотохимических реакций Trp^* из высших синглетных состояний с безызлучательными процессами колебательно-вращательной $S_n^v \rightarrow S_n$, внутренней $S_n \rightarrow S_{n-1}$ и сольватационной $S_n \rightarrow S_n^{\ddagger}$ релаксации (схема 3) в реакциях (7, 8):

- образование гидратированного электрона (e_{aq}):



- внутрикомплексный перенос электрона с Trp^* на Eu^{3+}



С этой целью изучено влияние энергии возбуждения Trp на квантовый выход (ϕ), константу тушения Штерна-Фольмера (K) и энергию активации (E) температурного тушения ФЛ триптофана.

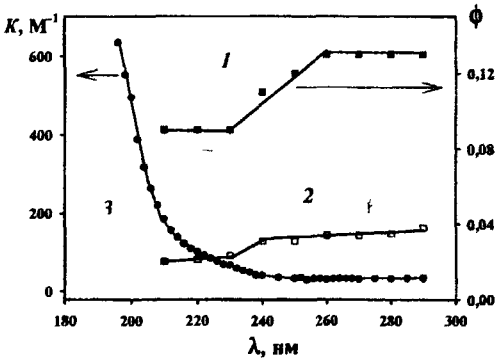


Рис. 6 Зависимости от длины волны возбуждения: ϕ ФЛ Trp^* (10^{-5} моль/л) при 293 К - (1) и 333 К - (2) в H_2O . Зависимость K ФЛ Trp^* (10^{-5} моль/л) хлоридом Eu(III) в H_2O от длины волны возбуждения при 293 К - (3).

Зависимости 1, 2 на рисунке 6 квантового выхода ФЛ Trp^* от длины волны возбуждения указывают на конкуренцию ПЭ со второго синглетного уровня с внутренней $S_n \rightarrow S_{n-1}$ конверсией. Начало уменьшения ϕ ФЛ Trp^* при 293 К в области 260 нм мы относим к положению второго равновесного сольватационного уровня S_2^{\ddagger} . Коротковолновый сдвиг (~ 20 нм) при увеличении температуры до 333 К к области энергий S_2 состояния (240 нм) свидетельствует, по-видимому, о конкуренции процессов ПЭ с неравновесного S_2 уровня и сольватационной $S_2 \rightarrow S_2^{\ddagger}$ релаксации (схема 3).

Мы ожидали, что подобная пороговая зависимость будет наблюдаться и для константы тушения ФЛ Tr^* ионом Eu(III) (рис. 6, зависимость 3). Однако константа тушения плавно увеличивается в интервале длин волн 290 – 196 нм от 34 M^{-1} до 635 M^{-1} (~19 раз) ($T = 293 \text{ K}$). Монотонное изменение величины константы тушения ФЛ Tr^* хлоридом Eu(III) в диапазоне энергий возбуждения $S_1 - S_3$ уровней логично объяснить внутрикомплексным ПЭ с “горячих” S_n^v состояний со скоростью, превышающей скорость колебательно-вращательной $S_n^v \rightarrow S_n$ релаксации (схема 3).

Если исходить из предположения о том, что внутрикомплексный ПЭ в реакции (5) происходит не только с первого S_1 и второго S_2 электронно-возбужденных уровней с наименьшей колебательной энергией, но и с высших колебательных S_n^v уровней Tr^* , то в уравнении Веллера (9) для свободной энергии Гиббса ПЭ в возбужденном состоянии энергию возбуждения $S_1 \leftarrow S_0$ перехода ΔE_{00} следует заменить величиной энергии поглощенного кванта света $-\Delta E_\lambda$:

$$\Delta G_\lambda = E_{D/D^{**}} - E_{A^*/A} - \frac{e^2}{a\epsilon} - \Delta E_\lambda \quad (9)$$

Зависимость $\ln K$ тушения ФЛ Tr^* хлоридом Eu(III) от свободной энергии ПЭ, соответствующей энергии поглощенного кванта света ΔG_λ (рис. 7), представляет собой суперпозицию двух экспонент. Хорошо известно, что для более высоколежащих электронных уровней сложных органических молекул характерно увеличение плотности колебательных уровней.

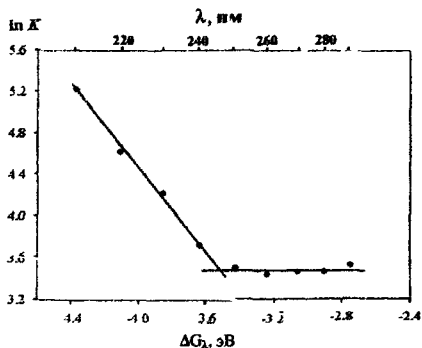


Рис. 7 Зависимость константы тушения K ФЛ Tr^* (10^5 моль/л) хлоридом Eu(III) от свободной энергии Гиббса ΔG_λ , $T = 293 \text{ K}$.

Как видно из рисунка 7, константа тушения ФЛ Тгр* хлоридом Eu(III), отражающая вероятность внутрикомплексного ПЭ по реакции (8), значительно возрастает именно в области энергий S₂ уровня Тгр* (~ 240 нм). Это означает, что конкуренция ПЭ с колебательной релаксацией намного эффективнее в интервале энергий S₂ – S₃, нежели S₁ – S₂ уровней триптофана.

На тушение ФЛ Тгр* европием оказывает влияние не только энергия возбуждения, но и рН. С увеличением рН от 0,9 до 6 наблюдается рост константы тушения (рис. 8, зависимость 1), которая включает в себя эффективную константу устойчивости комплекса [Тгр· Eu(III)] и константу скорости переноса электрона.

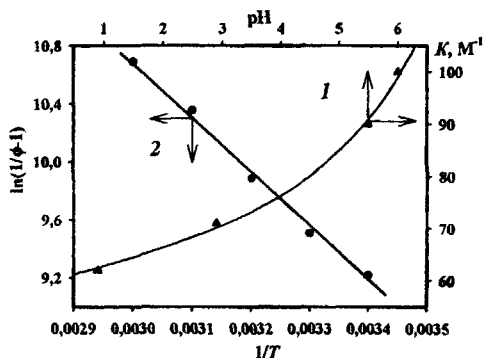


Рис. 8 Зависимость константы тушения K ФЛ Тгр* (10^{-5} моль/л) хлоридом Eu(III) от рН раствора ($\lambda_{возб} = 220$ нм) – (1). Зависимость ϕ ФЛ Тгр* (10^{-5} моль/л) в координатах уравнения 10 – (2).

Известно, что квантовый выход фотоионизации Тгр* растет с увеличением рН. Исходя из этого факта, рост константы тушения ФЛ Тгр* хлоридом Eu(III) при увеличении рН может быть объяснен увеличением константы скорости обратимого внутрикомплексного фотоиндуцированного переноса электрона.

Энергия активации (E) температурного тушения ФЛ Тгр*, определенная из температурных зависимостей квантового выхода (рис. 8, зависимость 2) в координатах уравнения

$$1/\phi - 1 = A e^{-E/RT} + K, \quad (10)$$

также зависит от рН (рис. 9). Изменения энергии активации температурного тушения ФЛ Тгр* с увеличением рН подобны кривым титрования Тгр и зависимости квантового выхода его ФЛ, за тем исключением, что наблюдается максимум в области изоэлектрической точки триптофана (рН = 5,9).

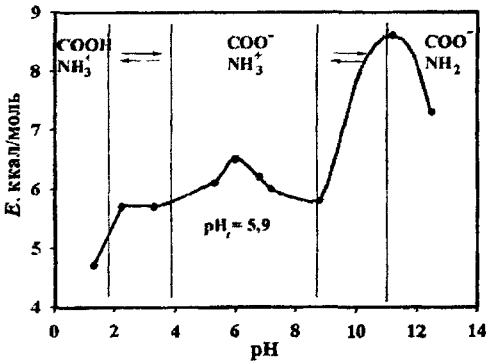


Рис. 9 Зависимость энергии активации температурного тушения ФЛ Trp^* (10^{-5} моль/л) от pH ($\lambda_{006} = 240$ нм).

Релаксированные к равновесному сольватационному окружению S_1^f уровни органических люминофоров могут быть зарегистрированы из температурных сдвигов в спектрах флуоресценции. Однако их положение относительно высших неравновесных франк-кондоновских S_n ($n > 1$) уровней спектроскопически не наблюдается, и ранее область их энергий экспериментально не определялась.

В то же время известно, что одно из проявлений тушения по механизму ПЭ - сильная температурная зависимость квантового выхода. Отсюда следовало ожидать немонотонного изменения энергии активации температурного тушения ФЛ Trp^* от длины волны возбуждения с максимумом в области энергий, в которой фотоперенос электрона наиболее вероятен.

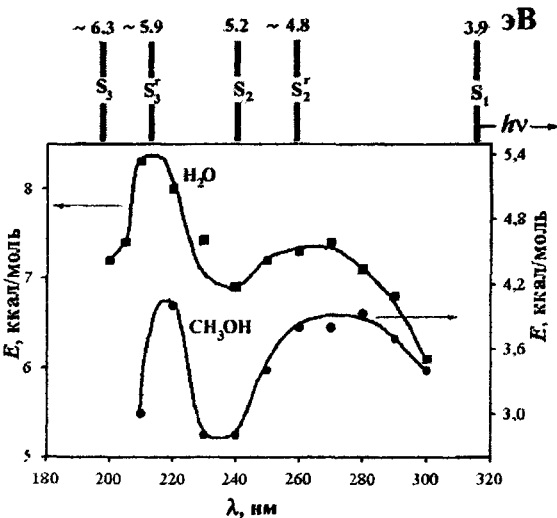


Рис. 10 Зависимость энергии активации температурного тушения ФЛ Trp^* (10^{-5} моль/л) от длины волны возбуждения в H_2O и CH_3OH

Действительно, зависимости энергии активации температурного тушения ФЛ Tgr^* в воде и метаноле от длины волны возбуждения (рис. 10), полученные из температурных зависимостей ϕ ФЛ Tgr^* в координатах уравнения 10, представляют собой кривые с экстремумами. Минимум при 240 нм ($\sim 5,2$ эВ) совпадает с положением нерелаксированного S_2 уровня Tgr^* , а максимум в области 260 – 270 нм (4,8 – 4,6 эВ) мы относим к устойчивой конфигурации S_2^f состояния переноса заряда (схема 3).

Неожиданным оказалось, что на зависимости энергии активации температурного тушения ФЛ Tgr^* от длины волны возбуждения наблюдается второй коротковолновый максимум $\sim 5,9$ эВ, который логично отнести к сольватационно-релаксированному S_3^f состоянию неравновесного синглетного S_3 уровня ($\sim 6,3$ эВ) триптофана. Следует обратить внимание, что “энергетическая щель” между франк-кондоновскими и равновесными $S_3 - S_3^f$ и $S_2 - S_2^f$ уровнями одинакова ($\sim 0,4$ эВ), а это свидетельствует о том, что энергия сольватационной реорганизации из неравновесных S_n состояний Tgr не зависит от энергии возбуждения.

ВЫВОДЫ

1. Установлено влияние возбуждения 4f-оболочки $\text{Eu}(\text{fod})_3$ на константы равновесия комплексообразования с адамантаном, которое объясняется участием f-электронов в образовании координационной связи.
2. Обнаружено обращение констант устойчивости комплексов $\text{Eu}(\text{fod})_3$ с адамантаном в основном и возбужденном состоянии, которое определяется диэлектрической проницаемостью растворителей. Если в неполярных растворителях возбуждение 4f-орбиталей $\text{Eu}(\text{III})$ приводит к увеличению прочности комплексов, то в полярных средах, напротив, наблюдается их фотодиссоциация.
3. Показано, что основным участником процесса дезактивации люминесценции триптофана β -дикетонатом $\text{Eu}(\text{fod})_3$, протекающего по механизму обратимого фотоиндуцированного переноса электрона является лиганд - Hfod , а не ион $\text{Eu}(\text{III})$.
4. Обнаружена конкуренция внутрикомплексного фотоиндуцированного обратимого переноса электрона с триптофана на ион $\text{Eu}(\text{III})$ с процессами внутренней и колебательной релаксации его высоковозбужденных синглетных S_n ($n > 1$) состояний.
5. Установлена зависимость энергии активации температурного тушения флуоресценции триптофана от длины волны возбуждения, экстремумы на которой коррелируют с положением высших возбужденных S_n ($n > 1$) франк-кондоновских и релаксированных к равновесному сольватационному окружению S_n^r уровней, что позволило впервые оценить энергию реорганизации среды в высших возбужденных состояниях.

Основное содержание диссертации
опубликовано в следующих работах:

1. Казаков В.П., Остахов С.С., Алябьев А.С., Фаррахова Г.Г. Сольватационные и координирующие свойства $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в основном и электронно-возбужденном состоянии // ДАН. - 2004. - Т. 398, № 2. - С. 207-209.
2. Казаков В.П., Остахов С.С., Алябьев А.С., Фаррахова Г.Г. Обратимый фотоперенос электрона от триптофана к $\text{Eu}(\text{fod})_3$, Hfod и $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в жидких и замороженных растворах этанола // Химия высоких энергий. - 2005. - Т. 39, № 2. - С. 126-128.
3. Казаков В.П., Остахов С.С., Алябьев А.С., Фаррахова Г.Г. Конкуренция процессов фотопереноса электрона с S_2 уровня триптофана к $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$ в растворах H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ // Химия высоких энергий. - 2005. - Т. 39, № 3. - С. 239-240.
4. Фаррахова Г.Г., Остахов С.С., Казаков В.П. Влияние растворителя на комплексобразование $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в основном и электронно-возбужденном состоянии с адамантаном // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике. - Москва. - 2003. - С. 16.
5. Алябьев А.С., Фаррахова Г.Г., Остахов С.С., Казаков В.П. Влияние возбуждения и растворителя на комплексобразование $\text{Eu}(\text{fod})_3$ с адамантаном // Тезисы докладов XV Всероссийского симпозиума «Современная химическая физика». - Туапсе. - 2003. - С. 88.
6. Kazakov V.P., Ostakhov S.S., Alyab'ev A.S., Farrahova G.G. Solvation and coordination properties of $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in basic and electron excited state // Book of Abstracts "IX International Conference the problems of solvation and complex formation in solutions". - Russia, Plyos. - 2004. - P. 192.
7. Kazakov V.P., Ostakhov S.S., Alyab'ev A.S., Farrahova G.G. Novel luminescence and polarimetric methods studying lanthanide equilibrium in basic and electron- excited state in solutions // Book of Abstracts "IX International

- conference the problems of solvation and complex formation in solutions". - Russia, Plyos. - 2004. - P. 193.
8. Фаррахова Г.Г., Остахов С.С., Казаков В.П., Алябьев А.С. Конкуренция фотопереноса электрона с S_2 уровня триптофана с внутренней конверсией $S_2 \rightarrow S_1$ // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике. - Москва. - 2004. - С. 85.
9. Фаррахова Г.Г., Остахов С.С., Казаков В.П., Алябьев А.С. Фотоперенос электрона от триптофана к $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в растворах этанола // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике. - Москва. - 2004. - С. 51.
10. Alyab'ev A.S., Ostakhov S.S., Farrakhova G.G., Kazakov V.P. Influence of excitation 4f-shell of $\text{Eu}(\text{fod})_3$ on complex formation in solutions // Book of Abstracts "Rare Earths". - Japan, Nara. - 2004. - GP - 31.
11. Фаррахова Г.Г., Кавсарова И.Ф., Остахов С.С., Алябьев А.С., Казаков В.П. Перенос электрона и деградация энергии электронного возбуждения из высших синглетных и колебательно-вращательных состояний D-триптофана // Тезисы докладов XXII Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике. - Москва. - 2005. - С. 63.
12. Kazakov V.P., Ostakhov S.S., Alyab'ev A.S., Farrakhova G.G. Photochemical electron-transfer from high singlet and vibronic states of D-tryptophane // Book of Abstracts "14th International Conference on Luminescence". - China, Beijing. - 2005. - WED_P_P 009.

ФАРРАХОВА ГУЗЕЛЬ ГАЛИЕВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ И
ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В ВОЗБУЖ-
ДЕННЫХ КОМПЛЕКСАХ ЕВРОПИЯ**

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Лицензия на издательскую деятельность № Б848184 от 21.04.99 г

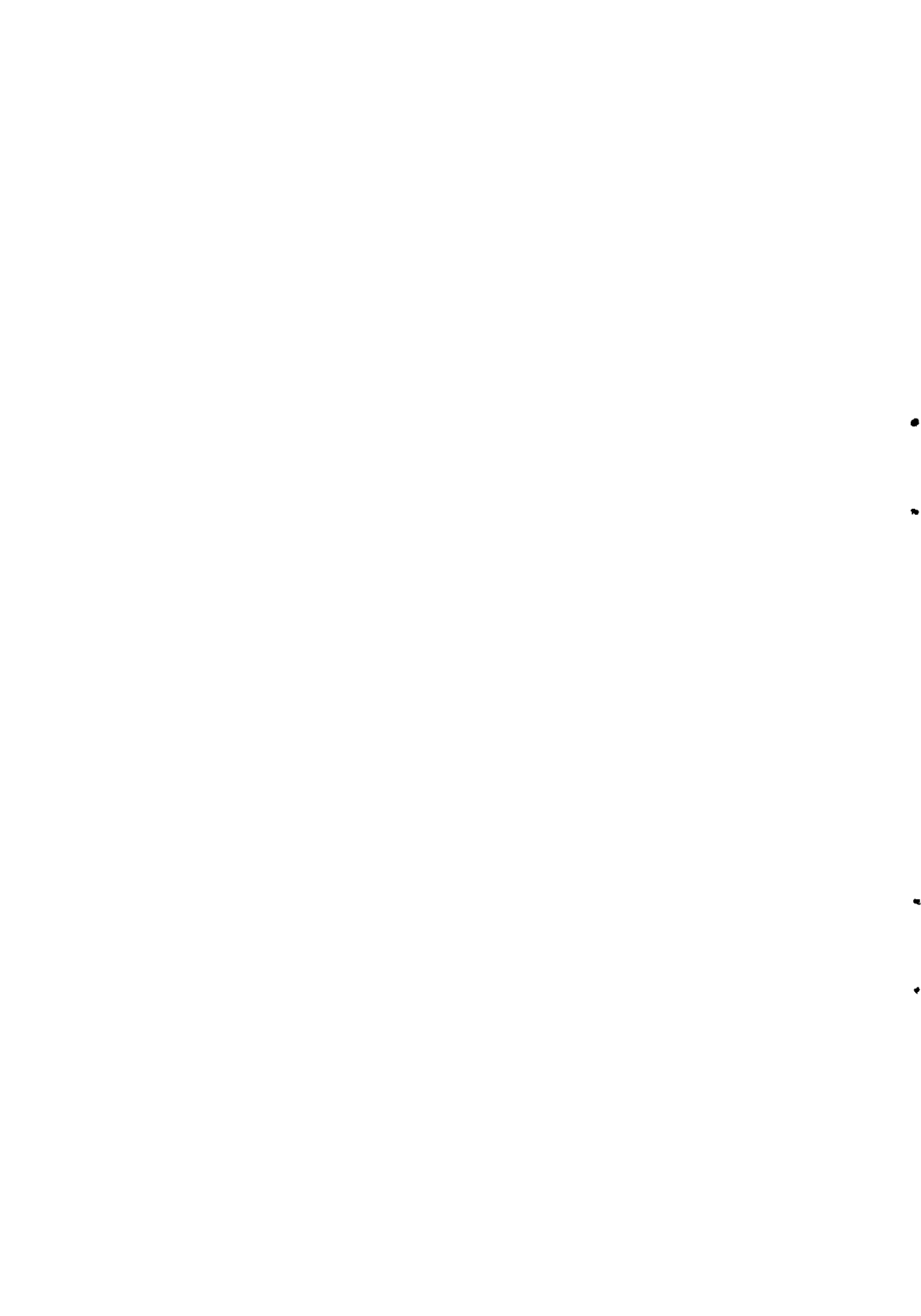
Подписано в печать 07.02.2006 г

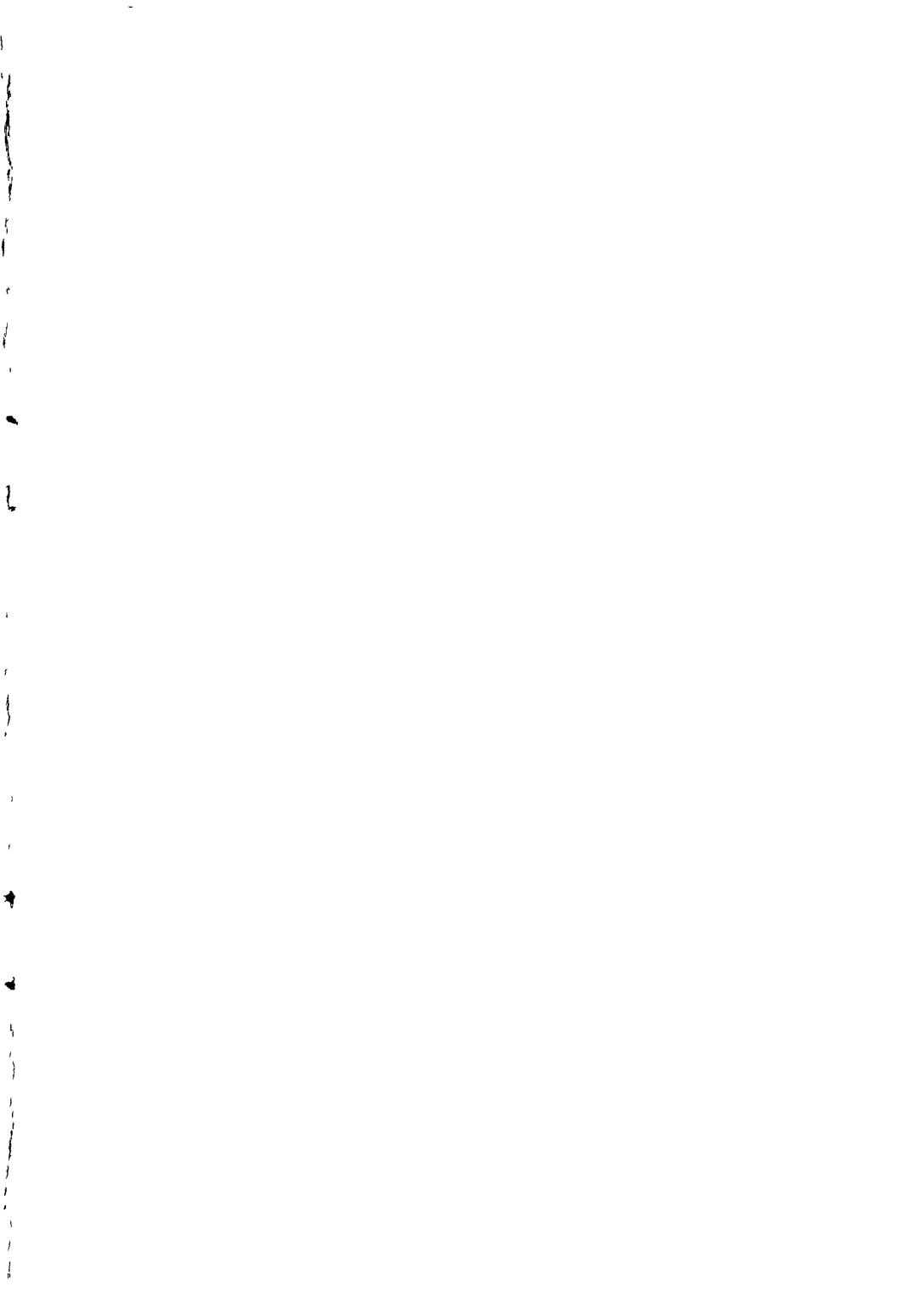
Формат 60x84¹/₁₆ Усл печ л 1,51 Бумага офсетная.

Гарнитура Times Тираж 120 экз Заказ № 06-07.

Печать методом ризографии

Типография ГУП НИИБЖД РБ
450005, Уфа, ул. 8 Марта, 12/1.





2006 A
3169

#-3 169