

УДК 535.372:541.49:546.650

С.С. Смола, Н.В. Русакова, Е.Э. Марцинко, И.И. Сейфуллина, Ю.В. Коровин

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ Ln(III)—Ge(IV) КОМПЛЕКСОВ С ЭТИЛЕНДИАМИН-N,N,N',N'-ТЕТРАУКСУСНОЙ И ДИЭТИЛЕНТРИАМИН-N,N,N',N',N''-ПЕНТАУКСУСНОЙ КИСЛОТАМИ

Получены новые гетероядерные лантанид-германиевые комплексы на основе этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной и диэтилентриамин-N,N,N',N',N''-пентауксусной кислот. Обсуждено влияние ряда факторов на спектроскопические свойства гетероядерных комплексов, в частности, строения координационного узла, количества молекул воды во внутренней координационной сфере иона лантанида. Установлено, что наибольшая интенсивность $4f$ -поглощения и люминесценции реализуется в диэтилентриаминпентаацетатных комплексах. Проведено сравнение спектрофотометрических и люминесцентных характеристик гомоядерных и гетероядерных комплексов.

Гетероядерные комплексы лантанидов представляют достаточно большой интерес благодаря разнообразию структур, а также специфическим магнитным, каталитическим и спектроскопическим свойствам. Большинство работ [1—4], посвященных изучению данных соединений лантанидов, преимущественно направлено на поиск методов синтеза таких соединений, изучение их структуры, в то время как практически отсутствуют данные об их свойствах. При этом методы синтеза разнометалльных соединений, описанные в литературе, условно делятся на две группы: основанные на направленном молекулярном дизайне и те, в которых используются процессы самоорганизации, приводящие к образованию полиядерных структур. В первом случае используются моноядерные комплексы s -, p -, d - или f -элементов с вакантными хелатными узлами в качестве строительных блоков, что в дальнейшем позволяет прогнозируемо проводить последующие стадии синтеза гетероядерных комплексов. В этих условиях свободные донорные атомы координируются другими металлами с реализацией мостиковой функции лиганда. Основными требованиями, предъявляемыми к комплексообразующему лиганду, являются: наличие донорных атомов в количестве, достаточном для связывания двух разных металлов, а также пространственная организация лиганда и его конформационная гибкость, которые должны обеспечивать возможность образования устойчивой полихелатной координационной структуры. Таким требованиям, в частности, удовлетворяют этилендиамин-

тетрауксусная (Edta) и диэтилентриаминпентауксусная (Dtpa) кислоты, моноядерные германиевые комплексы, которые изучены в работах [5, 6]. Следует отметить также, что данные о спектроскопических свойствах гетероядерных f - p -комплексов на основе аминокислот практически отсутствуют.

В настоящей работе приведены результаты исследования спектрофотометрических и люминесцентных свойств гетероядерных комплексов лантанидов и германия на основе этилендиаминтетрауксусной и диэтилентриаминпентауксусной кислот.

Синтез гомо- и гетероядерных лантанидных комплексов проводили в соответствии с данными [7—11]. Схема строения полученных соединений представлена на рис. 1.

Спектры поглощения водных растворов гомо- и гетероядерных комплексов регистрировали на спектрофотометре Lambda 9UV/VIS/NIR. Интенсивность полос поглощения измеряли по силам осцилляторов (P), вычисленным по уравнению, приведенным в работах [12, 13].

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции записаны на спектрометрах СДЛ-1 и СДЛ-2. Люминесценцию возбуждали светом ртутно-кварцевой лампы ДРШ-250, выделяя светочехлами излучение с длинами волн 313, 365 нм, а также светом ксеноновой лампы ДКСШ-150. Приемниками излучения служили фотоумножители ФЭУ-79 или ФЭУ-100. Интенсивности полос люминесценции определяли, измеряя площади под

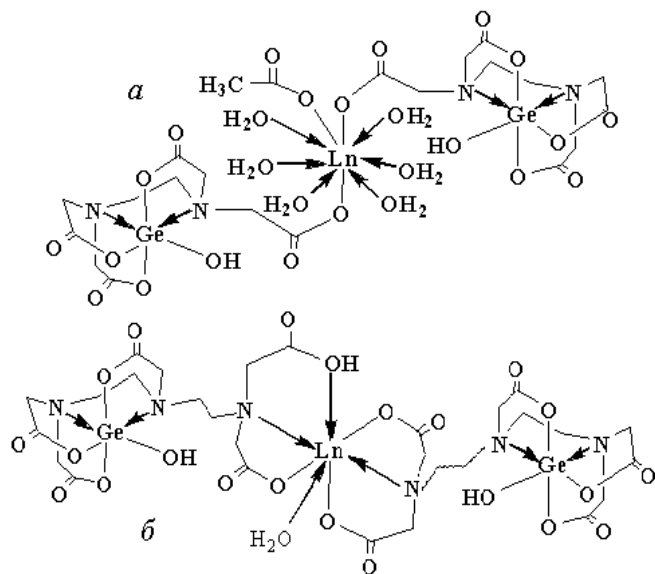


Рис. 1. Структура гетероядерных Ln(III)—Ge(IV) комплексов с Edta (а) и Dtpa (б).

их контурами и вводя в полученные величины поправки на спектральную чувствительность ФЭУ. Относительные квантовые выходы люминесценции ф ионов лантанидов в исследуемых комплексах рассчитывали по формуле из работы [14]. В качестве эталонов для комплексов Tb³⁺ и Dy³⁺ использовали раствор сульфата хинина в 1 М H₂SO₄, φ = 0.55 [15].

В спектрах 4f-поглощения комплексов лантанидов полосы, соответствующие сверхчувствительным переходам (СЧП), подвержены наибольшему влиянию поля лигандов, поэтому им уделялось особое внимание.

Спектры поглощения соединений неодима (табл. 1) характеризуются двумя СЧП: ⁴I_{9/2} → ⁴G_{7/2} (λ_{max} = 522 нм) и ⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2} (λ_{max} = 575 нм). Частота перехода ⁴I_{9/2} → ⁴G_{7/2} в спектре комплекса Nd(GeEdta)₂ смещена на 190 см⁻¹ в коротковолновую область по сравнению с Nd(GeDtpa)₂. Аналогичный гипсохромный сдвиг наблюдается для моноядерных комплексов. Интересно отметить, что полоса, соответствующая переходу ⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2}, претерпевает расщепление на две компоненты как в гомо-, так и в гетероядерных комплексах. Найдено, что силы осцилляторов в спектре комплекса Nd(GeDtpa)₂ превышают в 2.7—2.9 раза таковые для Nd(GeEdta)₂. При сравнении гомоядерных комплексов практически не наблюдается увеличения сил осцилляторов СЧП при переходе от Edta к Dtpa.

Особенностью сверхчувствительных переходов в спектрах поглощения комплексов празеодима является то, что один из них (λ_{max} = 444 нм, переход ³H₄ → ³P₂) мало изменяется при комплексообразовании, в отличие от второго перехода ³H₄ → ¹D₂ (λ_{max} = 588 нм). Аналогично соединениям неодима, интенсивность полос комплекса Pr(GeEdta)₂ меньше по сравнению с Pr(GeDtpa)₂. Так, интенсивность менее чувствительного к изменению поля лиганда перехода ³H₄ → ³P₂ в комплексе Pr(Ge-

Т а б л и ц а 1

Характеристики 4f-4f-переходов в спектрах поглощения гомо- и гетероядерных комплексов лантанидов

Комплекс	ν, см ⁻¹	P·10 ⁶	b ^{1/2} ·10 ⁻³
PrEdta	22517	12.1	0.11
	16978	6.4	
Pr(GeEdta) ₂	22522	11.9	0.07
	16986	5.3	
PrDtpa	22517	13.7	0.17
	16981	7.6	
Pr(GeDtpa) ₂	22517	15.0	0.37
	16975	7.9	
NdEdta	19105	6.5	0.50
	17410	18.2	
	17235		
Nd(GeEdta) ₂	19220	3.4	0.30
	17450	7.9	
NdDtpa	17270		0.90
	19035	6.7	
	17400	18.8	
Nd(GeDtpa) ₂	17185		2.90
	19030	9.1	
	17400	22.6	
GdEdta	17180		0.48
	36563	7.8	
	32744	0.1	
	32072	0.2	
Gd(GeEdta) ₂	36603	7.4	0.31
	32760	0.08	
	32092	0.2	
	32092	0.2	
GdDtpa	35523	8.9	0.60
	32733	0.1	
	32051	0.2	
Gd(GeDtpa) ₂	36510	9.9	1.50
	32733	0.2	
	32020	0.3	

Dtpa)₂ больше подобного для Pr(GeEdta)₂ в 1.3 раза, а интенсивность второго СЧП (³H₄ → ³P₂) — в 1.5 раза. В случае гомоядерных комплексов увеличения сил осцилляторов для перехода ³H₄ → ³P₂ практически не наблюдается, в то время как интенсивность второго возрастает в 1.2 раза.

Уровни возбужденного состояния иона гадолиния расположены в ультрафиолетовой области, где имеется лишь один основной уровень ⁸S_{7/2}, характерный для 4f-оболочки, заполненной наполовину. Поскольку сверхчувствительные переходы комплексов гадолиния ⁸S_{7/2} → ⁶P_{5/2} (λ_{max} = 305 нм) и ⁸S_{7/2} → ⁶P_{7/2} (λ_{max} = 311 нм) характеризуются низкой интенсивностью, также была исследована наиболее интенсивная полоса, соответствующая переходу ⁸S_{7/2} → ⁶I_{11/2, 13/2, 15/2} (λ_{max} = 272 нм). Как видно из данных табл. 1, силы осцилляторов как СЧП, так и не СЧП в гетероядерных комплексах претерпевают одинаковое увеличение в 1.3 раза. При сопоставлении интенсивностей СЧП в гомоядерных комплексах гадолиния увеличение не обнаруживается.

Исследованные гетероядерные комплексы характеризуются соотношением лантанид : германий : аминокислотная кислота : аминополикарбонатная кислота 1:2:2. Однако в случае комплексов с Edta координационный полиэдр лантанида формируется за счет двух валентных связей с карбоксильными группами германийсодержащего лиганда и одной — с ацетатным ионом, а также шести координационных связей с молекулами воды. Что касается комплексов на основе Dtpa, то координационный полиэдр лантанида формируется за счет тридентатной координации (2N+4O) двух ионов комплексной кислоты разной степени протонирования и одной молекулы воды. Во всех изучаемых комплексах, как видно, германий играет роль своеобразного организатора структуры. Однако в гетероядерных диэтилентриаминпентаацетатах лантанидов за счет координации атомов азота комплексных германийсодержащих анионов достигается более жесткая структура, чем в гетероядерных комплексах на основе Edta. С этими факторами, вероятно, связано увеличение сил осцилляторов полос СЧП в спектрах поглощения гетероядерных комплексов.

Т а б л и ц а 2

Люминесцентные характеристики гетероядерных комплексов лантанидов

Комплекс	η ^а	φ ^б	τ (H ₂ O)	τ (D ₂ O)	q ^в	T ^г , см ⁻¹
			мс			
Tb(GeEdta) ₂	2.1	0.149	0.66	3.00	5.6	21600
Dy(GeEdta) ₂	1.1	0.008	—	0.01	—	—
Tb(GeDtpa) ₂	3.1	0.517	1.81	3.33	0.9	22100
Dy(GeDtpa) ₂	1.2	0.026	—	0.03	—	—

а Соотношение интенсивностей полос для комплексов тербия η = I_л(⁵D₄ → ⁷F₆)/I_л(⁵D₄ → ⁷F₄), для комплексов диспрозия η = I_л(⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2})/I_л(⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}); б квантовый выход люминесценции (ошибка эксперимента составляет ± 30 %); в количество молекул воды в первой координационной сфере иона лантанида; г триплетные уровни лигандов, определенные по спектрам фосфоресценции комплексов гадолиния при 77 К.

Различный характер координации анионов комплексной германиевой кислоты в гетероядерных комплексах находит свое отражение также при сравнении степени ковалентности b^{1/2}, которая определяется нефелоксетическим эффектом [16]. Как видно из табл. 1, ковалентность связи в гетероядерных комплексах с Dtpa превышает таковую для лантанидных комплексов с Edta в 4.8—9.6 раз. Кроме того, смещение максимумов полос в спектрах поглощения гетероядерных этилендиаминтетраацетатов в коротковолновую область свидетельствует о понижении симметрии в комплексах данного типа.

В отличие от рассмотренных выше лантанидов в спектрах комплексов тербия линии f-f-поглощения мало интенсивны и не изучались в данной работе. Что касается комплексов диспрозия, то для них также характерно отсутствие интенсивных f-f-полос в видимой области, а полоса СЧП (⁶H_{15/2} → ⁶F_{11/2}, ⁶H_{9/2}, λ_{max} = 1300 нм) не пригодна для изучения ввиду сильного поглощения воды в ИК-области.

Спектры поглощения гетероядерных комплексов тербия и диспрозия с Dtpa состоят из интенсивной полосы в области 195—210 нм и двух малоинтенсивных полос с максимумами при 255 и 350 нм. Аналогичный спектр поглощения комплекса Tb(GeEdta)₂ характеризуется, кроме интенсивной полосы в коротковолновой области, также двумя полосами с максимумами 236 и 358 нм. Установленное сходство спектров возбуждения и спектров поглощения свидетельствует о внутримоле-

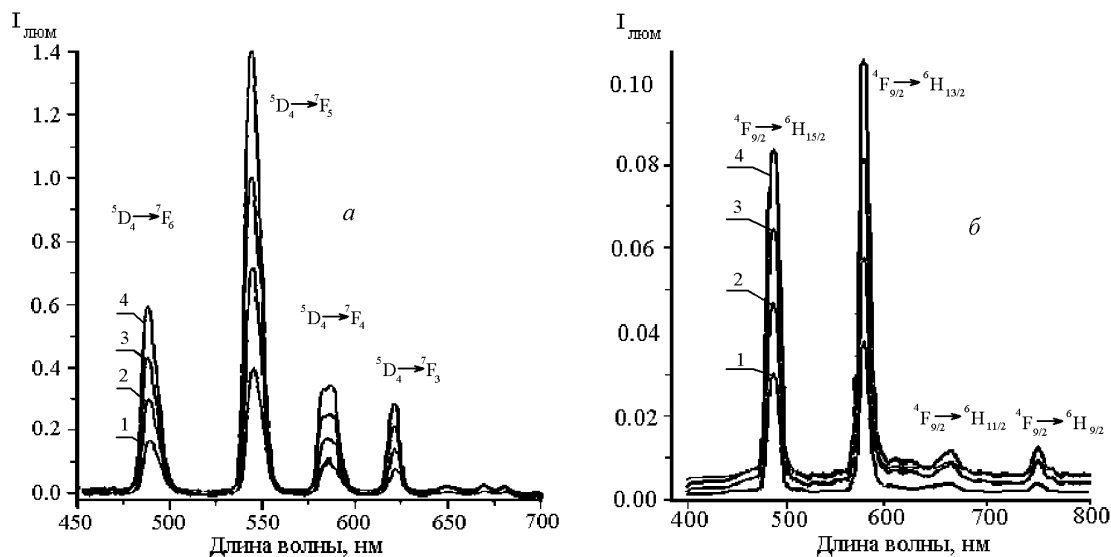


Рис. 2. Спектры люминесценции гомо- и гетероядерных комплексов тербия ($\lambda_B = 308$ нм) (а) и диспрозия ($\lambda_B = 378$ нм) (б): 1 — Ln(GeEdta)₂; 2 — LnEdta; 3 — LnDtpa; 4 — Ln(GeDtpa)₂.

кулярном механизме переноса энергии возбуждения через *T*-уровни лигандов (табл. 2) на резонансные уровни ионов Tb³⁺, Dy³⁺.

Спектры люминесценции комплексов Tb(GeEdta)₂ и Tb(GeDtpa)₂ (а), Dy(GeEdta)₂ и Dy(GeDtpa)₂ (б) при 298 К представлены на рис. 2. В спектрах люминесценции гомо- и гетероядерных комплексов тербия наблюдаются четыре полосы с $\lambda_{max} = 488$ нм (СЧП $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 545 нм ($^3D_4 \rightarrow ^7F_5$), 580 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) и 621 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$). Как видно из табл. 2, для гетероядерного комплекса Tb(GeDtpa)₂ характерно увеличение соотношения интенсивностей в 1.5 раза по сравнению с Tb(GeEdta)₂, а квантовый выход люминесценции комплекса Tb(GeDtpa)₂ в 3.5 раза больше, чем для Tb(GeEdta)₂. В гомоядерных комплексах не наблюдается такого резкого увеличения люминесцентных характеристик, соотношения интенсивностей полос в комплексе с Dtpa возрастает в 1.1 раза, а квантовый выход увеличивается в 1.5 раза. В спектрах люминесценции гетероядерных комплексов диспрозия помимо аналогичного возрастания величины соотношения интенсивностей полос наблюдается увеличение в 3 раза квантового выхода Dy(GeDtpa)₂ по сравнению с Dy(GeEdta)₂. В гомоядерных комплексах наблюдаются сходные тенденции.

Данные о кинетике затухания люминесценции лантанидов в гетероядерных комплексах в H₂O и в D₂O представлены в табл. 2. Во всех случаях

кинетика затухания носит экспоненциальный характер. Поскольку увеличение времени жизни (τ) в дейтерированном растворителе свидетельствует о вибронном механизме дезактивации возбужденного состояния иона лантанида с участием O–H-осцилляторов [17], оказалось возможным вычислить количество молекул воды (*q*) во внутренней координационной сфере иона лантанида. Найденное количество молекул воды для комплекса Tb(GeDtpa)₂ составляет *q*=0.9, а для комплекса Tb(GeEdta)₂ *q*=5.6. Таким образом, в гетероядерном этилендиаминтетраацетате происходит более существенная дезактивация возбужденного состояния иона лантанида на O–H-осцилляторах координированных молекул воды, по сравнению с Tb(GeDtpa)₂, что проявляется в низком сигнале люминесценции. Вследствие низкой интенсивности сигнала зарегистрировать кинетику затухания люминесценции комплексов диспрозия в воде не удалось.

Приведенные в табл. 2 значения триплетных уровней лигандов расположены выше излучательного уровня 5D_4 иона тербия (20400 см⁻¹), что делает возможным сенсбилизацию 4*f*-люминесценции в гетероядерных комплексах по внутримолекулярному механизму переноса энергии. Однако увеличение квантового выхода и других люминесцентных характеристик наблюдается только для разнометальных комплексов на основе Dtpa. Это связано как с меньшим, по сравнению с

остальными исследованными комплексами тербия, количеством молекул координированной воды и, как следствие, меньшей безызлучательной дезактивацией возбужденного состояния на O–H-осцилляторах, так и с меньшей вероятностью возникновения процессов обратного переноса энергии, которые, по данным авторов [14], становятся вероятными при значении триплетных уровней лиганда более 22300 см^{-1} . По данным авторов [18], процессы обратного переноса энергии происходят при значении энергетического зазора более 1850 см^{-1} . По-видимому, в гетероядерных комплексах обоих типов происходят процессы обратного переноса энергии, поскольку энергетический зазор для комплекса $\text{Tb}(\text{GeEdta})_2$ составляет 1200 см^{-1} , а для $\text{Tb}(\text{GeDtpa})_2$ — 1700 см^{-1} . Однако для комплекса $\text{Tb}(\text{GeEdta})_2$ эти процессы выражены в большей мере из-за меньшей величины энергетического зазора, а также за счет большего числа O–H-осцилляторов во внутренней координационной сфере.

Таким образом, исследованы спектrophотометрические и люминесцентные свойства гетероядерных лантанид-германиевых комплексов на основе Edta и Dtpa. Найдено, что силы осцилляторов СЧП, нефелоксетический эффект (а для комплексов празеодима и гадолиния и не СЧП), а также соотношение интенсивностей полос люминесценции и квантовые выходы в комплексах на основе Dtpa больше, чем в комплексах на основе Edta, что можно объяснить различным окружением иона лантанида в данных соединениях, а также меньшей вероятностью возникновения процессов обратного переноса энергии и безызлучательной дезактивации возбужденного состояния лантанида.

РЕЗЮМЕ. Отримано нові гетероядерні лантанід-германієві комплекси на основі етилендіамін-N,N,N',N'-тетраоцтової та діетилентриамін-N,N,N',N',N''-пентаоцтової кислот. Обговорено вплив ряду чинників на спектроскопічні властивості гетероядерних комплексів, зокрема будови координаційного вузла, кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері йона лантаниду. Встановлено, що найбільша інтенсивність 4f-люмінесценції реалізується у діетилентриамінпентаоцтових комплексах. Проведено порівняння спектrophотометричних та люмінесцентних характеристик гомоядерних і гетероядерних комплексів.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса
Одесский национальный университет
ім. И.И. Мечникова

SUMMARY. The new heteronuclear lanthanide-germanium complexes with ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic and diethylenetriamine-N,N,N',N',N''-pentaacetic acids have been obtained. Influence of numerous factors (in particular, structure of coordination sphere of lanthanide ion, number of inner sphere coordinated water molecules) have been discussed. It was established that the maximum intensity of 4f-absorbance and luminescence realized in diethylenetriaminepentaacetic complexes. The comparison of spectrophotometric and luminescent characteristics between homonuclear and heteronuclear complexes was made.

1. Sakamoto M., Manseki K., Okawa H. // *Coord. Chem. Rev.* -2001. -**219–221**. -P. 379–414.
2. Tanase S., Reedijk J. // *Ibid.* -2006. -**250**. -P. 2501–2510.
3. Stavila V., Gulea A., Popa N. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* -2004. -**7**. -P. 634–637.
4. Stavila V., Davidovich R., Gulea A. et al. // *Coord. Chem. Rev.* -2006. -**250**. -P. 2782–2810.
5. Сейфуллина И., Баталова Т., Колчинский Е. и др. // *Координац. химия.* -1990. -**6**. -С. 773–779.
6. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Илюхин А.Б. и др. // *Журн. неорган. химии.* -1998. -**43**. -С. 1628–1631.
7. Wang J., Gao G., Zhang Z. et al. // *J. Coord. Chem.* -2007. -**60**. -P. 2221–2241.
8. Wang J., Zh X. Liu, Wang X.F. et al. // *Журн. структур. химии.* -2008. -**49**. -С. 81–89.
9. Smola S., Rusakova N., Martsinko E. et al. // *Chem. J. Mold.* -2007. -**2**. -P. 83–87.
10. Rusakova N., Smola S., Martsinko E. et al. // *J. Fluorescence.* -2008. -**18**. -P. 247–251.
11. Smola S., Rusakova N., Martsinko E. et al. // *Proc. Xth Int. Conf. "Methods and Applications of Fluorescence: Spectroscopy, Imaging and Probes"*, Salzburg, Austria. -2007. -P 79.
12. Carnall W.T., Fieds P.R., Rajnak K. // *J. Chem. Phys.* -1968. -**49**. -P. 4412–4423.
13. Carnall W.T., Fieds P.R., Wyborne B.C. // *Ibid.* -1965. -**42**. -P. 3797–3806.
14. Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M. et al. // *J. Luminescence.* -1997. -**75**. -P. 149–169.
15. Melhuish W.H. // *J. Phys. Chem.* -1960. -**64**. -P. 762–764.
16. Sinha S.P. // *Spectrochim. Acta.* -1966. -**22**. -P. 57–62.
17. Kropp J.L., Windsor M.W. // *J. Chem. Phys.* -1965. -**42**. -P. 1599–1608.
18. Katagiri S., Tsukahara Y., Hasegawa Y. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* -2007. -**80**. -P. 1492–1503.

Поступила 25.09.2008