

УДК 535.37,535.379

## ВАРЬИРОВАНИЕ ГАЛОИДНОГО АНИОНА – ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНО-ЯРКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЕ

© 2020 г. Р. Г. Булгаков<sup>1, \*</sup>, С. М. Якупова<sup>2</sup>, Д. И. Галимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

\*E-mail: profbulgakov@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Обнаружена яркая, видимая на свету не вооруженным глазом хемилюминесценция (ХЛ) иона  $\text{Eu}^{2+*}$ , генерируемого при акцептировании энергии от триплетно-возбужденного изомаляного альдегида – продукта окисления диизобутилалюминийгидрида кислородом в ТГФ.

DOI: 10.31857/S0367676520050075

### ВВЕДЕНИЕ

Явление ХЛ широко применяется в аналитической химии при изучении процессов передачи энергии, выделяющейся в экзотермических реакциях, создании химических источников света, определении антиоксидантной активности медпрепаратов [1–3 и ссылки в них]. Электронно-возбужденные трехвалентные ионы лантанидов ( $\text{Ln}^{3+*}$ ) являются одними из традиционных эмиттеров ХЛ, и в этом качестве известны с 1971 г. [1]. Закономерности механизмов генерации ионов  $\text{Ln}^{3+*}$  хорошо изучены для самых разных типов ХЛ неорганических, органических и металлоорганических соединений [1, 2, 4, 5]. Однако способность двухвалентных ионов ( $\text{Ln}^{2+*}$ ) играть роль эмиттеров ХЛ обнаружена совсем недавно на примере ионов  $\text{Eu}^{2+*}$  [6, 7] и  $\text{Sm}^{2+*}$  [8] в системе  $(\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{THF}-\text{O}_2)-^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ , где  $\text{Bu} = \text{C}_4\text{H}_9$ . Но в этой системе из-за длительности ( $\geq 5$  мин) процессов дегидратации и восстановления ионов  $\text{Ln}^{3+}$  до  $\text{Ln}^{2+}$  не удается быстро достичь максимальной концентрации  $\text{Eu}^{2+}$ , что снижает яркость ХЛ.

В связи с изложенным выше и с целью увеличения яркости ХЛ иона  $\text{Eu}^{2+}$ , а также разработки эффективных способов регулирования цвета ХЛ в данной работе изучена возможность генерации цветорегулируемой ХЛ двухвалентного иона ев-

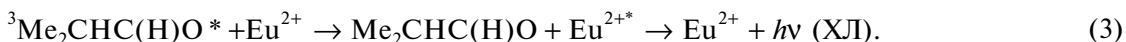
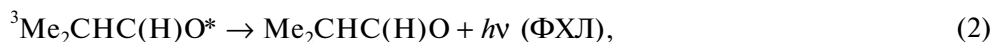
ропия в системе  $(\text{EuX}_2-\text{THF}-\text{O}_2)-^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ , отличающейся тем, что в качестве исходного берется соединение, содержащее “готовый” двухвалентный ион европия и разные виды анионов галоидов  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При введении  $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$  (0.8 ммоль) в раствор  $\text{EuX}_2$  (0.02 ммоль) в ТГФ (2 мл) возникает яркая ХЛ, наблюдаемая невооруженным глазом даже на свету в виде красивого свечения, цвет которого зависит от природы галоидного аниона, связанного с ионом  $\text{Eu}^{2+}$ : зеленая для  $\text{I}^-$ , голубая для  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ . ХЛ регистрируется даже при следовых количествах кислорода в растворе, но отсутствует при полном удалении кислорода. Спектры ХЛ представляют собой широкие полосы, характерные для иона  $\text{Eu}^{2+}$  (рис. 1). Положения максимумов спектров ХЛ зависят от природы галоидного аниона: 530, 468 и 470 нм для  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  соответственно. Длительность ХЛ ( $t$ ) также зависит от природы галоидного аниона для  $\text{Cl}^-$  или  $\text{Br}^-$   $t = 20$  мин, а для  $\text{I}^-$  ХЛ наблюдается невооруженным глазом несколько дней при умеренном доступе кислорода или 2–3 часа при барботировании  $\text{O}_2$  через ре-

акционный раствор. Такая высокая яркость и рекордная длительность ХЛ делает ее перспективной для создания новых химических источников зеленого света. Измеренные нами квантовые выходы ХЛ (в %) уменьшаются в ряду анионов:  $0.48 (\Gamma^-) > 0.027 (\text{Cl}^-) > 0.015 (\text{Br}^-)$ . Широкие полосы спектров ХЛ и времена жизни (сотни наносекунд) эмиттеров ФЛ реакционного раствора характерны для  $5d^1$ -люминесценции иона  $\text{Eu}^{2+*}$ . Спектры ХЛ относительно спектра ФЛ исходных комплексов  $\text{EuX}_2 \cdot (\text{THF})_2$  сдвинуты в красную область, что связано с образованием объемного комплекса  $\text{EuX}_2 \cdot (\text{THF})_2 - {}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ , в котором имеется связь  $\text{Eu}^{2+} - {}^i\text{Bu}(\text{H}) - \text{Al}$ . Это уменьшает вероятность безызлучательной дезактивации ионов  $\text{Eu}^{2+*}$  благодаря жесткой структуре этого комплекса. В результате имеет место пятикратное усиление интенсивности ФЛ иона  $\text{Eu}^{2+}$  и увеличение величины  $\tau$  ( $\text{Eu}^{2+*}$ ) от 243 до 280 нс при введении  ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$  в раствор  $\text{EuCl}_2$  в ТГФ. Батохромный сдвиг цвета ХЛ в ряду анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\Gamma^-$ , связанных с ионом  $\text{Eu}^{2+}$ , мы связываем с известным [10, 11] нефелоксетическим эффектом, обусловленным увеличением поляризуемости анионов в этом ряду.

Согласно результатам, полученным в данной работе, а также в наших предыдущих исследованиях [5–7], механизм ХЛ может быть представлен в виде упрощенной схемы (1)–(3), в которой



### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана новая ХЛ-система на основе дигалоидов двухвалентного европия и диизобутилалюминийгидрида  $(\text{EuX}_2 - \text{THF} - \text{O}_2) - {}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ , перспективная для создания новых химических источников света и сенсоров определения ультранизких концентраций кислорода, отличающаяся высокой яркостью и легкостью регулирования цвета ХЛ от голубого до зеленого путем варьирования природы галоидного аниона.

Исследование проведено в соответствии с бюджетными темами ИФМК УФИЦ РАН, ИНК УФИЦ РАН при поддержке РФФИ (проект № 18-33-00201-мол\_а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gundermann K.D., McCapra F.* Chemiluminescence in organic chemistry. Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 1987. 217 p.

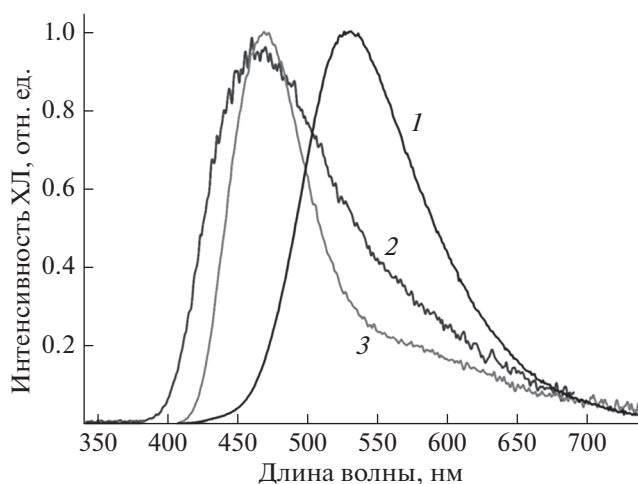


Рис. 1. Спектры ХЛ, возникающей в системе  $(\text{EuX}_2 - \text{THF} - \text{O}_2) - {}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$  (298 К), где X = I (1), Cl (2) и Br (3).

$\text{Eu}^{2+}$  обозначает ион двухвалентного европия в составе четырехцентрового комплекса с  ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ , а R =  ${}^i\text{Bu}$ . Эмиттер ХЛ ион  $\text{Eu}^{2+*}$  образуется за счет передачи энергии от первичного эмиттера – триплетно-возбужденного альдегида, генерирующегося в свободно-радикальной реакции окисления  ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$  кислородом, а именно на стадии диспропорционирования пероксильных радикалов  $\text{ROO}^*$ .

2. *Trofimov A.V., Vasil'ev R.F., Mielke K. et al.* // J. Photochem. Photobiol. 1995. V. 62. P. 35.  
 3. *Roda A., Mirasoli M., Michelini E. et al.* // Biosens. Bioelectron. 2016. V. 76. P. 164.  
 4. *Elbanowski M., Makowska B., Staninski K., Kaczmarek M.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2000. V. 130. P. 75.  
 5. *Bulgakov R.G., Galimov D.I.* Chemiluminescence of lanthanide ions. In book: A comprehensive guide to chemiluminescence. N.Y.: Nova Sci. Publ., 2019. P. 97.  
 6. *Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I.* // J. Lumin. 2013. V. 136. P. 95.  
 7. *Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 52132.  
 8. *Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2015. V. 300. P. 1.  
 9. *Galimov D.I., Bulgakov R.G.* // Lumin. J. Biol. Chem. Lumin. 2019. V. 34. P. 127.  
 10. *Albin M., Horrock Jr. W.D.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 895.  
 11. *Sinha S.P., Schmidtke H.H.* // Mol. Phys. 1965. V. 10. P. 7.