

УДК 544.431.2,535.379,544.51,004.942

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СИСТЕМЕ ЭНДОПЕРОКСИД 1,4-ДИМЕТИЛНАФТАЛИНА/Eu(fod)₃

© 2020 г. М. Ю. Овчинников¹, *, Ф. Э. Сафаров¹, С. Л. Хурсан¹

¹Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального
исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

*E-mail: myuovchinnikov@gmail.com

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Изучена кинетика люминесценции β-дикетонатного комплекса европия(III) [Eu(fod)₃] в присутствии O₂(¹Δ_g), генерируемого *in situ* при термическом разложении эндопероксида 1,4-диметилнафталена. Согласно предложенной схеме свечение Eu(III) (λ_{макс} = 615 нм) определяется ступенчатым окислением лигандов комплекса, приводящим к электронно-возбужденному гептафтор-2-оксопентанолу и последующему переносу энергии на центральный катион.

DOI: 10.31857/S0367676520050269

ВВЕДЕНИЕ

Соединения β-дикетонатных комплексов Eu(III) благодаря ярким люминесцентным свойствам и растворимости в широком спектре органических сред интересны для фундаментальных исследований и практического использования, выступая в качестве люминесцентных меток в биологии и медицине, а также основных компонентов в светодиодах и дозиметрах УФ-излучения [1]. Основу механизма люминесценции хелатных комплексов лантаноидов [2, 3] составляет сенсбилизация и последующая передача лигандами на центральный ион энергии, подведенной к системе физическим [4] или химическим способом. Одним из примеров химического способа инициирования люминесценции является [5] взаимодействие комплекса Eu(fod)₃[fod = OCC(CH₃)₃CHCO₃F₇] с O₂(¹Δ_g), генерируемым *in situ* в реакции термического распада эндопероксида 1,4-диметилнафталена (ЭП-ДМН) [6]: энергия, необходимая для перехода Eu(III) в электронно-возбужденное состояние, выделяется вследствие окисления лиганда. Цель настоящей работы – детализация окислительного механизма возбуждения Eu(fod)₃ с помощью формально-кинетического и квантово-химического описания процесса, моделирования кинетики хемилюминесценции (ХЛ) и установления взаимодействия, способного обеспечить эффективное заселение электронно-возбужденных уровней Eu(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ЭП-ДМН проводили по методике [6]. Хлороформ-*d* [CASNo. 865-49-6] дополнительно очищали перегонкой. Eu(fod)₃ [CAS No. 17631-68-4] использовали без дополнительной очистки. Интегрирование систем однородных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) осуществляли в приближении метода Розенброка 4-го порядка точности [7]. Кинетические константы скорости отдельных стадий процесса и аппаратный множитель γ формировали пространством переменных *V*. Значения переменных, адекватно описывающих наблюдаемые экспериментально закономерности, были локализованы минимизацией функционала σ_{СОО}:

$$\sigma_{\text{СОО}}(V) = \frac{\sum_{i=1}^N \left| 1 - \frac{S_{i,\text{теор}}}{S_{i,\text{эксп}}} \right|}{N},$$

$$S(\tau) = \int_0^{\tau} I(\tau) d\tau = \gamma \int_0^{\tau} w_{\text{лим}}(\tau) d\tau,$$

где СОО – среднее относительное отклонение, *S*_{*i*,эксп} и *S*_{*i*,теор} (отн. ед.) – экспериментальная и расчетная светосуммы за время процесса τ, величина *I* (отн. ед. · с⁻¹) пропорциональна лимитирующей скорости реакции (*w*_{лим}) химического/фотохимического превращения, *N* – количество экспериментальных точек. Минимизацию функционала осуществляли с использованием алгоритма Нелдера–Мида [8]. Квантово-химиче-

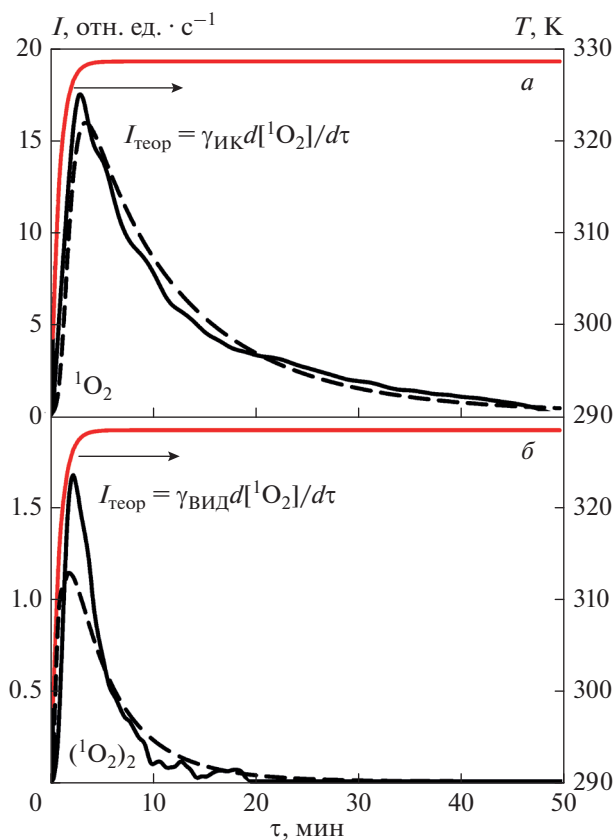


Рис. 1. Зависимость интенсивности $I_{ХЛ}$ $O_2(^1\Delta_g)$ (а) и $(O_2(^1\Delta_g))_2$ (б) от времени τ в реакции термического разложения ЭП-ДМН. Растворитель – $CDCl_3$, $[ЭП-ДМН]_0 = 0.03$ М. Красная сплошная линия – температура, черная сплошная линия – экспериментальная зависимость, черная штриховая линия – результат математического моделирования в рамках системы химических уравнений (1), (2).

ские расчеты проводили в программе Gaussian 09 Rev.C01 [9] методом теории функционала плотности B97-2/6-311 + G(d, p) [10–12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термический распад ЭП-ДМН сопровождается образованием $O_2(^1\Delta_g)$ и его димоля $(O_2(^1\Delta_g))_2$, способных люминесцировать в инфракрасной ($\lambda_{\max} = 1268$ нм, рис. 1а) и видимой (рис. 1б) областях спектра соответственно. При разложении ЭП-ДМН в присутствии $Eu(fod)_3$ наблюдается яркое свечение в видимой области ($\lambda_{\max} = 615$ нм, рис. 2). При этом фосфоресценция $O_2(^1\Delta_g)$ практически полностью исчезает. Необходимым условием для достоверного описания кинетики ХЛ комплекса $Eu(fod)_3$ при взаимодействии с окислителем $[O_2(^1\Delta_g)]$ является удачный выбор модели его генерации *in situ*. Нам удалось воспроизвести

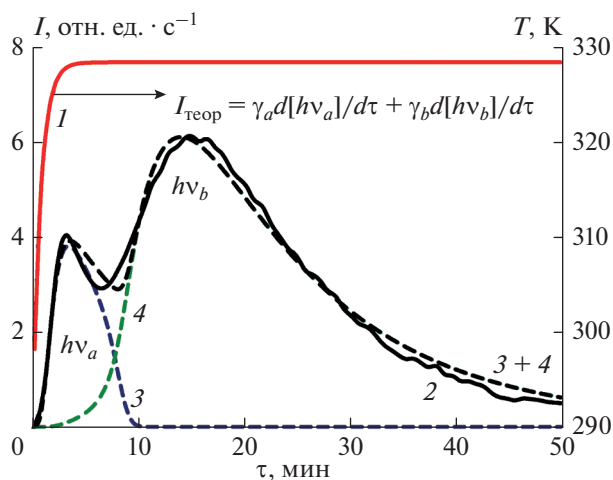
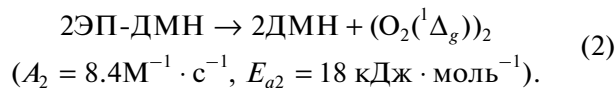
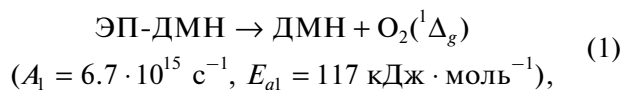


Рис. 2. Зависимость интенсивности $I_{ХЛ}$ комплекса $Eu(fod)_3$ ($Eu^{3+}/^5D_0 \rightarrow ^7F_2/\lambda_{\max} = 615$ нм) от времени τ в присутствии $O_2(^1\Delta_g)$, генерируемого *in situ* при термическом разложении ЭП-ДМН. Растворитель – $CDCl_3$, $[ЭП-ДМН]_0 = 0.03$ М, $[Eu(fod)_3]_0 = 0.01$ М. Красная сплошная линия (1) – температура, черная сплошная линия (2) – экспериментальная зависимость, синяя (3) и зеленая (4) штриховые линии – люминесценция $Eu(III)$ вследствие трансформации комплекса по первой и второй ступеням соответственно, черная штриховая линия (3 + 4) – результат математического моделирования в рамках системы химических уравнений (1)–(4).

совместную кинетику ХЛ $O_2(^1\Delta_g)$ и $(O_2(^1\Delta_g))_2$ в рамках двухстадийной параллельной схемы термического распада ЭП-ДМН с использованием приведенных ниже активационных параметров (рис. 2):



Оптимизированные активационные параметры реакции (1) разумно согласуются с литературными данными [5]. Очевидно, что реакция (2) является эффективной, а механизм образования $(O_2(^1\Delta_g))_2$ в данной системе заслуживает отдельного исследования. С учетом недостаточности знаний о механизме образования $(O_2(^1\Delta_g))_2$ в расчетную схему введен эмпирический множитель γ , неявно учитывающий возможные процессы его тушения.

Для описания ХЛ при распаде ЭП-ДМН в присутствии $Eu(fod)_3$ использовали представления [5] об окислении лиганда $O_2(^1\Delta_g)$ и о последующем переносе энергии на $Eu(III)$, а также два модельных предположения. Во-первых, “дву-

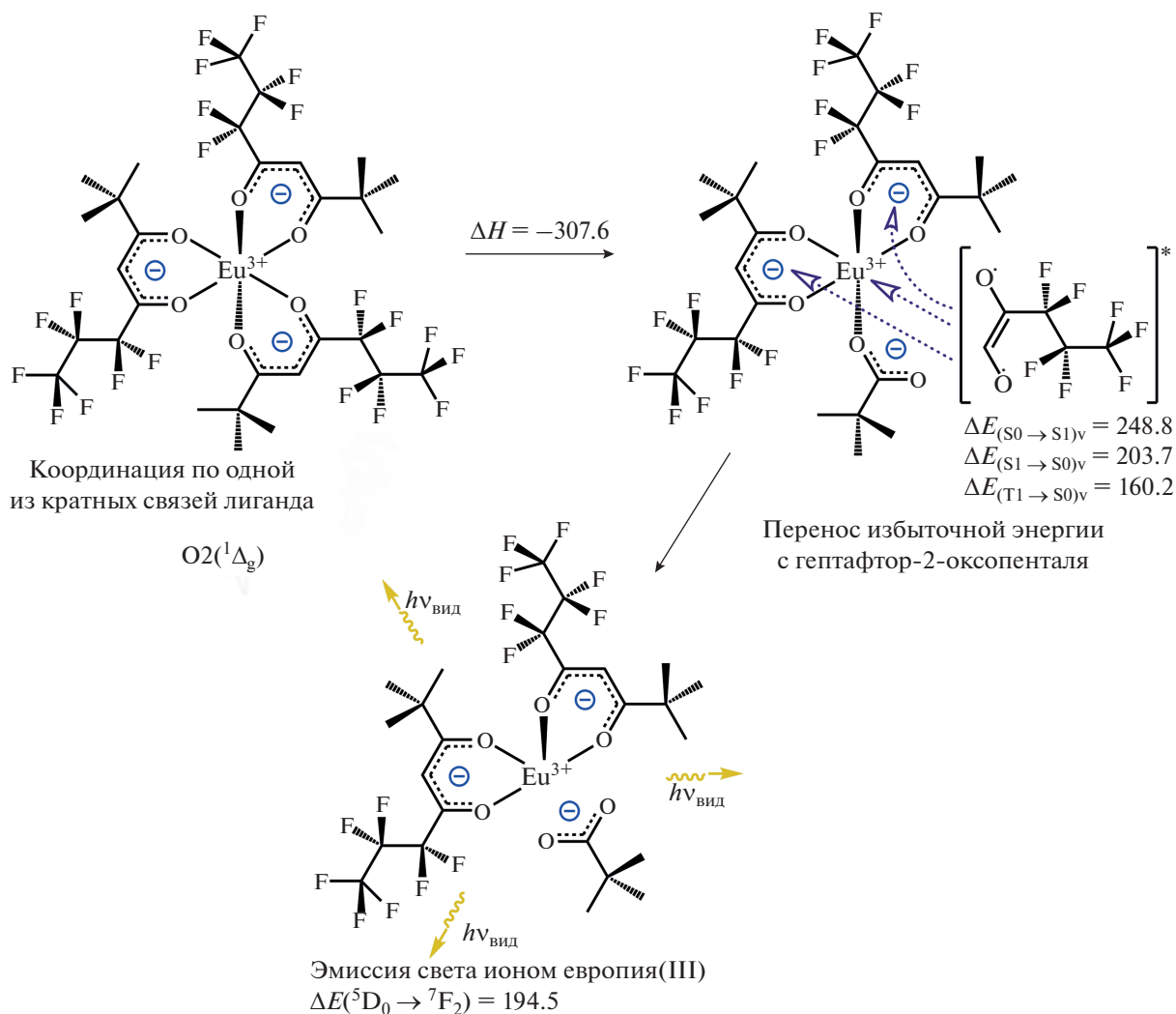
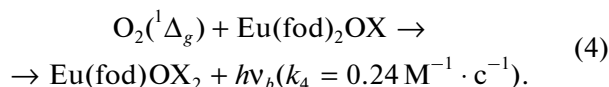
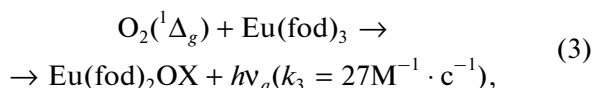


Рис. 3. Первая стадия предлагаемого механизма ступенчатого окисления $Eu(fod)_3$. Энергия приведена в $kJ \cdot mol^{-1}$.

горбый” характер изменения ХЛ во времени обусловлен ступенчатым окислением комплекса. Во-вторых, эмиссия света в видимом спектральном диапазоне (615 нм) для интактного и частично окисленного комплекса происходит с различными квантовыми выходами. Этим предположениям соответствует система химических уравнений (1)–(4):



При фиксированных значениях активационных параметров реакций (1), (2), полученных при свечении $O_2(^1\Delta_g)/(O_2(^1\Delta_g))_2$ в отсутствие $Eu(fod)_3$, мы описали кинетику ХЛ $Eu(fod)_3$ в присутствии ЭП-ДМН с $\sigma_{COO} < 0.03$ (рис. 2). При этом отноше-

ние констант скорости и аппаратных множителей составило $k_3/k_4 \approx 100$ и $\gamma_b/\gamma_a \approx 6.6$ соответственно, что указывает на более высокий квантовый выход и более низкую константу скорости реакции (2). Для интерпретации результатов кинетического моделирования проведены расчеты электронной структуры лиганда и продуктов его взаимодействия с $O_2(^1\Delta_g)$ по одной из кратных связей, как представлено на рис. 3. В приближении гибридного функционала и базисного набора 3ζ -качества установлено, что тепловой эффект реакции окисления лиганда составляет $-307.6 kJ \cdot mol^{-1}$, что достаточно для возбуждения центрального иона (5D_1 , $225 kJ \cdot mol^{-1}$). Более высокая эффективность излучения для второй стадии может быть вызвана как изменением симметрии комплекса при его окислении [13], так и уменьшением вероятности переноса энергии с электронно-возбужденного продукта взаимодействия лиганда

с $O_2(^1\Delta_g)$ на соседние лиганды. Для прояснения представленного явления необходимо провести дополнительные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена формально-кинетическая схема для описания закономерностей ХЛ при взаимодействии ЭП-ДМН с $Eu(fod)_3$, протекающем с промежуточной генерацией $O_2(^1\Delta_g)$. Установлено, что качественное ($\sigma_{COO} < 0.03$) описание массива кинетических данных достигается в рамках схемы двухступенчатого окисления β -дикетонатного комплекса. В приближении гибридного функционала показано, что теплового эффекта ($\Delta H = -307.6$ кДж · моль⁻¹) реакции окисления лиганда $O_2(^1\Delta_g)$, приводящей к образованию пивалат-иона и гептафтор-2-оксопентанала, достаточно для эффективного заселения электронно-возбужденных уровней $Eu(III)$.

Эксперимент проведен на оборудовании центра коллективного пользования “Химия” Уфимского Института химии УФИЦ РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме НИР УФИХ УФИЦ РАН АААА-А17-117011910028-7 (серийный номер 0246-2018-0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V.* // Chem. Sci. 2013. V. 4. № 5. P. 1939.
2. *de Sá G.F., Malta O.L., de Mello Donegá C. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 196. № 1. P. 165.
3. *Weissman S.I.* // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 214.
4. *Баграшвили В.Н., Герасимова В.И., Гордиенко В.М. и др.* // Квант. электрон. 2008. Т. 38. № 8. С. 783; *Bagratashvili. V.N., Gerasimova V.I., Gordienko V.M. et al.* // Quant. Electron. 2008. V. 38. № 8. P. 783.
5. *Kazakov D.V., Safarov F.E.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2014. V. 13. № 12. P. 1646.
6. *Turro N.J., Chow M.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 24. P. 7218.
7. *Rosenbrock H.H.* // Comp. J. 1963. V. 5. № 4. P. 329.
8. *Nelder J.A., Mead R.* // Comp. J. 1965. V. 7. № 4. P. 308.
9. <https://gaussian.com/>.
10. *Wilson P.J., Bradley T.J., Tozer D.J.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 20. P. 9233.
11. *Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R. et al.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 1. P. 650.
12. *Montgomery J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W. et al.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 6. P. 2822.
13. *Binnemans K.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 295. P. 1.