

УДК 535.378,535.379,544.576

СТИМУЛИРОВАННАЯ ЭЛЕКТРОНОМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ПРИ СОНОЛИЗЕ РАСТВОРОВ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ И $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$

© 2020 г. Г. Л. Шарипов¹, *, А. М. Абдрахманов¹, Б. М. Гареев¹, Л. Р. Якшембетова¹

¹Институт нефтехимии и катализа — обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального
исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

*E-mail: ink@anrb.ru

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Выявлена стимулирующая роль гидратированного электрона в сонохемилюминесценции при одно- и многопузырьковом сонолизе водных растворов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$. Рассмотрены возможные хемилюминесцентные реакции между продуктами сонолиза воды и ионами рутения, сделан вывод о неизвестной ранее прямой генерации e_{aq} при однопузырьковом сонолизе воды.

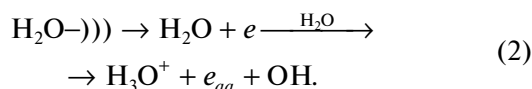
DOI: 10.31857/S0367676520050348

ВВЕДЕНИЕ

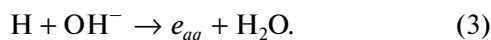
Сонолиз ведет к разложению H_2O в кавитационных пузырьках [1]:



Радикалы, поступающие из пузырьков в раствор, инициируют редокс реакции растворенных соединений металлов, органических веществ, металлокомплексных соединений [1]. В их числе, например, яркая сонохемилюминесценция (СХЛ) в растворах люминола [2] и комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ [3]. При радиолитическом разложении воды кроме H и OH образуется также гидратированный электрон [4]:



Однако среди продуктов сонолиза воды e_{aq} не обнаружен [5]. Считается, что он возникает только в щелочной среде как вторичный продукт [6]:



Участие e_{aq} существенно влияет на сонохимические процессы. Так, в щелочной среде интенсивность многопузырьковой СХЛ (МПСХЛ) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ в 5 раз выше, чем в нейтральной, благодаря стимулированию электроном генерации возбужденных продуктов [7]. Важно отметить, что сведения об отсутствии прямой генерации e_{aq} при сонолизе воды и его участии в сонохимических реакциях только в щелочных растворах ос-

нованы на изучении многопузырькового сонолиза. Факты, указывающие на возможную роль e_{aq} в сонолизе воды, обнаружены недавно при изучении однопузырьковой СХЛ (ОПСХЛ) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ [8]. Так, ацетон и NO_3^- , акцепторы e_{aq} , тушат ОПСХЛ в нейтральной среде, хотя такое тушение отсутствует при МПСХЛ. Это указывает на прямую генерацию e_{aq} при однопузырьковом сонолизе в процессе (2). Настоящее сообщение посвящено дальнейшему выявлению механизмов стимуляции гидратированным электроном ОПСХЛ и МПСХЛ при сонолизе водных растворов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали реактивы “ос. ч.”. Комплекс рутения(III) синтезировали из комплекса рутения(II) ($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) по методике [9, 10]. Установки для регистрации МПСХЛ и ОПСХЛ растворов описаны ранее в работах [3, 8]. Интенсивность ОПСХЛ и МПСХЛ в максимуме полосы $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 613 нм регистрировали на спектрофлуориметре Aminco-Bowmen.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хемилюминесцентная (ХЛ) реакция восстановления $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ гидратированным электроном (4) исследована методом импульсного радио-

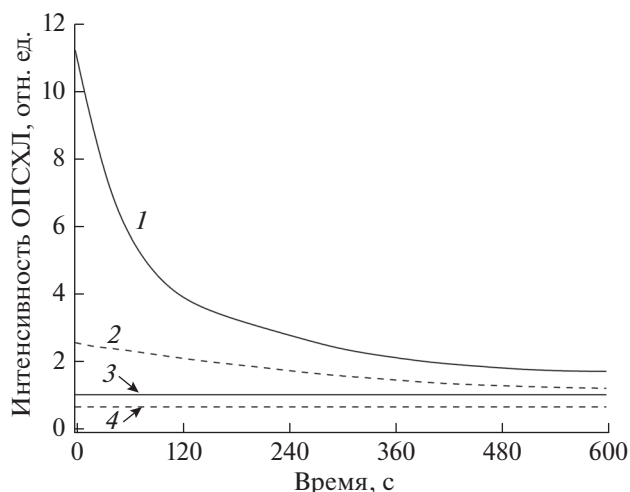
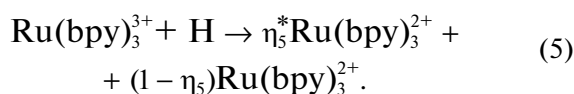
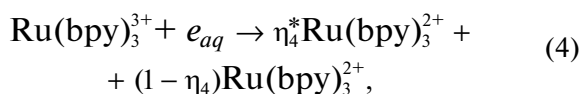


Рис. 1. Зависимость интенсивности ОПСХЛ в растворе $3 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ при 613 нм (относительно интенсивности континуума ОПСЛ воды на данной длине волны) при $[\text{H}_2\text{SO}_4]$: 0.005 моль \cdot л $^{-1}$ (1) и 0.5 моль \cdot л $^{-1}$ (2). Интенсивность ОПСХЛ в растворе $3 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ при $[\text{H}_2\text{SO}_4]$: 0.005 моль \cdot л $^{-1}$ (3) и 0.5 моль \cdot л $^{-1}$ (4). Акустическая мощность $P_a = 1.31$ бар.

лиза [9, 10], выход возбуждения в этой реакции $\eta_4 = 0.4$ на каждый акт восстановления. Реакция восстановления (5) также хемилюминесцентная, однако $\eta_5 \leq 0.01\eta_4$ [10].



Различаются и константы скорости этих реакций: $k_4 = 6 \cdot 10^{10}$ л \cdot моль $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$ [9], $k_5 = 4.5 \cdot 10^9$ л \cdot моль $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$ [10]. Поэтому очевидно, что закономерности ОПСХЛ и МПСХЛ в растворах $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, обусловленные восстановлением этого иона, могут различаться, если при однопузырьковом сонолизе в нейтральных растворах образуется e_{aq} . Такие различия нами действительно обнаружены. На рис. 1 приведены зависимости интенсивности ОПСХЛ в максимуме полосы люминесценции $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ от времени сонолиза при начальной концентрации $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ $3 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$ и разных концентрациях H_2SO_4 в растворе (кривые 1 и 2). Прямые 3 и 4, к которым стремятся кривые 1 и 2, это постоянные интенсивности СХЛ для раствора $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ $3 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$. Они обусловлены нали-

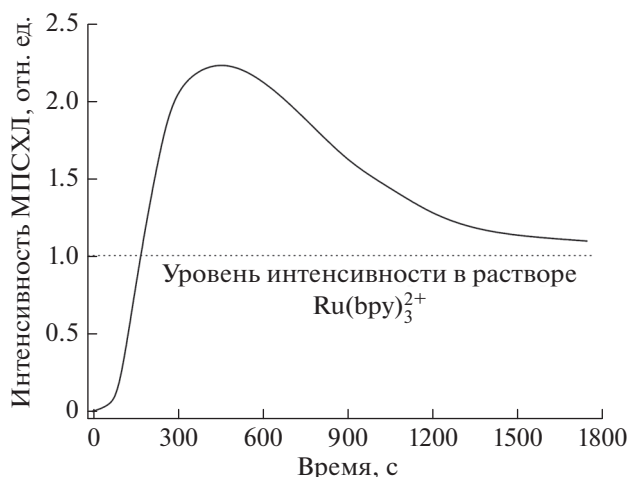
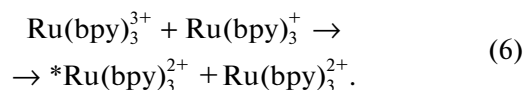


Рис. 2. Кинетика интенсивности многопузырьковой СХЛ раствора Ru^{3+} при 613 нм. $P_{y3} = 10$ Вт.

чием незначительных квазистационарных концентраций интермедиатов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, образующихся из $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ в реакциях с Н и ОН и расходуемых в реакции (6) [3]:



Концентрации интермедиатов на много порядков меньше, чем практически неизменная при сонолизе концентрация исходного $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ [3, 7]. Меньший уровень прямой 4 по сравнению с уровнем прямой 3 вызван лучшим акцептированием e_{aq} по реакции (7) в более кислых растворах ($k_4 = 2.3 \cdot 10^{10}$ л \cdot моль $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$):



Из рис. 1 видно, что начальная интенсивность ОПСХЛ и скорость ее снижения растут с уменьшением концентрации кислоты, что соответствует увеличению доли e_{aq} , участвующего в реакции (4) и снижению этой доли в конкурентной реакции (7). Тушащее действие H^+ на ОПСХЛ подтверждает генерацию e_{aq} при однопузырьковом сонолизе воды. Данное тушение аналогично действию на ОПСХЛ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ других акцепторов e_{aq} : ацетона и NO_3^- . Как и в данных случаях, МПСХЛ ионом H^+ не тушится. В отличие от ОПСХЛ, совершенно иначе меняется со временем интенсивность МПСХЛ растворов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ (рис. 2). В начальный момент МПСХЛ рутения отсутствует, потом она нарастает, проходит через максимум и снижается до постоянного уровня. Несмотря на значительные различия в кинетике ОПСХЛ и МПСХЛ,

в обоих случаях имеет место восстановление $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ до $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, что подтверждает спектрофотометрический контроль ($\lambda = 452$ нм) концентрации рутения(II) в растворе. Полученные данные можно объяснить следующим образом. Убывающая после начала сонолиза интенсивность ОПСХЛ обусловлена тем, что ХЛ на начальном этапе возникает в реакции (4). Эта реакция подавляется в присутствии H^+ реакцией (7) [11]. По мере появления в растворе по реакции (4) иона $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ идет также параллельная реакция восстановления его в реакции с e_{aq} [12]. Образующийся при этом $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ вступает в ХЛ-реакцию диспропорционирования (6). На глубокой стадии сонолиза после полной конверсии $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+} \rightarrow \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ реакция (6) остается единственной реакцией СХЛ. При многопузырьковом сонолизе e_{aq} не образуется. Поэтому наличие в растворе H^+ , акцептора e_{aq} , не влияет на СХЛ. Восстановление $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ идет по реакции (5), хоть и с меньшей скоростью, чем при взаимодействии с e_{aq} . Однако из-за меньшего выхода возбуждения в данной реакции возможная в ней ХЛ остается ниже порога регистрации, и в самом начале сонолиза СХЛ отсутствует. Затем СХЛ возникает в реакции (6) после появления интермедиата $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ вследствие сонолиза $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ [7]. Интенсивность СХЛ растет при накоплении $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ и, соответственно, возникающего из него $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$, проходит через максимум и уменьшается в результате исчерпания исходного $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ до уровня, соответствующего уровню стационарной СХЛ в растворе $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$.

Таким образом, e_{aq} – первичный продукт однопустырькового сонолиза воды, он стимулирует образование $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ в растворах $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$. Генерации e_{aq} , вероятно, способствует высокая степень ионизации низкотемпературной плазмы в одиночном пузырьке и инъекция в раствор ее электронного компонента с последующей гидратацией “сухих” электронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ashokkumar M.* Theoretical and experimental sonochemistry involving inorganic systems. Springer: Science – Business Media, 2011. 404 p.
2. *McMurray H.N., Wilson B.P.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 3955.
3. *Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Yakshembetova L.R.* // Ultrason. Sonochem. 2018. V. 42. P. 526.
4. *Лукаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкости. М.: Наука, 1986. 440 с.
5. *Mišik V., Riesz P.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 1441.
6. *Dharmarathne L., Ashokkumar M., Grieser F.* // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 2409.
7. *Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Yakshembetova L.R.* // Ultrason. Sonochem. 2019. V. 53. P. 55.
8. *Gareev B.M., Yakshembetova L.R., Abdrakhmanov A.M. et al.* // J. Lumin. 2019. V. 208. P. 99.
9. *Martin J., Hart E., Adamson A. et al.* // JACS. 1972. V. 94. P. 9238.
10. *Jonah C.D., Matheson M.S., Meisel D.* // JACS. 1978. V. 100. P. 1449.
11. *Лукаев А.К., Кабакчи С.А.* Реакционная способность первичных продуктов радиолиты воды. М.: Энергоиздат, 1982. 201 с.
12. *Meisel D., Matheson M.S., Mulac W.A. et al.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1449.