

УДК 539.1.04+544.54

DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-4-16-23

## РАДИОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ИНДУЦИРОВАННАЯ РЕНТГЕНОВСКИМ ОБЛУЧЕНИЕМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ БИПИРИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ru(II) И Ru(III)

© Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов

Изучена радиохемилюминесценция, регистрируемая с постоянной интенсивностью при рентгеновском облучении с мощностью дозы  $2.5 \cdot 10^{-3}$  рад·с<sup>-1</sup> и менее в водных растворах Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> или Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> с концентрацией  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>. Установлено, что эта люминесценция вызвана реакциями комплексов металла с первичными продуктами радиолиза воды: e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, H, OH. Эти реакции ведут к образованию общего эмиттера \*Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>. В растворах Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> эмиттер возникает при прямом восстановлении комплекса гидратированным электроном. В растворах Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> в реакциях его с OH и e<sub>aq</sub><sup>-</sup> вначале возникают следовые количества интермедиатов Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> и Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>+</sup>. Эмиттер здесь возникает не только при восстановлении Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> гидратированным электроном, но и в реакции диспропорционирования интермедиатов, а также, возможно, при окислении Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>+</sup> радикалом OH. Радиохемилюминесценция тушится акцепторами e<sub>aq</sub><sup>-</sup> (H<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) и доступна для наблюдения при их концентрации не более 0.1–0.5 моль·л<sup>-1</sup>. Измерения интенсивности радиохемилюминесценции Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> позволяют определить скорости генерации e<sub>aq</sub><sup>-</sup> в растворе  $10^8$ – $10^{10}$  электронов·с<sup>-1</sup> при мощности дозы облучения  $2.5 \cdot 10^{-3}$  рад·с<sup>-1</sup> и менее.

Ключевые слова: радиолюминесценция, трис-бипиридилный комплекс Ru(II), трис-бипиридилный комплекс Ru(III), гидратированный электрон.

**Введение.** Радиолюминесценция (РЛ) в растворах люминофоров, т.е. веществ, преобразующих поглощенную энергию в световое излучение, интенсивно исследовалась во второй половине XX века. Основное внимание уделяли выяснению физических механизмов РЛ, а именно, процессов преобразования энергии заряженных частиц в свет при прямом столкновительном возбуждении этими частицами молекул органических растворителей, особенно ароматических (бензол, толуол, ксилолы), и передачи энергии возбуждения от них на молекулы полиароматических люминофоров (партерфенил и др.). Эти процессы имели наибольшее значение для разработки жидких сцинтилляторов, с помощью которых регистрируют ионизирующие излучения [1, 2]. Однако некоторая часть работ была посвящена исследованию РЛ других органических люминофоров (красителей, люминола), а также ионных люминофоров (соединений лантанидов, урана, рутения), возникающей по химическому механизму,

а именно, радиохемилюминесценции (РХЛ) в реакциях радикальных продуктов радиолиза (H, OH, e<sub>aq</sub><sup>-</sup>) с этими люминофорами в водных растворах [3–8]. Изучение подобной РХЛ, кроме выяснения роли и реакционной способности радикалов, молекул и ионов металлов в важных для радиационной химии реакциях, имеет также перспективы разработки люминесцентно-аналитических и дозиметрических систем [8]. В продолжение этих исследований настоящее сообщение посвящено изучению механизмов радиохемилюминесценции при рентгеновском облучении водных растворов комплексов Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> и Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> на основе аналогий с механизмами обнаруженной сохемилюминесценции (СХЛ) в растворах Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> [9, 10].

**Экспериментальная часть.** Растворы комплекса Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> (для краткости рутения(II), Ru(II)) приготовлены с использованием дважды дистиллированной воды и коммерческого трис(2,2'-бипиридил)дихлоррутения(II)

ШАРИПОВ Глюс Лябибович – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

e-mail: glus@anrb.ru

АБДРАХМАНОВ Айрат Маратович – к.ф.-м.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

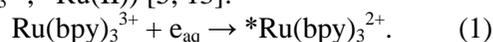
e-mail: abdrakhmanov@rambler.ru

гексагидрата (Sigma-Aldrich). Комплекс Ru(III) был синтезирован из комплекса Ru(II) по известной методике [11]. Концентрация комплекса рутения(II) в растворе в ходе синтеза Ru(III), при радиационном воздействии и действии на раствор добавок контролировалось спектрофотометрически по максимуму поглощения комплекса на длине волны 452 нм ( $\epsilon = 14600 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [12]).

Радиохемиллюминесценция (общие спектры и интенсивность в максимуме 613 нм полосы иона  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) растворов регистрировалась спектрофлуориметром Aminco Bowman (фотоумножитель Hamamatsu R3896,  $\Delta\lambda = 15 \text{ нм}$ ). Вспомогательные измерения спектров поглощения растворов проводились спектрофотометром Perkin Elmer Lambda 750 UV/VIS, а измерения спектров и интенсивности фотоллюминесценции (ФЛ) проводились спектрофлуориметром Fluorolog-3 (PMT Hamamatsu R928,  $\Delta\lambda = 1 \text{ нм}$ ). Возбуждение РХЛ осуществлялось при помощи микрофокусной рентгеновской трубки БСМ-1 с медным зеркалом анода в стеклянных ячейках с боковой регистрацией и облучением раствора коллимированным рентгеновским пучком. Мощность поглощенной дозы рентгеновского излучения определялась при помощи измерения интенсивности свечения (фотон  $\cdot \text{с}^{-1}$ ) эталонного раствора  $5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  эмиттера РЛ пара-терфенила в толуоле с известным значением радиационно-химического выхода флуоресцентных возбужденных состояний этого эмиттера  $G = 1.1$  на 100 эВ [2, 6]. При напряжении 45 кВ на трубке она составила  $(3.3 \pm 0.3) \cdot 10^{11} \text{ эВ} \cdot \text{с}^{-1}$  на объем 2 мл, т.е.  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$ . Тонкая алюминиевая фольга (0.05 мм) на конце коллиматора, подведенного непосредственно к поверхности раствора, отсекала радиоллюминесценцию столба атмосферы над раствором в трубке коллиматора, которая могла бы возбудить ФЛ рутения(II) в растворе. Во всех экспериментах объем облучаемой рентгеновскими лучами жидкости составлял 2 мл. Растворы насыщали аргоном 20 мин до радиоллиза и непосредственно во время радиоллиза со скоростью потока газа  $10 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Спектр радиоллюминесценции раствора рутения(II) на воздухе получен без предварительного насыщения какими-либо газами. В ходе экспериментов внутри камеры для облучения поддерживалась комнатная температура. Измерения абсолютной интенсивности свечений в единицах фотон  $\cdot \text{с}^{-1}$  проводились методом сравнения со

свечением стандартного радиоллюминесцентного источника на основе  $\text{C}^{14}$  с выходом света  $2 \cdot 10^8 \text{ фотон} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Результаты и их обсуждение.** Обнаруженная ранее радиохемиллюминесценция в слабощелочных ( $\text{pH} = 4.6$ ) водных растворах  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  при импульсном облучении на ускорителе электронов с энергией  $\sim 15 \text{ МэВ}$ , обусловлена реакцией восстановления комплекса Ru(III) гидратированным электроном, ведущей к образованию комплекса Ru(II) в возбужденном состоянии с переносом заряда  $(\text{CT})\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$  (далее обозначается  $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ,  $^*\text{Ru}(\text{II})$ ) [5, 13]:

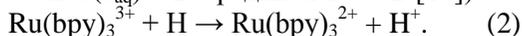


Данное возбужденное состояние Ru(II) является люминесцентным и его дезактивация сопровождается излучением света в спектральной полосе с максимумом при  $\lambda = 613 \text{ нм}$  с квантовым выходом люминесценции в водном растворе при комнатной температуре  $\phi = 0.05$  [12]. Возникновение  $^*\text{Ru}(\text{II})$  не является единственным маршрутом взаимодействия Ru(III) с  $e_{\text{aq}}$  и выход хемиллюминесцентного возбуждения  $\eta$ , т.е. выход именно продукта  $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  относительно брутто-процесса (1) (суммы продуктов реакций непосредственно в основное состояние Ru(II), возбужденное люминесцентное  $^*\text{Ru}(\text{II})$  и другое возбужденное нелюминесцентное  $^{\#}\text{Ru}(\text{II})$  состояния) равен 0.4 [13]. Люминесценция рутения после наносекундного импульса электронов в работах [5, 13] регистрировалась в виде характерной кривой зависимости интенсивности свечения от времени с кратковременным участком нарастания, обусловленным поглощением энергии облучающих электронов и характерным участком спада в микросекундном диапазоне, отражающем кинетику расхода Ru(III) в процессе восстановления.

Кроме восстановления Ru(III) в реакции с  $e_{\text{aq}}$  с константой скорости  $k_1 = 6 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [5]<sup>1</sup>, имеет место также восстановление в реакции с атомом H (2), но с гораздо меньшей скоростью, учитывая меньшие значения

<sup>1</sup> Здесь и далее нумерация реакций и их констант скоростей приводится для брутто-процессов окисления-восстановления без разделения на индивидуальные реакции образования продуктов в возбужденном или основном состояниях.

$k_2 = 4.5 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [5] и радиационно-химического выхода  $G(\text{H})$  по сравнению с выходом  $G(e_{\text{aq}})$  (для электронов более 1 МэВ  $G(\text{H}) = 0.6$  и  $G(e_{\text{aq}}) = 2.9$  радикал/100 эВ [14]):



В этой реакции выход образования возбужденного продукта  $^*\text{Ru}(\text{II})$  по крайней мере в 100 раз меньше, чем в реакции (1) [13] и ее влияние на РХЛ пренебрежимо.

В нашем случае стационарного рентгеновского облучения с низкой мощностью дозы расход  $\text{Ru}(\text{III})$  в реакциях с радикальными продуктами незначителен по сравнению с начальной концентрацией рутения. Незначительно, по крайней мере, в течение 10–15 мин регистрации, и имеющее место спонтанное снижение концентрации  $\text{Ru}(\text{III})$  вследствие его конвертации в  $\text{Ru}(\text{II})$ . Поэтому регистрируется практически постоянный уровень свечения за это время, превышающее время, необходимое для записи спектра свечения, совпадающего со спектром (ФЛ)  $\text{Ru}(\text{II})$  (рис. 1).

В этом эксперименте кислотность раствора ( $\text{pH} = 1,7$ ) была намного выше, чем в работах [5, 13] по импульсному радиолизу, поскольку комплекс  $\text{Ru}(\text{III})$  стабилен после синтеза из комплекса  $\text{Ru}(\text{II})$  только в достаточно кислых растворах. При доведении  $\text{pH}$  до значений более 3.5–4  $\text{Ru}(\text{III})$  в течение 1–2 мин превращается обратно в  $\text{Ru}(\text{II})$ . Это позволяет успеть провести наблюдение за кинетикой расхода  $\text{Ru}(\text{III})$  в микросекундном диапазоне [5, 13], но мешает идентификации стационарной РХЛ по реакции (1) в связи с расходом  $\text{Ru}(\text{III})$  и накоплением  $\text{Ru}(\text{II})$  при данных  $\text{pH}$  в побочных процессах. Незначительное же (за время регистрации РЛ) расходование  $\text{Ru}(\text{III})$  и конвертация его в  $\text{Ru}(\text{II})$ , контролируемое спектрофотометрически в растворах с  $\text{pH} = 1,7$  (не более 5%, рис. 2), позволяет отнести наблюдаемую люминесценцию  $\text{Ru}(\text{II})$  именно к РХЛ в реакции (1), найденной в [5, 13].

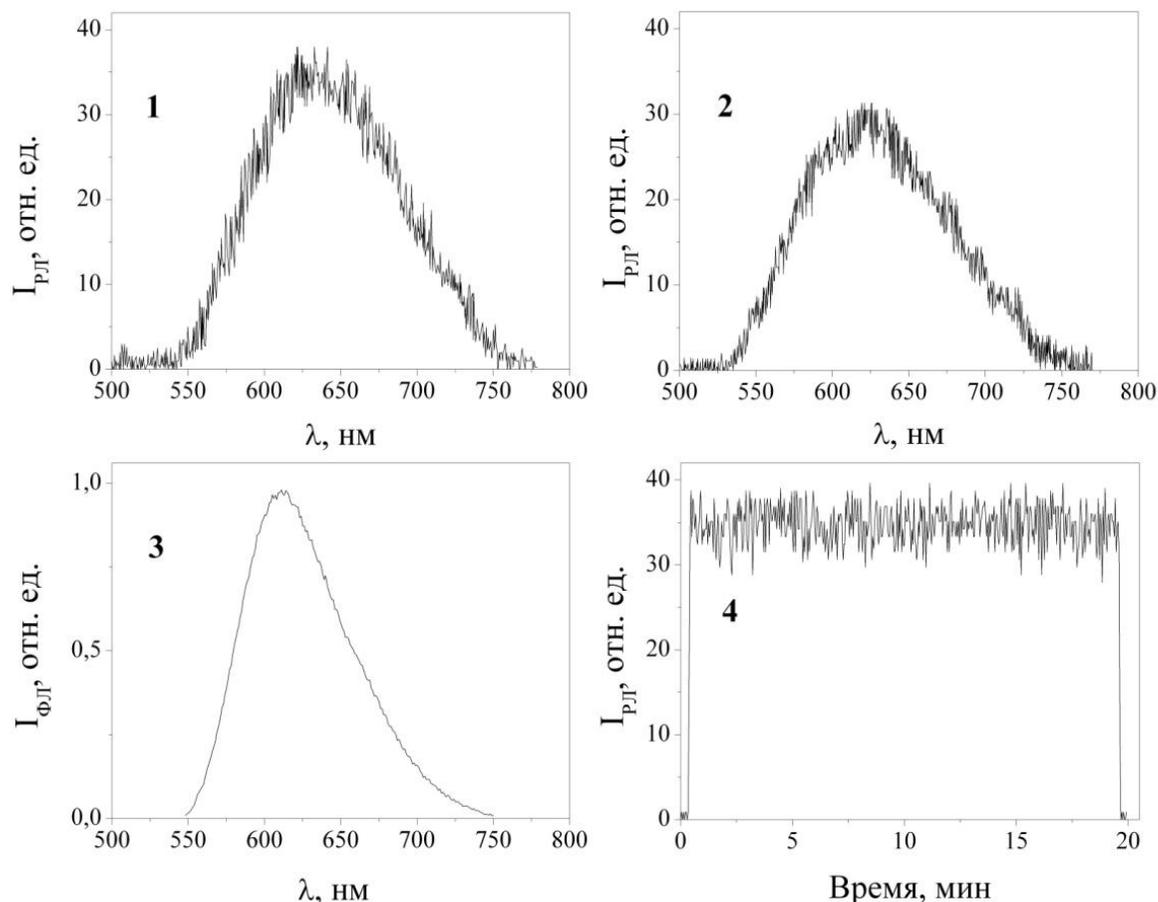


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции насыщенных аргоном водных растворов: 1 –  $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  в  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , 2 –  $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ . 3 – спектр фотолуминесценции  $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ . 4 – зависимость интенсивности рентгенолюминесценции раствора  $\text{Ru}(\text{III})$  от времени облучения

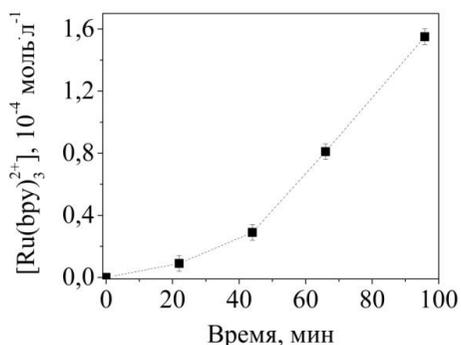


Рис. 2. Кинетика процесса Ru(III) → Ru(II) после приготовления раствора 4 · 10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup> Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> в 0.01 моль·л<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, контролируемая спектрофотометрически

Данная РХЛ регистрируется, несмотря на малую концентрацию e<sub>aq</sub>, т.к. основная доля этого восстановителя, генерируемого при сонолизе в кислом растворе, несомненно, расходуется в реакции (3) с мощным акцептором гидратированного электрона, ионом H<sup>+</sup> (k<sub>3</sub> = 2.4 · 10<sup>10</sup> л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [14]):



Так, при повышении кислотности до содержания H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в растворе более 0.5 моль·л<sup>-1</sup>, т.е. увеличения скорости реакции (3), конкурирующей с реакцией (1), в 50 раз было получено практически полное тушение интенсивности РХЛ (рис. 3, линия 2). Также действуют на РХЛ (тушение при концентрациях 0.1–1 моль·л<sup>-1</sup>) другие акцепторы гидратированного электрона: CdCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>. Это доказывает вовлеченность e<sub>aq</sub> в процесс РХЛ.

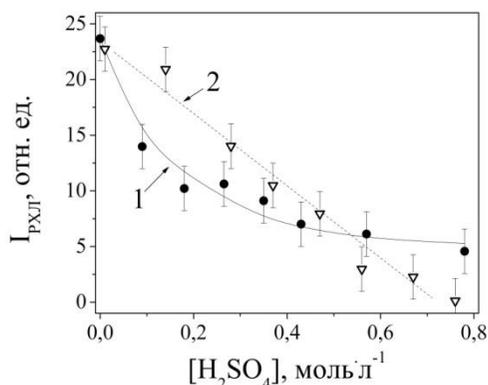


Рис. 3. Зависимости интенсивности РЛ в растворах 5.1 · 10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup> Ru(II) – 1 и 1.3 · 10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup> Ru(III) – 2 от концентрации серной кислоты

Следует отметить, что увеличение содержания кислоты с выполнением условия [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] ≥ 10<sup>2</sup> · [Ru(III)] стабилизирует комплекс Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>. Во всяком случае, конвертация его в

Ru(II) по сравнению с приведенными на рис. 2 данными не ускоряется. Однако необходимость выполнения указанного условия не позволяет сильно увеличить интенсивность РХЛ за счет увеличения концентрации Ru(III), т.к. одновременно должна расти и концентрация кислоты, которая тушит РХЛ. В то же время интенсивность РХЛ, как видно из рис. 4, меняется пропорционально концентрации комплекса Ru(III) в пределах ее изменения, позволяющих регистрировать свечение \*Ru(II) при умеренной концентрации кислоты 0.01 моль·л<sup>-1</sup>.

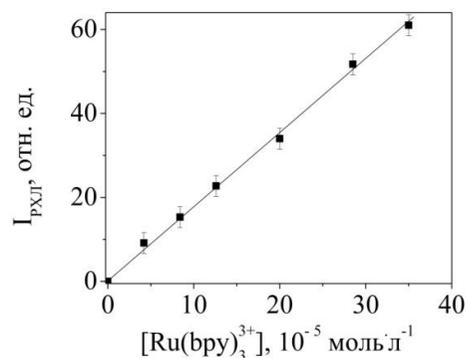


Рис. 4. Зависимости интенсивности РХЛ от концентрации Ru(III). Все растворы были насыщены аргоном и содержали 0.01 моль·л<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Поскольку ион Ru(III) сам по себе не является люминофором, можно не рассматривать возможность его прямого столкновительного возбуждения в треках заряженных частиц при радиоллизе или возбуждения в результате передачи энергии от возбужденных этим путем молекул растворителя. Для водных растворов путь передачи энергии возбуждения на люминофор, значимый для РЛ в органических растворителях, вообще не играет какой-либо роли в силу весьма короткого времени жизни (не более 10<sup>-12</sup> с) возбужденных состояний молекулы воды, или продуктов ее сонолиза (H, OH) в жидкой фазе [6]. Прямое возбуждение люминофора может стать основным источником РЛ в достаточно концентрированных водных растворах (0.1–1 моль·л<sup>-1</sup>), как это имеет место, например, для ионов лантанидов и UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> [6]. В то же время при меньшей концентрации, 4 · 10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>, при которой уже регистрируется РЛ Ru(III), радиолюминесценцию иона лантанида (Tb<sup>3+</sup>) в условиях наших экспериментов, зарегистрировать не удастся. Заметим, что в отличие от растворов рутения, РХЛ не характерна для водных растворов TbCl<sub>3</sub> [6]. С учетом близости квантовых выходов люминесценции ионов рутения(II)

и  $Tb^{3+}$  (для последнего  $\phi = 0.07$  [6]), данные факты свидетельствуют о том, что при тех незначительных количествах  $Ru(II)$ , которые образуются при восстановлении  $Ru(III)$ , прямое возбуждение  $Ru(II)$  в облучаемых растворах  $Ru(III)$  также, как и прямое возбуждение  $Tb^{3+}$  при малых концентрациях, не имеет значения. Поэтому РХЛ является единственно возможным источником радиационно-возбуждаемой люминесценции комплекса рутения(III).

Исходя из измеренной поглощаемой в растворе энергии рентгеновского излучения в единицу времени  $3.3 \cdot 10^{11}$  эВ  $\cdot$  с $^{-1}$  и значения  $G(e_{aq}) = 3$  на 100 эВ [14], была оценена скорость инъекции в раствор гидратированных электронов в наших экспериментах  $V_{и}^e = (10^{10} \pm 10^9)$  электрон  $\cdot$  с $^{-1}$ . Эти гидратированные электроны в условиях большого избытка концентраций  $Ru(II)$  и  $H^+$  по отношению к концентрации самого  $e_{aq}$ , реагируют с данными акцепторами в пропорции, определяемой отношением  $\chi = k_1 \cdot [Ru(bpy)_3^{3+}] / k_3 \cdot [H^+]$ . В соответствии с этим, в растворе  $3.5 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $Ru(bpy)_3^{3+}$  и  $0.005$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $H_2SO_4$  максимальная скорость генерации фотонов  $V_{\phi}$  может составить  $V_{\phi} = \chi \eta \phi V_{и}^e = (1.7 \pm 0.2) \cdot 10^7$  фотон  $\cdot$  с $^{-1}$ . Непосредственно измеренная сравнением с интенсивностью эталонного источника света интенсивность РХЛ для этого раствора составила  $(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^7$  фотон  $\cdot$  с $^{-1}$ . Меньшее, по сравнению с рассчитанной по поглощенной дозе максимальной величиной, значение интенсивности РХЛ, очевидно, является следствием того, что гидратированные электроны, индуцируемые рентгеновским облучением, реагируют не только с  $H^+$  и  $Ru(bpy)_3^{3+}$ , но и расходятся в известных [14] реакциях между собой и с другими первичными продуктами радиолиза воды ( $H$ ,  $OH$ ). В областях с высокой локальной концентрацией этих продуктов, т.е. в треках фотоэлектронов, возникающих при поглощении рентгеновских квантов в растворе, эти реакции, конечно, конкурируют с реакциями (1) и (3), уменьшая количество гидратированных электронов, идущих непосредственно на возбуждение рутения.

Таким образом, после калибровки по дозе радиации, точное измерение интенсивности РХЛ растворов  $Ru(bpy)_3^{3+}$  по реакции (1) может быть использовано для дозиметрических и иных аналитических целей.

Следует отметить, что стационарная РЛ при рентгеновском облучении, эмиттером кото-

рой является  $Ru(II)$ , имеет место и в растворах комплекса  $Ru(bpy)_3^{2+}$  (рис. 1, спектр 2). В отличие от РЛ в растворах  $Ru(bpy)_3^{3+}$ , эта радиолуминесценция ранее не исследовалась, но полученные нами данные также свидетельствуют в пользу ее радиохемилуминесцентного механизма. Так, интенсивность РЛ зависит от концентрации кислоты (рис. 3, линия 1). Этот факт также можно связать с захватом ионом  $H^+$  гидратированного электрона и он является указанием на участие  $e_{aq}$  в генерации эмиттера РЛ. Аналогично действуют на РЛ  $Ru(bpy)_3^{2+}$  другие акцепторы  $e_{aq}$  ( $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ). Кроме того, на интенсивность РЛ влияет и акцептор радикала  $OH$  – йодид калия. Так, присутствие в растворе  $1.25$  и  $2.5$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$   $KI$  ведет к снижению интенсивности РЛ  $Ru(bpy)_3^{2+}$  на  $40$  и  $56\%$  соответственно.

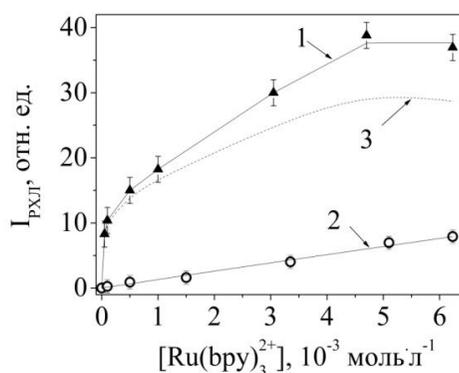
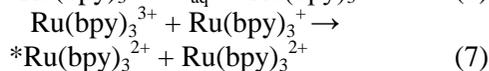
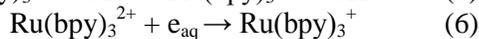
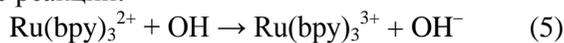


Рис. 5. Зависимости интенсивности РХЛ от концентрации  $Ru(II)$ : 1 – в водном растворе (pH = 6.7); 2 – в растворе  $1$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $H_2SO_4$ , характеризует прямое возбуждение  $Ru(II)$  фотоэлектронами; 3 – кривая, представляющее разность между зависимостями 1 и 2, характеризует истинную зависимость РХЛ  $Ru(II)$  от концентрации комплекса

Однако, в отличие от растворов  $Ru(III)$ , интенсивность РЛ в кислых растворах  $Ru(II)$  не подавляется полностью, а снижается до некоторого постоянного уровня (рис. 3, линия 1). По-видимому, данный уровень РЛ можно связать с уровнем свечения, вызванным прямым столкновительным возбуждением комплекса  $Ru(II)$  фотоэлектронами, возникающими в растворе при поглощении рентгеновских квантов. Действительно, зависимость интенсивности РЛ раствора  $Ru(II)$  от его концентрации в присутствии  $1$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  серной кислоты представляет собой прямую (рис. 5, линия 2), характерную для столкновительного возбуждения люминофора без наличия каких-либо вторичных процессов (переноса энергии возбуждения от молекул рас-

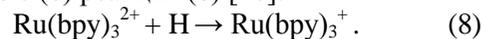
творителя и наличия реакций РХЛ). За вычетом этого вклада прямого возбуждения ионизирующим излучением, получаем истинную кривую концентрационной зависимости РХЛ Ru(II) (рис. 5, линия 3). Интенсивность здесь растет вначале гораздо быстрее, чем в случае прямого возбуждения, однако после достижения концентрации Ru(II) примерно  $5 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup> кривая выходит на режим насыщения. Поэтому в дальнейший рост на кривой зависимости общей интенсивности РЛ от концентрации Ru(II) (рис. 5, линия 1) большой вклад вносит механизм прямого столкновительного возбуждения (рис. 5, линия 2). Наблюдаемый на кривых 1, 3 (рис. 5) спад интенсивности при концентрации Ru(II) более  $5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> связан с наличием сильного концентрационного тушения и самопоглощения люминесценции иона Ru(II), которое четко регистрируется при измерениях интенсивности его ФЛ.

Каковы же реакции, ответственные за РХЛ в растворах Ru(II)? На основании данных, полученных при изучении аналогичной<sup>2</sup> СХЛ рутения(II) [9,10], к ним необходимо, наряду с уже отмеченной реакцией (1), отнести следующие реакции:



Главным условием РХЛ является образование в условиях радиолиза растворов Ru(II) минорных количеств Ru(III) и Ru(I) по реакциям (5) и (6). При этом, наряду с единственной для случая растворов Ru(III) реакцией (1), ответственной за РХЛ, в растворах Ru(II) имеет место и другая весьма эффективная реакция диспропорционирования (7), в которой выход образования возбужденных ионов \*Ru(II) близок к единице [12]. В случае многопузырькового сонолиза именно эта реакция становится основной для СХЛ [10]. В отличие от радиолиза, при многопузырьковом сонолизе не образуется

$e_{\text{aq}}$  и отсутствуют реакция (1) и (6), а за образование Ru(I) отвечает менее эффективная по сравнению с (6) реакция (8) [10]:



Наличие же реакции (6) при радиолизе предопределяет избыточное по отношению к образованию Ru(III) образование Ru(I). Поэтому в случае РХЛ, возможно, имеет место также еще одна гипотетическая хемиллюминесцентная реакция:



Данная хемиллюминесцентная реакция пока неизвестна. Исходя из значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар OH/OH<sup>-</sup> и Ru(III)/Ru(I) [12], экзотермичность этой реакции достаточна для возникновения возбужденного иона \*Ru(II), однако величина выхода возбуждения  $\eta_9$  может быть намного меньше, чем для известных эффективных хемиллюминесцентных реакций  $\eta_1$  и  $\eta_7$ . В реакции (9) предполагается образование возбужденного иона в процессе окисления, т.е. при отрыве электрона от иона-предшественника, а для реакций (1) и (7) имеет место восстановление, т.е., наоборот, захват электрона ионом-предшественником возбужденного иона, так как именно в процессе восстановления образование возбужденного иона является предпочтительным процессом [12]. В любом случае для выявления возможных вкладов реакций (1), (7) и (9) в радиохемиллюминесценцию растворов Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> необходимы дополнительные исследования.

**Заключение.** Таким образом, в водных растворах Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> и Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> с низкой концентрацией комплексов  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> при рентгеновском облучении регистрируется радиохемиллюминесценция, обусловленная окислительно-восстановительными реакциями комплексов металла с первичными продуктами радиолиза воды:  $e_{\text{aq}}$ , H и OH, ведущими к образованию общего эмиттера, а именно, электронно-возбужденного \*Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>. При небольшой мощности дозы облучения  $2.5 \cdot 10^{-3}$  рад·с<sup>-1</sup> и менее интенсивность радиохемиллюминесценции постоянна. В растворах комплекса Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> люминесценция вызвана его прямым восстановлением в реакции с  $e_{\text{aq}}$ . В растворах Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> имеет место образование следовых стационарных количеств интермедиатов Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> и Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>+</sup> в реакциях Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> с OH и  $e_{\text{aq}}$ . Люминесценция возникает в последующих реакциях восстановления Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>

<sup>2</sup> Аналогия обусловлена наличием одних и тех же основных первичных продуктов радиолиза и многопузырькового сонолиза молекул воды, а именно, H и OH, а по данным [15], также и гидратированного электрона при сравнении радиолиза и однопузырькового сонолиза. Реакции первичных продуктов с растворенными веществами определяют весь дальнейший идентичный состав продуктов (в том числе и электронно-возбужденных) радиолиза и сонолиза водных растворов.

гидратированным электроном, диспропорционирования интермедиатов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  и  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ , а также, возможно, в реакции окисления  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  радикалом ОН. Радиохемилуминесценция комплексов рутения тушится акцепторами  $e_{\text{aq}}^-$  ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) и доступна для наблюдения при концентрации этих акцепторов не более  $0.1\text{--}0.5$  моль·л<sup>-1</sup>. В случае комплекса  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  измерения интенсивности радиохемилуминесценции могут быть использованы для измерения малой мощности дозы облучения порядка  $10^{-3}$  рад·с<sup>-1</sup> и оценки малых скоростей генерации гидратированных электронов, порядка  $10^7\text{--}10^{10}$  электронов·с<sup>-1</sup>.

*Работа выполнена в рамках государственного задания (№ АААА-А19-119022290005-5). Спектрофотометрические исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования «Агидель» Института нефтехимии и катализа (Уфимский федеральный исследовательский центр РАН).*

### Литература

1. Прайс В. Регистрация ядерного излучения. М.: Изд-во ин. лит., 1960. 464 с.
2. Formation and role of excited states in radiolysis / Ed. A. Singh. N.Y.: Pergamon press, 1976; Intern. J. Radiat. Phys and Chem. 1976. V. 8. № 1/2. P. 1–28.
3. Prütz W.A., Sommermeyer K., Land E.J. Light emission after pulse radiolysis of aqueous solutions of dyes // Nature. 1966. V. 212. P. 1043–1044.
4. Baxendale J.H. Pulse radiolysis study of the chemiluminescence from luminol (5-amino-2,3-dihydrophthalazine-1,4-dione) // J. Chem. Soc. Farad. Trans. Pt 1. 1973. V. 69. P. 1665.
5. Martin J., Hart E., Adamson A., Gafney H., and Halpern J. Chemiluminescence from the Reaction of the Hydrated Electron with Tris(bipyridyl)ruthenium(III) // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 9238–9240.
6. Казаков В.П., Шарипов Г.Л. Радиолуминесценция водных растворов. М.: Наука, 1986. 136 с.
7. Kulmala S., Hakanen A., Laine E., Haapakka K. X-ray irradiation-induced optical luminescence of terbium(III) chelates in aqueous solutions // J. Alloys and Compounds. 1995. V. 225. P. 279–283.
8. Mendenhallt G.D., Hu X. The autoradioluminescence of uranyl salts. A new luminescence emission standard for 500–600 nm // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1990. V. 52. P. 285–302.
9. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Yakshembetova L.R. Mechanism of multibubble sonochemiluminescence of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  in neutral aqueous solutions // Ultrason. Sonochem. 2019. V. 51. P. 395–398.

ous solutions // Ultrason. Sonochem. 2019. V. 51. P. 395–398.

10. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Yakshembetova L.R. Activation of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  multibubble sonochemiluminescence in alkaline aqueous solutions by a hydrated electron // Ultrason. Sonochem. 2019. V. 53. P. 55–58.

11. Lytle F.E., Hercules D.M. Chemiluminescence from the reduction of aromatic amine cations and ruthenium(III) chelates // Photochem. Photobiol. 1971. V. 13. P. 123–133.

12. Kalyanasundaram K. Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues // Coord. Chem. Rev. 1982. V. 46. P. 159–244.

13. Jonah C.D., Matheson M.S. and Meisel D.. Reaction of  $e_{\text{aq}}^-$  into Excited States of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 1449–1456.

14. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.

15. Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гареев Б.М., Якшембетова Л.Р., Хоролжав Р. Однопузырьковая сонохемилуминесценция в водном растворе комплекса двух валентного рутения. // Известия Уфимского научного центра РАН. 2017. № 3. С. 15–20. URL: [http://sciencerb.ru/vyp/3\\_2017/15-20.pdf](http://sciencerb.ru/vyp/3_2017/15-20.pdf).

### References

1. Price W.J. Nuclear radiation detection. McGraw-Hill, New York, 1958, 430 pp.
2. Formation and role of excited states in radiolysis / Ed. A. Singh. N.Y.: Pergamon press, 1976; Intern. J. Radiat. Phys and Chem. 1976. V. 8. no. 1/2. P. 1–28.
3. Prütz W.A., Sommermeyer K., Land E.J. Light emission after pulse radiolysis of aqueous solutions of dyes // Nature. 1966. V.212. P. 1043–1044.
4. Baxendale J.H. Pulse radiolysis study of the chemiluminescence from luminol (5-amino-2,3-dihydrophthalazine-1,4-dione) // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt 1. 1973. V. 69. P. 1665–1677.
5. Martin J., Hart E., Adamson A., Gafney H., and Halpern J. Chemiluminescence from the Reaction of the Hydrated Electron with Tris(bipyridyl)ruthenium(III) // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 9238–9240.
6. Kazakov V.P., Sharipov G.L. Radioluminescenciya vodnyh rastvorov (Radioluminescence of aqueous solutions). М.: Nauka, 1986, 136 p. [in Russian].
7. Kulmala S., Hakanen A., Laine E., Haapakka K. X-ray irradiation-induced optical luminescence of terbium(III) chelates in aqueous solutions // J. Alloys and Compounds. 1995. V. 225. P. 279–283.
8. Mendenhallt G.D., Hu X. The autoradioluminescence of uranyl salts. A new luminescence emission standard for 500–600 nm // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1990. V. 52. P. 285–302.

9. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Yakshembetova L.R. Mechanism of multibubble sonochemiluminescence of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  in neutral aqueous solutions // *Ultrason. Sonochem.* 2019. V. 51. P. 395–398.

10. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Yakshembetova L.R. Activation of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  multibubble sonochemiluminescence in alkaline aqueous solutions by a hydrated electron // *Ultrason. Sonochem.* 2019. V. 53. P. 55–58.

11. Lytle F.E., Hercules D.M. Chemiluminescence from the reduction of aromatic amine cations and rutenium(III) chelates // *Photochem. Photobiol.* 1971. V. 13. P. 123–133.

12. Kalyanasundaram K. Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with

tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues // *Coordination Chemistry Reviews.* 1982. V. 46. P. 159–244.

13. Jonah C.D., Matheson M.S. and Meisel D.. Reaction of  $e_{\text{aq}}^-$  into Excited States of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100. P. 1449–1456.

14. Pikaev A.K. *Sovremennaja radiacionnaja himija. Radioliz gazov i zhidkostej (Modern radiation chemistry. Radiolysis of gases and liquids).* Moscow: Nauka, 1986. 440 p. [in Russian].

15. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M., Yakshembetova L.R., Khoroljav R. Single-bubble sonochemiluminescence in aqueous solution of bivalent ruthenium complex // *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2017, no. 3, pp. 15–20. Available at: [http://sciencerb.ru/vyp/3\\_2017/15-20.pdf](http://sciencerb.ru/vyp/3_2017/15-20.pdf).



## **X-RAY IRRADIATION-INDUCED RADIOCHEMILUMINESCENCE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF Ru(II) AND Ru(III) BIPYRIDYL COMPLEXES**

© G.L. Sharipov, A.M. Abdrakhmanov

Institute Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences,  
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

Radiochemiluminescence recorded with constant intensity during X-ray irradiation with a dose rate of  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$  and less in aqueous solutions of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  or  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  with a concentration of  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  M was studied. It was established that this luminescence caused by the reactions of metal complexes with the primary products of water radiolysis:  $e_{\text{aq}}$ , H and OH. These reactions lead to the formation of a common emitter  $^* \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . In solutions of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , an emitter occurs when the complex is directly reduced by a hydrated electron. In solutions of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , in the reactions of it with OH and  $e_{\text{aq}}$ , trace amounts of intermediates  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  and  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  first appear. The emitter here occurs not only during the reduction of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  by  $e_{\text{aq}}$ , but also in the disproportionation reaction of intermediates, and also, possibly, during the oxidation of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  by OH radical. Radiochemiluminescence is quenched by  $e_{\text{aq}}$  acceptors ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) and is available for observation at their concentration of no more than 0.1–0.5 M. Measurements of the intensity of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  radiochemiluminescence allow determining the generation rates of  $e_{\text{aq}}$  in a solution of  $10^8$ – $10^{10}$  electrons/  $\text{s}^{-1}$  at the dose rate of  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$  or less.

Key words: radioluminescence, tris-bipyridyl complex Ru(II), tris-bipyridyl complex Ru(III), hydrated electron.