

УДК 661.866.1:546.171.8

DOI: 10.31040/2222-8349-2023-0-4-17-21

АЗИД-ИОН КАК ВОССТАНОВИТЕЛЬ Eu^{3+} ДО Eu^{2+}

© А.В. Мамыкин, Г.А. Масыгутова, С.Л. Хурсан

Спектральным методом исследовано поведение системы $\text{Eu}^{3+}/\text{N}_3^-$ в среде диметилсульфоксида. Обнаружено, что между компонентами системы протекает окислительно-восстановительное взаимодействие, приводящее к образованию двухвалентного европия. Реакция протекает самопроизвольно, быстро, практически за время смешивания растворов. В спектре поглощения продуктов реакции обнаружена широкая полоса в области 320–400 нм с максимумом 350 нм, а в спектре фотолюминесценции (ФЛ) – широкая бесструктурная полоса эмиссии 350–450 нм с максимумом 380 нм, характерные для иона Eu^{2+} . Увеличение оптической плотности и интенсивности ФЛ на этих участках сопровождается уменьшением поглощения и интенсивности ФЛ Eu^{3+} в более длинноволновой области спектра. Предложена возможная схема химических процессов в системе $\text{Eu}^{3+}/\text{N}_3^-$ – ДМСО, включающая: 1) замещение иона СГ ионом азид-иона в координационной сфере Eu^{3+} ; 2) перенос электрона с N_3^- на Eu^{3+} , приводящий к восстановлению последнего до двухвалентного состояния. Предпосылкой протекания этой стадии реакции является низкое значение сродства к электрону (-2.68 эВ) интермедиата – азид-радикала по сравнению с относительно высокой величиной редокс-потенциала пары $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ (-0.36 эВ); 3) комплексообразование образовавшегося Eu^{2+} с N_3^- , которое сопровождается ростом оптической плотности раствора в максимуме 350 нм. Возможность протекания этой стадии реакции подтверждена экспериментально: увеличение концентрации в реакционной смеси хлорид-иона, как конкурирующего с N_3^- лиганда, приводит к уменьшению оптической плотности раствора.

Предложено использовать реакцию восстановления Eu^{3+} азид-ионом в качестве простого способа получения двухвалентных лантанидов, поскольку соли азидоводородной кислоты являются легкодоступными соединениями.

Ключевые слова: соединения европия (II), лантаниды, флюоресценция, азиды, восстановление, диметилсульфоксид.

Введение. Соединения двухвалентных лантанидов обладают рядом уникальных свойств, благодаря чему их используют в различных отраслях науки, техники и медицины. Например, они используются в качестве люминофоров в производстве люминесцентных источников света [1] и стекол [2], катализаторов и восстановителей в органическом синтезе [3, 4], в качестве контрастных реагентов для магнитной резонансной томографии в медицине [5–7]. К настоящему времени получены соединения почти всех двухвалентных лантанидов [8–11], за исключением радиоактивного прометия. В связи с неустойчивостью низковалентного состояния лантанидов, для их синтеза и стабилизации используют нетривиальные методы.

Поэтому поиск новых способов их получения, более простых и удобных в технологическом отношении, например в неводных растворителях [12], по-прежнему является актуальной задачей.

Значительная часть работ проведена с соединениями европия. Это связано в первую очередь с его высокими люминесцентными характеристиками. Окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ (-0.36 эВ [13]) в водных растворах максимален в ряду стандартных потенциалов $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$, что обеспечивает легкость получения его двухвалентной формы и ее относительную устойчивость в растворах по сравнению с другими лантанидами. Из возможных восстановителей Eu^{3+} привлекает внимание

МАМЫКИН Александр Васильевич – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: mamykin@anrb.ru

МАСЯГУТОВА Гульшат Авхадиевна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: gulshat212@mail.ru

ХУРСАН Сергей Леонидович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: khursansl@anrb.ru

азид-ион N_3^- . Этот анион в определенных условиях проявляет высокие восстановительные свойства, поскольку интермедиат его активации ($N_3^- \leftrightarrow \cdot N_3 + e^-$), радикал N_3^\cdot , имеет низкое значение сродства к электрону, -2.68 эВ [14]. Активация этого аниона фотооблучением приводит к восстановлению иона европия до двухвалентного состояния в водном растворе [15]. Термический распад дигидроксиазида европия (III) в твердой фазе при температуре выше 160°C также приводит к образованию двухвалентного европия и сопровождается хемилюминесценцией [16]. При исследовании системы Eu^{3+}/N_3^- в неводных растворителях авторы работы [17] обнаружили аномальное поведение иона европия и объяснили его предположительным образованием Ln^{2+} в системе. К сожалению, дополнительных спектрально-люминесцентных измерений, которые могли бы подтвердить такое предположение, проведено не было. В связи с этим обстоятельством было проведено спектрально-люминесцентное исследование восстановления хлорида европия (III) азид-ионом в неводных растворителях как основы метода получения двухвалентных лантанидов. Из возможных растворителей (ДМСО, ДМФА, ТГФ, диэтиловый эфир, морфолин) для первых опытов был выбран ДМСО. Как исходные вещества, так и продукты реакции хорошо растворимы в этом растворителе, в отличие от других, и наблюдение не осложняется появлением твердой фазы.

Экспериментальная часть. Обезвоживание $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (марки хч, Россия) до чистого безводного хлорида проводили в присутствии NH_4Cl по методике, приведенной в [17]. Азид натрия (марки хч, Вектон, Россия) использовали без дополнительной очистки. Диметилсульфоксид (марки «хч», ООО «Криохром», Россия)

обезвоживали цеолитами марки 4А в динамическом режиме с последующей перегонкой в вакууме. Остаточное содержание воды не превышало 0.02%. Растворы реагентов требуемой концентрации (обычно 0.1 М) готовили растворением навесок в ДМСО. Ввиду достаточной устойчивости исходных и полученных растворов $Eu(II)$ не было необходимости применения инертных газов.

Спектры поглощения растворов получали на спектрофотометре Specord M-40 Carl Zeiss Jena. Спектры флюоресценции (ФЛ) записывали на спектрофлюориметре Solar SM-2203 при фотовозбуждении на длине волны $\lambda_{\text{ex}} = 280$ нм в кварцевых кюветах под углом 35 градусов.

Результаты и их обсуждение. Взаимодействие растворов $EuCl_3$ и NaN_3 в ДМСО сопровождается быстрым изменением окраски от бесцветной до светло-желтой окраски, практически за время смешивания, что представлено на рис. 1. Сразу же после смешивания исходные бесцветные растворы приобретают желтый цвет. По мере увеличения добавки восстановителя цвет растворов становится более насыщенным.

На рис. 2 представлены спектры поглощения раствора $EuCl_3$ до и после взаимодействия с NaN_3 . В спектре продуктов реакции появляется поглощение в области $320\text{--}380$ нм с максимумом 354 нм (рис. 2, спектр 2), которое отсутствует в исходном растворе $EuCl_3$ (рис. 2, спектр 1).

В спектрах ФЛ реакционной смеси по мере увеличения концентрации NaN_3 уменьшается интенсивность характеристического излучения иона Eu^{3+} с максимумом испускания для наиболее интенсивной полосы при 612 нм (рис. 3, спектр 1) и появляется новая бесструктурная широкая полоса ФЛ в области $350\text{--}450$ нм с максимумом при 380 нм (рис. 3, спектр 2).



Рис. 1. Фотографии растворов $EuCl_3$ в порядке увеличения концентрации введенного восстановителя NaN_3 слева направо, $[EuCl_3] = 0.025$ М, $[NaN_3] = 0.0\text{--}0.075$ М, растворитель – ДМСО

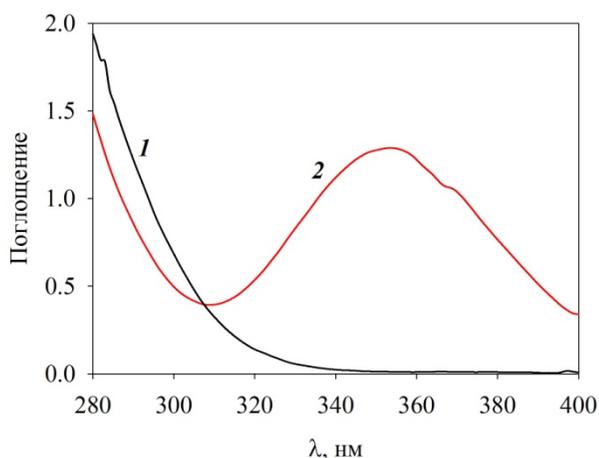


Рис. 2. Спектр поглощения раствора EuCl_3 до (1) и после взаимодействия (2) с NaN_3 . Условия: $[\text{EuCl}_3] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{NaN}_3] = 0.075 \text{ M}$. Растворитель – ДМСО, 25°C , длина оптического пути – 0.2 см

Сопоставление результатов регистрации спектров поглощения (рис. 2) и эмиссии (рис. 3) позволяет сделать однозначный вывод о том, что продуктом взаимодействия EuCl_3 с NaN_3 является ион Eu^{2+} , для которого спектральные характеристики лежат именно в вышеуказанных областях, что согласуется с литературными данными. Исчезновение эмиссии Eu^{3+} реализуется уже при соотношении реагентов, $\text{Eu}^{3+}/\text{N}_3^- = 1/1$ моль/моль.

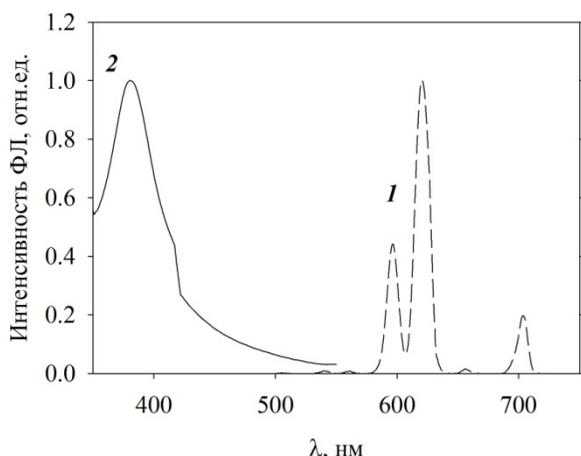


Рис. 3. Спектры ФЛ исследуемых растворов: 1 – EuCl_3 в концентрации 0.025 M, $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$; 2 – после смешения EuCl_3 (0.025 M) и NaN_3 (0.075 M), $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, растворитель – ДМСО. Приведены нормированные по интенсивности ФЛ спектры

При изучении концентрационной зависимости спектров поглощения и ФЛ в исследуемой системе выявлены интересные особенности. Практически полное исчезновение ФЛ Eu^{3+}

наблюдается при эквимольном соотношении компонентов, в то время как увеличение оптической плотности на максимуме полосы поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 354 \text{ nm}$, рис. 2, спектр 2) и выход на плато, т.е. на максимальное значение оптической плотности, наблюдается до соотношения реагентов не менее 1/3 моль/моль (рис. 4).

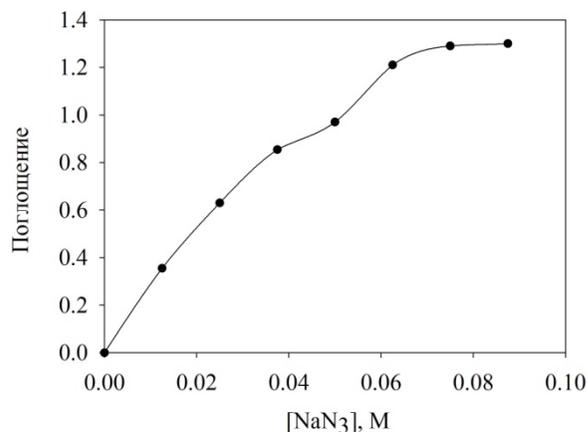
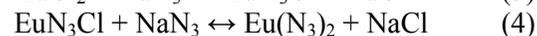
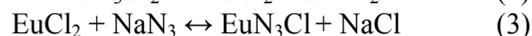
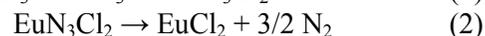


Рис. 4. Зависимость оптической плотности исследуемого раствора от концентрации введенного азид натрия. Условия: $[\text{EuCl}_3] = 0.025 \text{ M}$, растворитель – ДМСО, 25°C , длина оптического пути – 0.2 см

Мы полагаем, что наблюдаемые изменения спектральных характеристик в исследуемой системе (как ФЛ, так и УФ) обусловлено протеканием последовательных и равновесных реакций (1–4):



После смешивания растворов реагентов возможна реакция ионного обмена, приводящая к вхождению аниона N_3^- в координационную сферу иона Eu^{3+} (реакция 1). Основанием для такого утверждения может быть весьма малая устойчивость хлоридных комплексов Eu^{3+} , $K_1 = 0.8 \pm 0.12$ в водном растворе [18, 19]. Поэтому N_3^- , как анион более слабой кислоты, может образовывать достаточно прочные комплексы с ионом европия. При этом известно, что анион N_3^- может проявлять восстановительные свойства [14]. В интермедиате – смешанной соли EuN_3Cl_2 – происходит восстановление Eu^{3+} до Eu^{2+} (реакция 2), что приводит к появлению в УФ-спектре максимума оптического поглощения при 354 nm, характерного для двухвалент-

ного иона европия (рис. 2); исчезновению полос испускания Eu^{3+} и появлению полосы Eu^{2+} в спектрах ФЛ (рис. 3). В силу большего сродства азид-иона к катиону европия (II) по сравнению с хлорид-ионом, далее протекает ступенчатый процесс замещения хлорид-иона в координационной сфере Eu^{2+} на азид-ион (реакции 3, 4). Очевидно, что избыток азид-иона способствует сдвигу равновесий 3 и 4 в сторону диазида европия (II). Рост оптической плотности раствора при увеличении концентрации NaN_3 легко объясняется, если предположить, что последовательное замещение иона хлора на азид-анион повышает коэффициент экстинкции соли европия (II). Устойчивость хлоридных и азидных комплексов двухвалентного иона европия в растворах в настоящее время не известна. Но можно ожидать, что азид-ион как анион слабой кислоты (по сравнению с HCl) способен образовывать более прочные комплексы, чем хлорид-ион. Поскольку стадии ионного обмена (уравнения 3 и 4) являются обратимыми, можно сместить равновесие, изменив концентрацию одного из лигандов. Действительно, увеличение концентрации хлорид-иона на 0.05 М приводит к уменьшению оптической плотности раствора на 17%, что свидетельствует в пользу правоты наших рассуждений.

Выводы. Таким образом, азид-ион в неводных растворах может выступать в качестве восстановителя по отношению к трехвалентному состоянию европия. Более подробное изучение этой реакции представляет интерес по двум причинам. Во-первых, данная реакция может быть основой для разработки нового, не описанного в литературе способа получения соединений двухвалентных лантанидов. Следует отметить, что азидоводородная кислота и азиды щелочных металлов являются легкодоступными соединениями, а работа с ними требует несложных, хотя и несколько повышенных мер безопасности [20]. Во-вторых, при проведении реакций восстановления в неводных растворителях возможно получение средних солей азидов лантанидов, которые до настоящего времени не получены, соответственно, не известны их спектрально-люминесцентные свойства.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Уфимского Института химии УФИЦ РАН по теме «Механизм и кинетические закономерности окислительных транс-

формаций с участием высокоактивных интермедиатов в химических и биохимических процессах» (№ госрегистрации 122031400255-3).

Литература

1. Steudel F., Johnson J.A., Johnson C.E., Schweizer S. Characterization of Luminescent Materials with ^{151}Eu Mössbauer Spectroscopy // *Materials*. 2018. V. 11. № 5. P. 828.
2. Meyer G. The divalent state in solid rare-earth metal halides. The rare earth elements: fundamentals and applications. Chichester: Wiley, 2012.
3. Turner Z.R. Molecular Pnictogen Activation by Rare Earth and Actinide Complexes // *Inorganics*. 2015. V. 3. № 4. P. 597–635.
4. Jenks T.C., Bailey M.D., Corbin B.A., Kuda-Wedagedara A.N.W., Martin P.D., Schlegel H.B., Rabuffetti F.A., Allen M.J. Photophysical characterization of a highly luminescent divalent-europium-containing azacryptate // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. № 36. P. 4545–4548.
5. Basal L.A., Allen M.J. Synthesis, Characterization, and Handling of EuII-Containing Complexes for Molecular Imaging Applications // *Front. Chem.* 2018. V. 6. № 65.
6. Basal L.A., Yan Y., Shen Y., Haacke E.M., Mehrmohammadi M., Allen M.J. Oxidation-Responsive, EuII/III-Based, Multimodal Contrast Agent for Magnetic Resonance and Photoacoustic Imaging // *ACS Omega*. 2017. V. 2. № 3. P. 800–805.
7. Rashid M.M., Corbin B.A., Jella P., Ortiz C.J., Hassan Samee M.A., Pautler R.G., Allen M.J. Systemic Delivery of Divalent Europium from Ligand Screening with Implications to Direct Imaging of Hypoxia // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. № 50. P. 23053–23060.
8. Suta M., Wickleder C. Synthesis, spectroscopic properties and applications of divalent lanthanides apart from Eu^{2+} // *J. Lumin.* 2019. V. 210. № P. 210–238.
9. Jenks T.C., Allen M.J. Divalent Lanthanide Luminescence in Solution, in: A. de Bettencourt-Dias (Ed.), *Modern Applications of Lanthanide Luminescence* Cham: Springer International Publishing, 2023. P. 67–92.
10. Jenks T.C., Kuda-Wedagedara A.N.W., Bailey M.D., Ward C.L., Allen M.J. Spectroscopic and Electrochemical Trends in Divalent Lanthanides through Modulation of Coordination Environment // *Inorg. Chem.* 2020. P. 2613–2620.
11. Platt A.W.G., Divalent Lanthanides in Solution, In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, R.A. Scott (Ed.). 2013. P. 1–6.
12. Galimov D.I., Yakupova S.M., Bulgakov R.G.. Synthesis and luminescent properties of new molecular compounds of divalent lanthanides $\text{LnCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Tm}, \text{and Eu}$) // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2023. Vol. 438. P. 114559.
13. Van de Voorde M., Geboes B., Vander Hoogerstraete T., Van Hecke K., Cardinaels T.,

Binnemans K. Stability of europium(II) in aqueous nitrate solutions // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 39. P. 14758–14768.

14. Yang X., Kiran B., Wang X.-B., Wang L.-S., Mucha M., Jungwirth P. Solvation of the Azide Anion (N_3^-) in Water Clusters and Aqueous Interfaces: A Combined Investigation by Photoelectron Spectroscopy, Density Functional Calculations, and Molecular Dynamics Simulations // The J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 39. P. 7820–7826.

15. Kunkely H., Vogler A.. Photolysis of aqueous europium(III) azide complexes: formation of europium(II) induced by ligand-to-metal charge transfer excitation // Inorg. Chem. Commun. 2005. Vol. 8. № 1. P. 117–118.

16. Mamykin A.V., Masyagutova G.A., Ostakhov S.S., Khursan S.L. Generation of $\text{Eu}(\text{II})$

excited state during thermolysis of $\text{Eu}(\text{III})$ dihydroxyazide // J. Lumin. 2022. V. 244. № P. 118743.

17. Lis S., Kimura T., Yoshida Z., But S. Luminescence study of lanthanide(III) ions in non-aqueous solutions containing azide ions // J. Alloys Comp. 2004. V. 380. № 1. P. 173–176.

18. Wendlandt W.W. The thermal decomposition of yttrium, scandium, and some rare-earth chloride hydrates. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1957. V. 5. № 2. P. 118–122.

19. Irving H.M.N.H., Khopkar P.K. The stability of the chloride complexes of europium // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. № 9. P. 1561–1569.

20. Treitler D.S., Leung S. How Dangerous Is Too Dangerous? A Perspective on Azide Chemistry // J. Org. Chem. 2022. V. 87. № 17. P. 11293–11295.

AZIDE ION AS A REDUCTANT OF Eu^{3+} TO Eu^{2+}

© A.V. Mamykin, G.A. Masyagutova, S.L. Khursan

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

The behavior of the $\text{Eu}^{3+}/\text{N}_3^-$ system in dimethyl sulfoxide was studied using the spectral methods. It was found that a redox interaction occurs between the components of the system, leading to the formation of divalent europium ion. The reaction proceeds spontaneously, quickly, almost during the time of mixing the solutions. A wide band in the region of 320–400 nm with a maximum at 350 nm was detected in the absorption spectrum of the reaction products; while a wide structureless 350–450 nm emission band with a maximum at 380 nm, characteristic of the Eu^{2+} ion, was observed in the photoluminescence (PL) spectrum. An increase in the optical density and PL intensity in these regions is accompanied by a decrease in the absorption and PL intensity of Eu^{3+} ion in the longer wavelength region of the spectrum. A possible scheme of chemical processes in the $\text{Eu}^{3+}/\text{N}_3^-$ – DMSO system has been proposed, including: 1) replacement of the Cl^- ion by an azide ion in the Eu^{3+} coordination sphere; 2) electron transfer from N_3^- to Eu^{3+} , leading to the reduction of the latter to the divalent state. The prerequisite for the occurrence of this stage of the reaction is the low electron affinity (–2.68 eV) of the azide radical intermediate compared to the relatively high redox potential of the $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ pair (–0.36 eV); 3) complexation of the resulting Eu^{2+} ion with N_3^- ligand, which is accompanied by an increase in the optical density of the solution at a maximum of 350 nm. The possibility of this stage of the reaction has been confirmed experimentally: an increase in the concentration of the chloride ion in the reaction mixture, as a competing ligand with N_3^- , leads to a decrease in the optical density of the solution.

It has been proposed to use the reduction reaction of Eu^{3+} with azide ion as a simple method for the preparation of divalent lanthanides, since salts of azide acid are readily available compounds.

Keywords: europium(II) compounds, lanthanides, fluorescence, azides, reduction, dimethyl sulfoxide.