

DOI: 10.15643/swipc-2024-6

Химическая генерация электронно-возбуждённых состояний ионов лантанидов и других металлов переменной валентности при их восстановлении

К. С. Василюк*, Д. И. Галимов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: kristina.vasiluk@inbox.ru

В настоящем обзоре проанализированы и лаконично изложены известные примеры химической генерации электронно-возбуждённых состояний металлов переходной валентности Me^{n+} ($Me = Ru, Mn, Cu$ и др.; $n = 2-4$), в том числе ионов лантанидов ($Me = Ce, Tb, Eu, Sm$; $n = 3-4$), в реакциях восстановления $Me^{n+} + e^- \rightarrow *Me^{(n-1)+}$. Рассматриваемые хемилюминесцентные реакции легли в основу многих хроматографических и химических методов анализа, в частности для определения лекарственных препаратов, большого ряда биологически активных соединений в различных матрицах, фенольных соединений в воде и т.д. Несмотря на широкую востребованность, механизмы многих хемилюминесцентных реакций, как оказалось, до сих пор не выявлены, а природа излучающих центров до конца не установлена.

Ключевые слова: металлы переменной валентности, ионы лантанидов, реакции восстановления, хемилюминесценция, электронно-возбуждённые состояния

Все химические реакции сопровождаются изменением энергии, причем для экзотермических реакций любой её избыток, как правило, рассеивается в виде тепла. Однако для некоторых реакций избыток химической энергии не диссипирует, а преобразуется в световую в результате генерации и излучения одного или нескольких возбуждённых продуктов реакции. Такой вид излучения света называется хемилюминесценцией (ХЛ). Первыми известными примерами светоносных реакций стали реакции окисления – окисление белого фосфора, люминола, люцигенина и т.д. [1, 2]. Поэтому долгое время считалось, что для наблюдения хемилюминесцентного свечения необходим сильный

окислитель – кислород или пероксид водорода. Однако дальнейшие исследования показали, что ХЛ может возникать и в реакциях с переносом электрона от восстановителя на ион металла Me^{n+} с генерацией $Me^{(n-1)+}$ в электронно-возбужденном состоянии. В настоящем обзоре обобщены и проанализированы известные данные по хемилюминесценции ионов металлов и их комплексных соединений, возникающей в элементарном акте восстановления, а также возможности применения этой ХЛ для разработки люминесцентно-аналитических приложений.

Окисление 5-амино-2,3-дигидро-1,4-фталазиндиона («люминол») пероксидом водорода, сопровождающееся ярким голубым свечением, пожалуй, является самой известной и изученной на сегодняшний день хемилюминесцентной реакцией. Хеми- и электрохемилюминесцентные системы на основе люминола находят широкое практическое применение во многих областях аналитической химии: в судебной экспертизе для обнаружения следов крови, в медицине для выявления специфических антител, в пищевой промышленности и т.д. [2]. Среди неорганических соединений наиболее яркими и востребованными на практике представителями хемилюминесцентных реагентов являются соединения рутения, марганца и церия, электронно-возбужденные состояния которых генерируются при восстановлении $Ru(bpy)_3^{3+}$ [2-14], $Mn(VII)$ [15-26] и $Ce(IV)$ [27-30]. Так, например, электронно-возбужденный комплекс $*Ru(bpy)_3^{2+}$ может быть получен при восстановлении $Ru(bpy)_3^{3+}$ гидразином или гидроксид-ионом [5], $Ru(bpy)_3^+$ [8], борогидридом натрия [9], а также из электрогенерированных частиц в ацетонитрильных растворах $Ru(bpy)_3Cl_2$ [6] и т.д.

Несмотря на то, что хемилюминесцентные реакции с участием комплексов рутения активно изучались во многих научных центрах мира, первое сообщение об обнаружении ХЛ в прямом акте восстановления $Ru^{3+} \rightarrow Ru^{2+}$ датируется 1972 годом. Авторами [7] показано, что при радиоллизе водного раствора $Ru(bpy)_3^{3+}$ (pH ~ 4,5) наблюдается восстановление рутения гидратированным в воде электроном с генерацией комплекса $*Ru(bpy)_3^{2+}$ в электронно-возбужденном состоянии (рис. 1).



Рис. 1. Механизм генерации хемилюминесценции при радиоллизе водного раствора $Ru(bpy)_3^{3+}$ [7]

Немалый вклад в эти исследования внесла исследовательская группа под руководством проф. Г.Л. Шарипова [11, 12]. Ей удалось зарегистрировать яркую сонохемилюминесценцию (СХЛ) при сонолизе водных растворов $Ru(bpy)_3^{3+}$ и $Ru(bpy)_3^{2+}$, обусловленную генерацией комплекса $*Ru(bpy)_3^{2+}$, а также предложить схему окислительно-

восстановительных реакций с участием радикальных продуктов сонолиза воды и ионов рутения, где ключевыми стадиями однопузырьковой СХЛ являются элементарные акты восстановления иона $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ гидратированным электроном или при переносе электрона на него от иона $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$.

В настоящее время сложно переоценить значение комплекса рутения $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ как хемилюминесцентного реагента, ведь число научных работ, демонстрирующих его применение в аналитической химии, исчисляется сотнями. Реакция восстановления $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ органическими и неорганическими субстратами активно используется для определения оксалатов, органических кислот, аминов, аминокислот и белков и т.д. [2, 13, 14].

Хемилюминесцентные реакции с участием ионов марганца также изучали многие видные отечественные [15-21] и зарубежные ученые [22-26]. Наиболее известными среди них являются реакции с участием соединений $\text{Mn}(\text{VII})$ за счет потенциального применения для определения широкого спектра соединений, включая антиоксиданты, пестициды, наркотические и загрязняющие вещества и т.д. [22, 23]. Несмотря на широкое аналитическое применение, механизм «перманганатной» ХЛ и природа её излучающих центров до сих пор остаются малоизученными. Лишь в немногих работах приводятся веские доказательства того, что красное свечение, наблюдаемое в хемилюминесцентных реакциях с участием кислого перманганата калия, обусловлено излучением $^*\text{Mn}^{2+}$. Тут важно отметить, что максимумы в спектрах ХЛ с участием $\text{Mn}(\text{VII})$ совпадают по положению с максимумами спектров ХЛ с участием $\text{Mn}(\text{III})$ [18-20, 24-26] и $\text{Mn}(\text{IV})$ [21, 24-26]. Наиболее детальное и систематическое исследование в этой области проведено группой австралийских ученых под руководством проф. Барнетта (N. W. Barnett) [24-26]. Авторы постулировали образование эмиттера яркой ХЛ – двухвалентного иона марганца $^*\text{Mn}^{2+}$ – в результате восстановления Mn^{3+} тетрагидроборатом, дитионитом, сульфитом натрия и сульфатом гидразина в кисло-водном растворе. Представленные в работах химические и спектроскопические данные убедительно подтверждают, что исследуемая ХЛ является примером химически индуцированной фосфоресценции $^*\text{Mn}^{2+}$ в растворе. Кроме того, с применением методов УФ-, ЭПР-, ИК-спектроскопии и ХЛ, Барнетт с коллегами установил, что добавка фосфатных олигомеров в реакцию окисления субстрата (А) ионом $\text{Mn}(\text{VII})$ приводит к 50-кратному увеличению интенсивности ХЛ, обусловленной образованием вокруг эмиттера $^*\text{Mn}^{2+}$ защитных «клеточных» структур, препятствующих протеканию реакции диспропорционирования с ионом Mn^{3+} с последующей безызлучательной релаксацией (рис. 2).

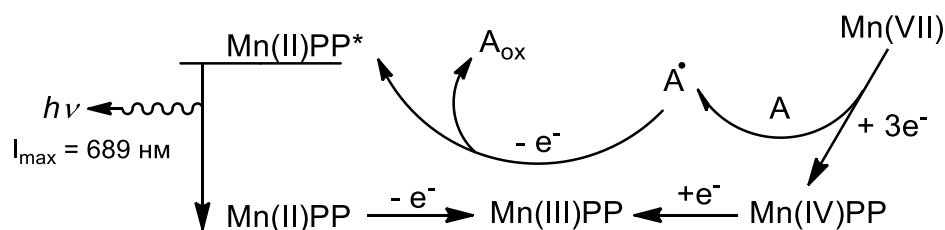


Рис. 2. Предполагаемый механизм «перманганатной» хемилюминесценции в присутствии полифосфатов [26]

Хемилюминесцентная реакция восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} является хорошо известной как среди специалистов по люминесцентной спектроскопии, так и аналитической химии в связи с широким применением данной реакции при хемилюминесцентном анализе различных веществ, например, лекарственных препаратов или фенольных соединений (ФС) [2, 27, 28]. В случае последней аналитической реакции в качестве восстанавливающих ион церия реагентов использовались родамин 6Ж (R6G) и ФС, а сенсibilизатором свечения служил R6G. При этом предполагается, что первичным эмиттером ХЛ является возбужденный ион трехвалентного церия, который образуется в процессе восстановления $\text{Ce}^{4+} \rightarrow {}^* \text{Ce}^{3+}$. Вторичным эмиттером, свечение которого регистрируется, является ${}^* \text{R6G}$, образующийся в результате переноса энергии возбуждения от ${}^* \text{Ce}^{3+}$. Между тем, возбуждение Ce^{3+} в описанной реакции представляется сомнительным, так как восстановительный потенциал родамина 6Ж (около $-0,8$ В [31]), наряду с окислительным потенциалом Ce^{4+} ($+1,44$ В [32]), недостаточен для создания запаса энергии, позволяющего заселить возбужденное состояние Ce^{3+} . В другой аналогичной работе [29], постулирующей протекание реакции $\text{Ce}^{4+} \rightarrow {}^* \text{Ce}^{3+}$, также отсутствует прямая спектральная идентификация образования ${}^* \text{Ce}^{3+}$.

В то же время в литературе имеется работа [30], в которой измеренный спектр излучения ХЛ подтверждает образование ${}^* \text{Ce}^{3+}$ при восстановлении четырехвалентного церия (рис. 3, а). Ион Ce^{3+} образуется в гетерогенной системе $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6\text{-H}_2\text{O-C}_6\text{H}_6$ при каталитическом разложении воды, индуцируемом активной поверхностью кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, что подтверждается по спектрам поглощения и ФЛ реакционного раствора (рис. 3, б). В то же время теоретическая оценка энергии Гиббса ΔG для реакции восстановления иона церия по известным потенциалам пар $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ($+1.44$ В [27]) и $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (-1.23 В [33]) не позволяет постулировать возникновение ХЛ в данной хемилюминесцентной системе, поэтому механизм генерации ${}^* \text{Ce}^{3+}$ в работе [30] также остается неясным.

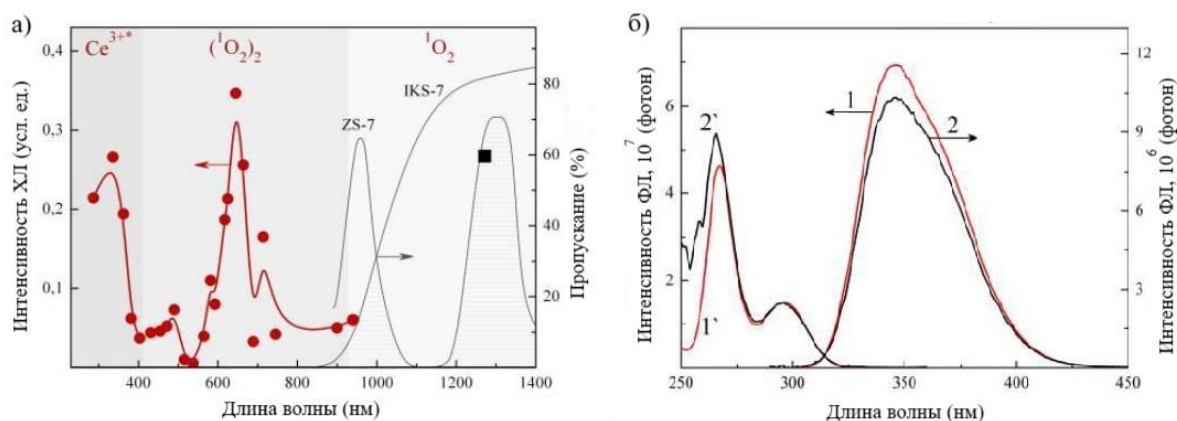


Рис. 3. а) Спектр ХЛ, возникающей в системе $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6\text{-C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$ при 347 К; б) спектры ФЛ (1, 2), возбуждения ФЛ (1', 2') водных растворов $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) и осадка, выделенного из реакционного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6\text{-C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$ по истечению 90 мин [30]

Кроме вышеперечисленных работ, примеры образования возбужденных ионов металлов в элементарной стадии восстановления $\text{Me}^{(n+1)+} + e^- \rightarrow {}^*\text{Me}^{n+}$ неоднократно предлагались для многих других ионов металлов: Ca^+ , Sr^+ , Ba^+ [34], $\text{Ir}(\text{ppy})_3^{3+}$ [35], Cu^+ [36, 37], Fe^{2+} [37], Cm^{3+} и Am^{3+} [38].

Например, в работе [34] изучена многопузырьковая сонолюминесценция (СЛ) растворов солей щелочноземельных металлов – сульфата кальция, стронция и бария в концентрированной серной кислоте. Обнаружено, что в спектрах СЛ, кроме континуума свечения пузырьковой плазмы, наблюдаются линии и полосы излучения возбужденных нейтральных атомов Me , молекул гидроксида металла MeOH , а также возбужденных одновалентных катионов Me^+ (рис. 4). При этом излучение возбужденного двухвалентного катиона Me^{2+} в пузырьках исследуемых растворов не наблюдается. Учитывая, что энергии ионизации Ca , Sr и Ba составляют порядка 6.1 эВ (71000 К), 5.7 эВ (66000 К) и 5.2 эВ (60000 К), тепловая ионизация нейтральных атомов представляется затруднительной. В этой связи авторы пришли к выводу, что элементарной стадией генерации ${}^*\text{Me}^+$ является реакция $\text{Me}^{2+} + e^- \rightarrow {}^*\text{Me}^+$ при восстановлении Me^{2+} электронным ударом.

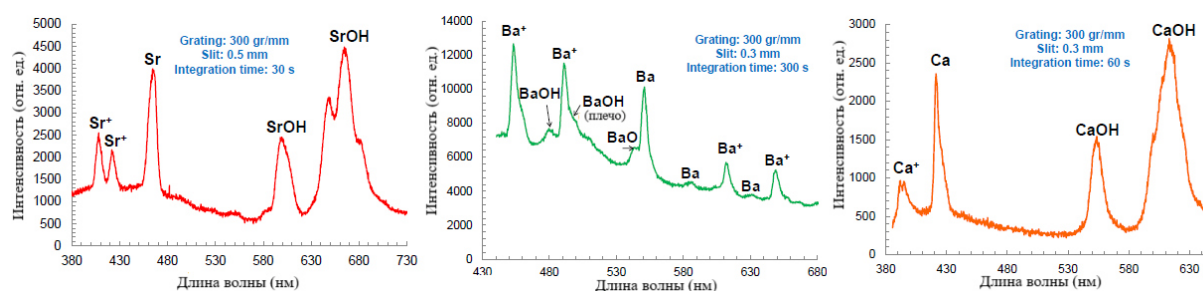


Рис. 4. Спектры многопузырьковой СЛ растворов MeSO_4 ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) в H_2SO_4 при облучении ультразвуком с частотой 20 кГц. $[\text{Me}^{2+}] = 0,3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, атмосфера – аргон [34]

В работе [35] изучена хемилюминесцентная реакция окисления $(\text{pq})_2\text{Ir}(\text{psa})$ (где $\text{pq} = 2$ -фенилхиолин, $\text{psa} = 4,6$ -диоксо-6-фенилгексановая кислота) с использованием твердого диоксида свинца в качестве окислителя и 0,1 М NaOH в качестве восстановителя. По мнению авторов, эмиттер данной ХЛ – возбужденный комплекс $(\text{pq})_2\text{Ir}^*(\text{psa})$ – генерируется при восстановлении $(\text{pq})_2\text{Ir}^+(\text{psa})$ гидроксильным радикалом OH^\cdot . Последний, в свою очередь, образуется при восстановлении аниона OH^- комплексом $(\text{pq})_2\text{Ir}^+(\text{psa})$, полученным в реакции $(\text{pq})_2\text{Ir}(\text{psa})$ с PbO_2 .

Большой вклад в исследования хемилюминесценции, возникающей в реакциях восстановления ионов металлов, внесли отечественные ученые из Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (г. Москва) и Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва). Например, Цаплев Ю.Б. [36, 37] обнаружена ХЛ при восстановлении двухвалентного иона меди до одновалентного состояния гидразином в

присутствии I^- , Br^- , SCN^- . Предполагаемый эмиттер ХЛ образуется в ходе окислительно-восстановительной реакции $Cu^{2+} + e^- \rightarrow *Cu^+$.

В работе [38] Юсовым А.Б. с коллегами представлены результаты исследований окислительно-восстановительных хемилюминесцентных реакций с участием некоторых актинидов. Довольно яркая ХЛ обнаружена при восстановлении растворов поливольфраматов кюрия(IV) ($\lambda_{max} \approx 600$ нм) и америция(IV) ($\lambda_{max} \approx 680-760$ нм и $800-880$ нм) – $CmW_{10}O_{36}^{8-}$, $Cm(SiW_{11}O_{39})_2^{12-}$, $Cm(PW_{11}O_{39})_2^{10-}$ и $AmW_{10}O_{36}^{8-}$ – гидразином N_2H_4 и его производными, комплексами (ЭДТА, ДТПА, НТА) и водой (только для кюрия). Аналогичная ХЛ обнаружена и для комплексов тербия(IV) ($\lambda_{max} \approx 540$ нм), хотя эффективность ХЛ для него была заметно ниже. Установлено, что эмиттерами данных хемилюминесцентных реакций являются ионы Cm^{3+} , Am^{3+} и Tb^{3+} в электронно-возбужденном состоянии.

В 2013 году научной группой под руководством проф. Булгакова Р.Г. зарегистрирована и изучена яркая хемилюминесценция, возникающая при окислении алюминийорганических соединений примесным кислородом в присутствии кристаллогидрата трихлорида европия $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ [39]. Авторы установили, что эмиттер данной ХЛ – возбужденный ион двухвалентного европия $*Eu^{2+}$ – образуется в результате протекания последовательно-параллельных реакций: (а) – восстановления $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ под действием алюминийалкилов, (б) – окисления алюминийалкилов кислородом с образованием первичных эмиттеров ХЛ – карбонильных соединений в триплетно-возбужденном состоянии, (в) – молекулярно-ионного безызлучательного переноса энергии от триплетно-возбужденного альдегида на ион Eu^{2+} [39-41]. В 2015 году было обнаружено, что двухвалентный ион самария, образующийся в результате восстановления $Sm^{3+} \rightarrow Sm^{2+}$ под действием диизобутилалюминий гидрида, также может выступать в качестве усилителя и излучателя хемилюминесцентного свечения [42, 43]. Тут важно отметить, что возбужденные ионы лантанидов $*Ln^{2+}$ образуются в указанных системах не в результате прямого переноса электрона от восстановителя, а в результате межмолекулярного переноса энергии от первичного эмиттера на ион двухвалентного лантанида.

Несмотря на широкое изучение окислительно-восстановительных превращений неорганических, органических и металлоорганических соединений лантанидов при фото-, хеми-, радио-, электро- и соновозбуждении, хемилюминесценция ионов лантанидов (кроме церия), эмиттер которой предположительно генерируется в прямом акте восстановления, является довольно редким явлением. До недавнего времени в литературе было известно лишь несколько примеров, в которых излучающая частица возбуждается непосредственно в акте химического превращения. Один из таких примеров продемонстрирован финскими учеными при обнаружении рентгенохемилюминесценции при радиолизе водных растворов трихлорида тербия [44, 45]. Химические превращения, предшествующие стадии возбуждения, авторы описали следующей вероятной схемой:

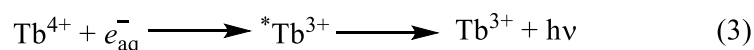
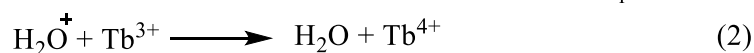
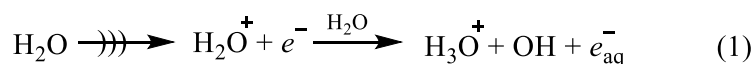


Рис. 5. Вероятный механизм генерации иона ${}^*\text{Tb}^{3+}$ в электронно-возбужденном состоянии при радиолизе водного раствора TbCl_3 [44]

Позднее, в 2020 году, был продемонстрирован ещё один пример генерации возбуждённого состояния иона лантанида в прямом акте восстановления. Сонохемилюминесценция обнаружена при сонолизе растворов церия в воде и этиленгликоле, где ключевой стадией СХЛ является восстановление четырехвалентного иона церия сольватированным (или гидратированным в воде) электроном [46]. Сольватированные электроны образуются в растворе путем инжекции электронов из низкотемпературной плазмы, периодически генерируемой в деформируемом движущемся пузырьре при акустических колебаниях. Реакции гетеролитической диссоциации растворителей являются источником электронов в плазме. На основании полученных результатов была предложена следующая вероятная схема генерации ${}^*\text{Ce}^{3+}$ при восстановлении Ce^{4+} сольватированным электроном:

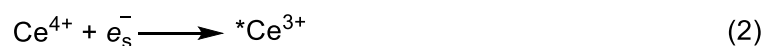
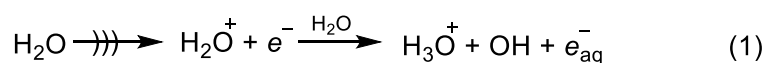


Рис. 6. Вероятная схема генерации иона ${}^*\text{Ce}^{3+}$ при сонолизе раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в воде или этиленгликоле [46]

Вслед за церием, способность к хемилюминесценции в облучаемых ультразвуком растворах была обнаружена и для ионов европия и самария. Как и в случае с ионом церия, СХЛ возникает вследствие химической генерации электронно-возбужденных состояний ${}^*\text{Eu}^{2+}$ и ${}^*\text{Sm}^{2+}$ при восстановлении Eu^{3+} и Sm^{3+} сольватированным в этиленгликоле электроном [47, 48].

Кроме того, совсем недавно (2022 г.) учеными из Уфимского института химии УФИЦ РАН было выявлено, что термическое разложение твердого дигидроксиазида европия(III) при температурах выше 160 °С приводит к генерации ХЛ [49] с максимумом в спектре при 458 нм. Эмиттером обнаруженной ХЛ является интермедиат реакции – ион европия ${}^*\text{Eu}^{2+}$, координированный с двумя гидроксильными группами. Образование двухвалентного европия в ходе реакции подтверждено комплексом экспериментальных методов, включая люминесцентный и термогравиметрический анализы, спектроскопию диффузного отражения.

Предполагается, что образование возбужденного интермедиата $^*Eu^{2+}$, наряду с азидным радикалом N_3^* , происходит в результате термической активации азид-аниона вследствие внутримолекулярного переноса электрона от аниона к иону Eu^{3+} .

Таким образом, на основании проведенного анализа литературных данных можно сделать вывод, что химическая генерация возбужденных ионов металлов Me^{n+} в элементарной стадии восстановления $Me^{(n+1)+} + e^- \rightarrow ^*Me^{n+}$ является довольно распространенным явлением и известна для рутения, марганца, церия, кальция, бария и других металлов переменной валентности. Однако подавляющая часть этих исследований посвящена различным аспектам аналитического применения явления ХЛ и сравнительно мало усилий направлено на идентификацию центров свечения. В этой связи, механизмы многих хемилюминесцентных реакций восстановления ионов металлов до сих пор не выявлены, а природа излучающих эмиттеров до конца не установлена.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0077).

Литература

1. Васильев Р.Ф. Хемилюминесценция в растворах // Успехи физических наук. 1966. Т. 89, № 3. С. 409–436.
2. Roda A. Chemiluminescence and bioluminescence. Past, present and future. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011. P. 590.
3. Hercules D. M., Lytle F. E. Chemiluminescence from Reduction Reactions // Journal of the American Chemical Society. 1966. Vol. 88. P. 4745-4746.
4. Hercules D. M. Chemiluminescence from Electron-Transfer Reactions // Accounts of Chemical Research. 1969. Vol. 2. P. 301-307.
5. Lytle F. E., Hercules D. M. Chemiluminescence from the reduction of aromatic amine cations and ruthenium(III) chelates // Photochemistry und Photobiology. 1971. Vol. 13. P. 123-133.
6. Tokel N. E., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. IX. Electrochemistry and emission from systems containing tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) dichloride // Journal of the American Chemical Society. 1972. Vol. 94. P. 2862–2863.
7. Martin J. E., Hart E. J., Adamson A. W., Gafney H., Halpern J. Chemiluminescence from the reaction of the hydrated electron with tris(bipyridyl)ruthenium(III) // Journal of the American Chemical Society. 1972. V. 94. P. 9238-9240.
8. Tokel-Takvoryan N. E., Hemingway R. E., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. XIII. Electrochemical and electrogenerated chemiluminescence studies of ruthenium chelates // Journal of the American Chemical Society. 1973. Vol. 95. P. 6582–6589.
9. Gafney H. D., Adamson A. W. Chemiluminescence. An illuminating experiment // Journal of Chemical Education. 1975. Vol. 52. P. 480-481.

10. Jonah C. D., Matheson M. S., Meisel D. Reaction of e_{aq}^- into excited states of $Ru(bpy)_3^{2+}$ // *Journal of the American Chemical Society*. 1978. Vol. 100. P. 1449-1456.
11. Gareev B. M., Yakshembetova L. R., Abdrahmanov A. M., Sharipov G. L. Mechanism of the $Ru(bpy)_3^{2+}$ single-bubble sonochemiluminescence in neutral and alkaline aqueous solutions // *Journal of Luminescence*. 2019. Vol. 208. P. 99-103.
12. Sharipov G. L., Yakshembetova L. R., Abdrahmanov A. M., Gareev B. M. Sonochemiluminescence of $Ru(bpy)_3^{3+}$ in aqueous solutions. Evidence of the formation of hydrated electrons during the single-bubble sonolysis in a neutral aqueous medium // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019. Vol. 58. P. 104674.
13. Gerardi R. D., Barnett N. W., Lewis S. W. Analytical applications of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(III) as a chemiluminescent reagent // *Analytica Chimica Acta*. 1999. Vol. 378. P. 1-41.
14. Gorman B. A., Francisa P. S., Barnett N. W. Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) chemiluminescence // *Analyst*. 2006. Vol. 131. P. 616-639.
15. Karavaev A. D., Voloshin A. I., Kazakov V. P. Chemiluminescence of Mn(II) complexes in oscillatory redox processes // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 1989. Vol. 25. P. 174-179.
16. Tsaplev Yu. B., Vasil'ev R. F., Trofimov A. V. Role of chemiexcited particles in permanganate reduction by citric acid: investigation with spectrophotometric and chemiluminescence methods // *High Energy Chemistry*. 2014. Vol. 48. P. 371-375.
17. Tsaplev Yu. B., Vasil'ev R. F., Trofimov A. V. Chemiluminescence quantum yield in permanganate reduction reactions in acid medium // *High Energy Chemistry*. 2014. Vol. 48. P. 191-196.
18. Tsaplev Yu. B., Vasil'ev R. F., Trofimov A. V. Chemiluminescence in reactions of manganese(III) reduction by lactic acid: two-electron mechanism of chemiexcitation // *High Energy Chemistry*. 2015. Vol. 49. P. 316-321.
19. Tsaplev Yu. B., Vasil'ev R. F., Trofimov A. V. Phenomenological features of chemiluminescence in manganese(III) reduction reactions // *High Energy Chemistry*. 2015. Vol. 49. P. 216-220.
20. Tsaplev Yu. B., Vasil'ev R. F., Trofimov A. V. Quenchers and inhibitors of chemiluminescence in the reduction reactions of Mn^{3+} // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2015. Vol. 89. P. 1103-1107.
21. Tsaplev Yu. B. Efficient generation of chemiluminescence during the reduction manganese(IV) ions with lactic acid // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2016. Vol. 90. P. 2481-2487.
22. Hindson B. J., Barnett N. W. Analytical applications of acidic potassium permanganate as a chemiluminescence reagent // *Analytica Chimica Acta*. 2001. Vol. 445. P. 1-19.
23. Adcock J. L., Francis P. S., Barnett N. W. Acidic potassium permanganate as a chemiluminescence reagent—A review // *Analytica Chimica Acta*. 2007. Vol. 601. P. 36-67.
24. Barnett N. W., Hindson B. J., Jones P., Smith T. A. Chemically induced phosphorescence from manganese(II) during the oxidation of various compounds by manganese(III), (IV) and (VII) in acidic aqueous solutions // *Analytica Chimica Acta*. 2002. Vol. 451. P. 181-188.
25. Adcock J. L., Francis P. S., Smith T. A., Barnett N. W. The characteristic red chemiluminescence from reactions with acidic potassium permanganate: further spectroscopic evidence for a manganese(II) emitter // *Analyst*. 2008. Vol. 133. P. 49-51.

26. Hindson C. M., Francis P. S., Hanson G. R., Adcock J. L., Barnett N. W. Mechanism of Permanganate Chemiluminescence // *Analytical Chemistry*. 2010. Vol. 82. P. 4174-4180.
27. Zhang Q., Cui H., Myint A., Lian M., Liu L. Sensitive determination of phenolic compounds using high-performance liquid chromatography with cerium(IV)-rhodamine 6G-phenolic compound chemiluminescence detection // *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1095. P. 94-101.
28. Kaczmarek M. Energy Transfer Processes of Chemiluminescence Reaction Systems with Cerium(IV) Ions and Their Analytical Application: A Review // *Journal of Fluorescence*. 2015. Vol. 25. P. 419-431.
29. Jimenez A. M., Navas M. J. Chemiluminescence Methods (Present and Future) // *Grasas y Aceites*. 2002. Vol. 53. P. 64-75.
30. Bulgakov R. G., Gazeeva D. R., Galimov D. I. Chemiluminescence of the Ce^{3+} ions, and the 1O_2 and $(^1O_2)_2$ molecular species of oxygen induced by active surface of the $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ crystals at reduction of Ce^{4+} to Ce^{3+} by water in heterogeneous system « $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ - C_6H_6 - H_2O » // *Journal of Luminescence*. 2017. Vol. 193. P. 159-165.
31. Yu J.-Sh., Zhou T.-Y. The electrochemistry and thin-layer luminescence spectroelectrochemistry of rhodamine 6G at a 4,4'-bipyridine-modified gold electrode // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001. Vol. 504. P. 89-95.
32. Пикаев А. К., Шилов В. П., Спицын В. И. Радиолиз водных растворов лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1983. С. 239.
33. Herron J. A., Kim J., Upadhye A. A., Huber G. W., Maravelias C. T. A general framework for the assessment of solar fuel technologies // *Energy Environ. Sci*. 2015. Vol. 8. P. 126-157.
34. Hatanaka S., Suslick K. S. Sonoluminescence from alkali-earth metal salts in sulfuric acid solutions // *Proceedings of Meetings on Acoustics*. 2019. Vol. 38. P. 45029.
35. Xia S., Han D., Gao H., Zhao Y., Qi H., Zhang C. Electrogenerated chemiluminescence of cyclometalated iridium(III) complexes with derived β -acetylacetonate as ancillary ligand // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016. Vol. 777. P. 101-107.
36. Tsaplev Yu. B. Chemiluminescence of Copper Ions during Their Reduction // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2004. Vol. 78. P. 2019-2022.
37. Tsaplev Yu. B. Chemiluminescence of first transition series metal ions in solution // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2004. Vol. 78. P. 201-204.
38. Yusov A. B., Fedoseev A. M. Curium and Americium chemiluminescence in redox reactions // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1991. Vol. 14. P. 201-206.
39. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. The first observation of emission of electronically-excited states of divalent Eu^{2+} ion in the new chemiluminescent system of $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ - Bu'_2AlH-O_2 and the energy transfer from Eu^{2+} ion to the trivalent ion, Tb^{3+} // *Journal of Luminescence*. 2013. Vol. 136. P. 95-99.
40. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. Peculiarities of bright blue liquid-phase chemiluminescence of the Eu^{2+} ion generated at interactions in the systems of $EuX_3 \cdot 6H_2O$ - THF - $R_3-nAlH_n-O_2$ ($X = Cl, NO_3$; $R = Bu^i, Et$ and Me ; $n = 0, 1$) // *Journal of Luminescence*. 2016. Vol. 172. P. 71-82.

41. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. The first registration of a green liquid-phase chemiluminescence of the divalent Eu^{2+} ion in interaction of β -diketonate complexes $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{fod})_3$ and $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with Bu^i_2AlH in THF with the participation of oxygen // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 52132-52140.
42. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. The first example of generation and emission of divalent Sm^{2+} ion in a liquid-phase chemiluminescence in the system $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{THF} - \text{Bu}^i_2\text{AlH} - \text{O}_2$ // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2015. Vol. 300. P. 1-5.
43. Galimov D. I., Yakupova S. M., Bulgakov R. G. Acceleration of $\text{Sm}(\text{III}) \rightarrow \text{Sm}(\text{II})$ reduction under the combined action of the chemical reductant diisobutylaluminum hydride and UV irradiation // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2022. Vol. 425. P. 113711.
44. Kulmala S., Hakanen A., Laine E., Haapakka K. X-ray irradiation-induced optical luminescence of terbium(III) chelates in aqueous solutions // *Journal of Alloys and Compounds*. 1995. Vol. 225. P. 279-283.
45. Kulmala S., Ala-Kleme T., Latva M., Haapakka K., Hakanen A. Sonoluminescence of chelated terbium(III) in aqueous solution // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. Vol. 92. P. 2529-2533.
46. Sharipov G. L., Gareev B. M., Vasilyuk K. S., Galimov D. I., Abdrakhmanov A. M. New sonochemiluminescence involving solvated electron in $\text{Ce}(\text{III})/\text{Ce}(\text{IV})$ solutions // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021. Vol. 70. P. 105313.
47. Gareev B. M., Vasilyuk K. S., Galimov D. I., Sharipov G. L., Dzhemilev U. M. Chemiluminescence of lanthanide ions $\text{Ln}^{(n-1)+}$ during reduction of Ln^{n+} with a solvated electron // *Dokl. Phys. Chem.* 2020. Vol. 494. P. 147-150.
48. Sharipov G. L., Gareev B. M., Vasilyuk K. S., Galimov D. I., Abdrakhmanov A. M. Generation of excited Sm^{2+} ion and luminescence during sonochemical reduction of Sm^{3+} by solvated electron // *Journal of Luminescence*. 2022. Vol. 246. P. 118859.
49. 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 // *Journal of Luminescence*. 2022. Vol. 244. P. 118743.

Chemical generation of electronically excited states of lanthanide ions and other variable valence metals during their reduction

K. S. Vasilyuk*, D. I. Galimov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: kristina.vasiluk@inbox.ru

This review systematizes and briefly describes the known cases of generation of electronically excited states of transition metals Me^{n+} ($Me = Ru, Mn, Cu$ и др.; $n = 2-4$), including lanthanide ions ($Me = Ce, Tb, Eu, Sm$; $n = 3-4$), in the reduction reactions $Me^{n+} + e^- \rightarrow *Me^{(n-1)+}$. These chemiluminescence reactions have formed the basis of many chromatographic and chemical methods of analysis, in particular for the determination of drugs, a large number of bioactive compounds in various matrices, phenolic compounds in water, etc. Despite their wide demand, the mechanisms of many chemiluminescent reactions, as it turns out, have not yet been identified, and the nature of the emitting centers has not been fully established.

Keywords: chemiluminescence, electronically excited states, reduction reactions, transition metals, lanthanides