

На правах рукописи



ВАСИЛЮК КРИСТИНА СЕРГЕЕВНА

**ГЕНЕРАЦИЯ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ИОНОВ
Eu²⁺ и Sm²⁺ В РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ АЛЮМИНИЙАЛКИЛОВ И
СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2023

Работа выполнена в лаборатории химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН).

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, **Галимов Дим Иршатович**

Официальные оппоненты: **Трофимов Алексей Владиславович**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, заместитель директора по науке, заведующий лабораторией фото- и хемилюминесцентных процессов

Юсупов Азат Равилевич, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы», руководитель Института физики, математики, цифровых и нанотехнологий

Ведущая организация: **Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова** – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань

Защита диссертации состоится «15» февраля 2024 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.479.04, на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимского университета науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, email: ismagilovaas@yandex.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 202_ г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор физико-математических наук, доцент



Исмагилова Альбина Сабирьяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Хемилюминесценция (ХЛ) – это свечение, эмиттеры которого образуются в химической реакции. До середины XX века хемилюминесценцию считали редким, экзотическим явлением. Позднее, благодаря появлению высокочувствительных приемников света, её обнаружили во многих «обычных» химических реакциях: при термическом распаде перекисей и гидроперекисей,¹ гипонитрита,² окислительной деструкции полимеров,³ что позволило по-новому взглянуть на механизмы процессов, протекающих в этих реакциях. В настоящее время интерес к ХЛ вызван не только фундаментальными аспектами, но и реальной возможностью использования этого явления в аналитической химии, медицине, при производстве химических источников света и т.д. Традиционно, из-за способности к яркой люминесценции, в качестве эмиттеров ХЛ используются ионы трехвалентных лантанидов. В отличие от них, ХЛ с генерацией возбужденных состояний ионов двухвалентных лантанидов исследована в гораздо меньшей степени. Например, первые сообщения о регистрации жидкофазной ХЛ с излучением света ионами Ln^{2+} появились лишь в 2013 году на примере европия⁴ и в 2015 году на примере самария⁵. Установлено, что эмиттеры данной ХЛ – Eu^{2+*} и Sm^{2+*} – образуются в хемилюминесцентных системах « Ln^{3+} -алюминийалкил- O_2 » в результате протекания последовательно-параллельных реакций: (а) – восстановления $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ 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 первичного эмиттера на ион Ln^{2+} . Тем временем, очевидно, что в системах, содержащих Ln^{3+} и восстановитель, образование ионов Ln^{2+*} возможно на стадии восстановления Ln^{3+} в элементарном химическом акте: $\text{Ln}^{3+} + \text{восстановитель} \rightarrow \text{Ln}^{2+*}$ при достаточном для возбуждения Ln^{2+*} запасе химической энергии реакции. Несмотря на широкое изучение окислительно-восстановительных превращений соединений лантанидов, примеры подобной ХЛ с генерацией Ln^{2+*} в литературе практически отсутствуют.

¹ Васильев Р.Ф., Карпухин О.Н., Шляпинтох В.Я. // ДАН СССР. 1959. № 125. С. 106.

² Holden H., Kutschke K. // Canad. J. Chem. 1961. V. 39. P. 1552.

³ Ashby G. // J. Polymer Sci. 1961. V. 50. P. 99.

⁴ Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. // J. Lumin. 2013. V. 136. P. 95.

⁵ Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. // J. Photochem. Photobiol. A. 2015. V. 300. P. 1.

С учетом изложенного выше, становится ясно, что выявление возможности генерации излучательных электронно-возбужденных состояний в реакциях $\text{Ln}^{3+} + \text{восстановитель} \rightarrow \text{Ln}^{2+*}$, дальнейшее изучение закономерностей ХЛ в системах « Ln^{3+} -восстановитель- O_2 » и выяснение возможностей практического применения этой ХЛ представляют собой актуальные задачи физической химии лантанидов.

Работа выполнена в соответствии с планами Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН по теме «Механизмы окислительно-восстановительных реакций ионов переходных и редкоземельных металлов с участием электронно-возбужденных состояний» (№ гос. регистрации FMRS-2022-0077), а также поддержана грантом РФФИ «Аспиранты» № 20-33-90199.

Степень разработанности темы. Анализ литературных данных показал, что подавляющая часть исследований люминесценции ионов двухвалентных лантанидов посвящена изучению их фотолюминесценции (ФЛ) в твердых матрицах – стеклах, фосфорах и полимерах. Это обусловлено более высокой стабильностью Ln^{2+} в твердой фазе и широким практическим применением в качестве допантов для люминесцентных материалов.⁶ Люминесценция ионов двухвалентных лантанидов в индивидуальном виде и жидкой фазе исследована в гораздо меньшей степени.⁷ В частности, это касается и хемилюминесценции при окислительно-восстановительных превращениях ионов лантанидов.

Целью работы является разработка новых методов генерации излучательных электронно-возбужденных состояний ионов Eu^{2+} и Sm^{2+} в окислительно-восстановительных процессах с участием алюминийалкилов и сольватированного электрона, обеспечивающих высокую экзотермичность химических реакций.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

1. Изучение механизмов генерации возбужденных ионов двухвалентных лантанидов Ln^{2+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Tm}$) в облучаемых ультразвуком растворах $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде и этиленгликоле с идентификацией эмиттеров свечения;
2. Изучение закономерностей ХЛ в системе « $\text{EuL}_2\text{-}^i\text{Bu}_2\text{AlH-O}_2\text{-ТГФ}$ » ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с идентификацией эмиттеров свечения, установлением механизма генерации Eu^{2+*} и определением квантовых выходов ХЛ;

⁶ Qin X., Liu X., Huang W. et al // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 4488.

⁷ Jenks T.C., Allen M.J. Divalent Lanthanide Luminescence in Solution. In book: Modern Applications of Lanthanide Luminescence, Springer, 2021.

3. Разработка нового количественного метода определения молекулярного кислорода в газовой фазе на основе хемилюминесцентных композиций «EuL_{2/3}·xH₂O-AOC-O₂-Sol» (L = Cl, Br, I, NO₃, CH₃COO, fod, tmhd, acac; AOC = Me₃Al, Et₃Al, ¹Bu₃Al, ¹Bu₂AlH; Sol = гексан, бензол, толуол, п-ксилол, дихлорметан, 1,4-диоксан, ТГФ);

4. Изучение спектрально-энергетических характеристик люминесценции ионов двухвалентного европия в составе его базовых соединений – дигалогенидов EuL₂ (L = Cl, Br, I) в растворе и твёрдом виде.

Научная новизна. Впервые обнаружены и изучены три новые хемилюминесцентные реакции, обусловленные генерацией возбуждённых ионов двухвалентного европия и самария с последующей их излучательной дезактивацией. Установлено, что эмиттеры ХЛ – ионы Eu^{2+*} и Sm^{2+*} – образуются: (1) – в элементарном акте сонохимического восстановления ионов трехвалентного европия Eu³⁺ и самария Sm³⁺; (2) – в результате безызлучательного переноса энергии возбуждения от первичного эмиттера ХЛ на ион Eu²⁺.

Теоретическая и практическая значимость работы. Впервые разработан сонохимический подход к генерации возбужденных ионов двухвалентных европия и самария, изучен ряд закономерностей процесса восстановления Ln³⁺ до Ln²⁺. Учитывая, что возбужденные ионы европия и самария обладают высокими восстанавливающими свойствами ($E_{ок} \leq -2.9$ В), способность Ln²⁺ к соногенерируемому свечению предопределяет большой потенциал широкого использования этого явления в катализе и многочисленных реакциях органического синтеза.

Зарегистрирована и изучена яркая ХЛ, возникающая при автоокислении диизобутилалюминий гидроксида кислородом в присутствии дигалогенидов европия. Установлено, что обнаруженная ХЛ является самой яркой ($\phi_{ХЛ} = 0,015 - 0,48$ %) и продолжительной (время свечения от 20 минут до нескольких суток) среди известных хемилюминесцентных реакций с участием ионов лантанидов. Благодаря высокой чувствительности к кислороду, обнаруженная ХЛ перспективна для создания нового метода определения молекулярного кислорода в инертных газах с пределом обнаружения равным 0,18 ppm.

Методология и методы исследования. Основным методом исследования в работе является хемилюминесценция. Высокая экзотермичность химических реакций с участием ионов лантанидов, сольватированного электрона и алюминийорганических соединений, способствующая образованию промежуточных и/или конечных продуктов реакции в электронно-возбуждённом состоянии, наравне с исключительно высокой чувствительностью ХЛ, делает этот метод удобным инструментом для

изучения механизмов химических превращений ионов лантанидов. С целью интерпретации природы эмиттеров и полученных зависимостей ХЛ также были использованы методы фотолюминесценции, спектрофотометрии и теория функционала плотности PBE/3 ζ , реализованная в программе Природа 11.

Положения, выносимые на защиту:

- Способность ионов европия и самария к хемилюминесценции в облучаемых ультразвуком растворах вследствие химической генерации электронно-возбужденных состояний Eu^{2+*} и Sm^{2+*} при восстановлении Eu^{3+} и Sm^{3+} сольватированным в этиленгликоле электроном;
- Яркая хемилюминесценция, наблюдаемая при окислении алюминийорганических соединений кислородом (АОС) в присутствии дигалогенидов европия EuL_2 ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Эмиттер обнаруженной ХЛ – двухвалентный ион европия Eu^{2+*} – образуется в системе в результате безызлучательного переноса энергии возбуждения от первично-возбужденного продукта реакции окисления алкилгидрида ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом на ион Eu^{2+} ;
- Влияние природы и концентрации исходных реагентов, растворителя, температуры и других факторов на спектрально-яркостные и кинетические характеристики ХЛ, генерируемой в системе « $\text{EuL}_{2/3} \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{АОС} - \text{O}_2 - \text{Sol}$ » ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{CH}_3\text{COO}, \text{fod}, \text{tmhd}, \text{acac}$; $\text{АОС} = \text{Me}_3\text{Al}, \text{Et}_3\text{Al}, {}^i\text{Bu}_3\text{Al}, {}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$; $\text{Sol} =$ гексан, бензол, толуол, п-ксилол, дихлорметан, 1,4-диоксан, ТГФ). Установлено, что оптимальными по спектрально-яркостным характеристикам ХЛ и воспроизводимости результатов измерений являются хемилюминесцентные композиции $[\text{EuL}_{2/3} \cdot x\text{H}_2\text{O} - {}^i\text{Bu}_2\text{AlH} - \text{O}_2 - \text{ТГФ}]$ с загрузкой $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, EuBr_2 и $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в качестве усилителей свечения, алкилгидрида ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ в качестве субстрата окисления и ТГФ в качестве растворителя. Оптимальный температурный интервал для проведения реакции – от 289 до 311 К;
- Новый количественный метод определения молекулярного кислорода в инертных газах с нижним пределом обнаружения, равным 0,18 ppm, полученный на основании хемилюминесцентных композиций « $\text{EuL}_{2/3} \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{АОС} - \text{O}_2 - \text{Sol}$ » ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{fod}$);
- Батохромный сдвиг максимумов в спектрах люминесценции иона Eu^{2+} в составе твердых дигалогенидов европия, который обусловлен нефелоксетическим эффектом,⁸ проявляющимся в увеличении степени ковалентности связи $\text{Eu}(\text{II}) - \text{L}$ в результате поляризации лиганда L , приводящей к снижению энергии излучательного $4f^65d^1$ -уровня в ионе Eu^{2+} .

⁸ Петрашень М.И., Абаренков И.В., Кристофель Н.Н. // Опт. и спектр. 1960. № 9. С. 276.

Достоверность полученных результатов подтверждается их многократной воспроизводимостью, использованием современных приборов и физико-химических методов анализа, обсуждением на международных и российских научных конференциях, а также публикациями в рецензируемых и авторитетных в области оптической спектроскопии международных и российских журналах.

Апробация работы. Результаты работы доложены и/или представлены на Всероссийской конференции «Российский день редких земель» (Новосибирск, 2020; Казань, 2022), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов» (Москва, 2020; Москва, 2021), XXXIII Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2021), XVI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2019), Всероссийской молодёжной научной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2020) и других научных конференциях.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 26 научных трудов, из которых – 6 это научные статьи, в том числе: 1 статья в рецензируемом журнале, рекомендованном ВАК Российской Федерации, 5 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus; и тезисы 20 докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: от постановки задач до выполнения экспериментальной части работы, анализа и интерпретации полученных результатов, а также представлении докладов по теме работы на конференциях, написании статей и диссертации.

Объём и структура диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы (119 наименований). Объём диссертации составляет 98 страниц, включая 50 рисунков, 7 таблиц, 5 схем.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В литературном обзоре рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства соединений двухвалентного европия и самария в жидкой фазе. Особое внимание уделено известным примерам химической генерации электронно-возбуждённых состояний ионов лантанидов и других металлов переменной валентности в элементарном акте их восстановления. В обзоре также приведены общие

представления о люминесцентных методах определения молекулярного кислорода в газах и растворах.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В главе 2 приведены методики очистки исходных соединений, газов, растворителей; методы проведения окислительно-восстановительных реакций с участием ионов лантанидов, алюминийалкилов и сольватированного электрона, а также методики выполнения люминесцентных измерений с описанием экспериментального оборудования.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Генерация электронно-возбуждённых состояний ионов Eu^{2+} и Sm^{2+} при сонохимическом восстановлении Eu^{3+} и Sm^{3+} сольватированным электроном

С целью разработки новых подходов к химической генерации возбужденных ионов двухвалентных лантанидов были изучены закономерности процесса восстановления ионов европия, самария, иттербия и тулия при сонолизе их растворов. Предпосылкой для положительного результата явилась работа,⁹ в которой впервые показана возможность генерации сонохемилюминесценции (СХЛ), возникающей при сонолизе раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в воде и этиленгликоле. Эмиттер СХЛ – электронно-возбужденный ион трехвалентного церия – образуется в результате восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} (Ce^{3+*}) сольватированным электроном (e_s).

Изучение соногенерируемого свечения проводили при воздействии на растворы $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Tm}$) в воде и этиленгликоле ультразвука с частотой ~ 26 кГц. На этой частоте в резонаторе возникала стоячая волна с пучностью в его центре, где левитирует пульсирующий светящийся пузырек. При акустическом давлении $p_a = 1,2$ бар он неподвижен и наблюдается однопузырьковая сонолюминесценция (ОПСЛ). При $p_a = 1,32-1,36$ бар пузырек движется возле центра стабилизации. В этом случае наблюдается ОПСЛ в режиме движения (ОПСЛ-РД).

Вместе с тем, в спектрах ОПСЛ и ОПСЛ-РД воды и этиленгликоля (рисунок 1, 1) наблюдаются идентичные полосы континуумов свечения плазмы, сформированной растворителем. Подобные континуумы имеют место во многих жидкостях и обусловлены свечением, возникающим в пузырьке неравновесной плазмы.

⁹ Sharipov G.L., Gareev B.M., Vasilyuk K.S. et al // Ultrason. Sonochem. 2021. V. 70. 105313.

В растворах солей $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Tm}$) как в воде, так и в этиленгликоле ($[\text{Ln}^{3+}] = 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$) континуумы спектров ОПСЛ и ОПСЛ-РД остаются практически неизменными, кроме двух случаев. Так, в спектрах ОПСЛ-РД растворов $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле на фоне континуума появляется дополнительная широкая полоса с максимумом при 465 нм в случае европия (рисунок 1, 2) и при 754 нм в случае самария (рисунок 2, 2).

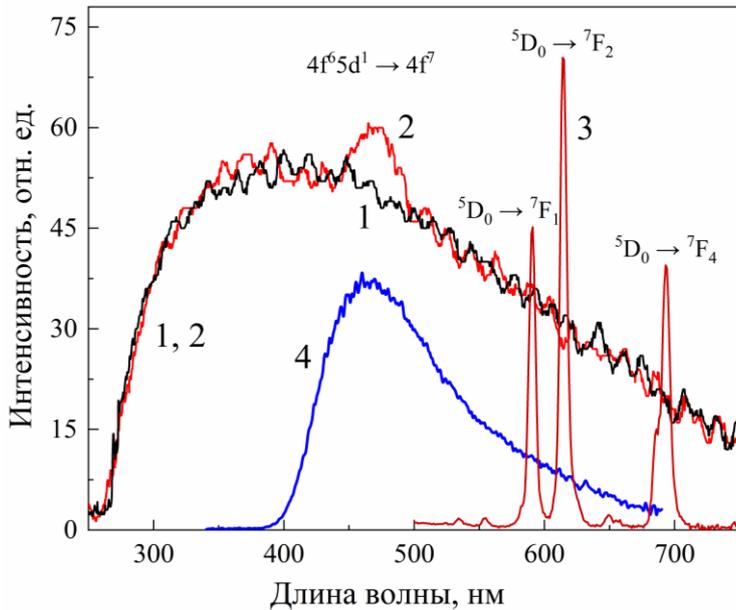


Рисунок 1 – Спектры ОПСЛ-РД этиленгликоля (1) и $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле (2) при $p_a = 1,36$ бар, 3 – спектр ФЛ $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле ($\lambda_{\text{возб}} = 393$ нм), 4 – спектр ХЛ в системе EuCl_2 - ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ -ТГФ- O_2 . $[\text{Eu}] = 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$ (2, 3), 10^{-2} моль·л $^{-1}$ (4).

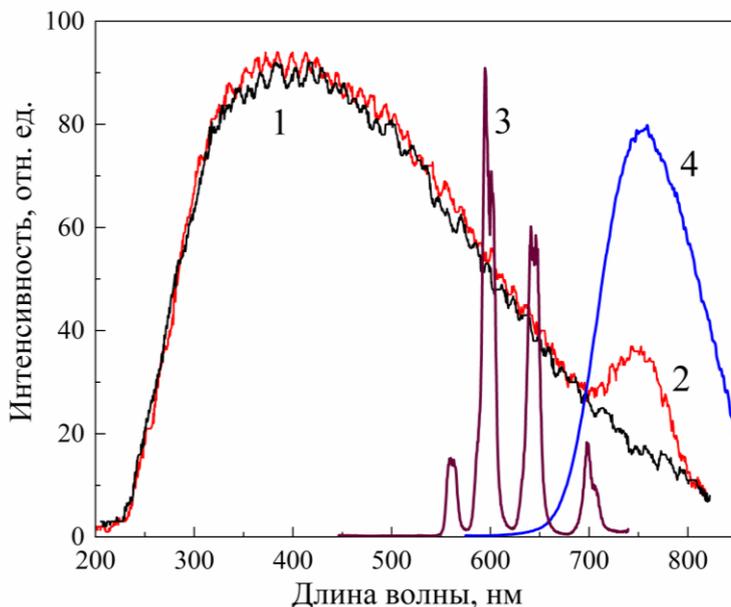


Рисунок 2 – Спектры ОПСЛ-РД этиленгликоля (1) и $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле (2); спектры ФЛ $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3) в этиленгликоле и $\text{SmCl}_2 \cdot (\text{THF})_2$ (4) в ТГФ. $[\text{Sm}] = 10^{-3}$ (2, 3), 10^{-2} моль·л $^{-1}$ (4). $\lambda_{\text{возб}} = 405$ (3), 488 нм (4).

В случае иттербия и тулия изменения в спектрах ОПСЛ и ОПСЛ-РД не обнаружены. На основании близости положений максимумов в спектрах СХЛ, ФЛ растворов EuCl_2 и $\text{SmCl}_2 \cdot (\text{THF})_2$ в этиленгликоле, а также ХЛ при окислении ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом в присутствии EuCl_2 , $\text{SmCl}_2 \cdot (\text{THF})_2$, сделан вывод, что эмиттерами обнаруженной СХЛ являются возбужденные ионы двухвалентного европия и самария

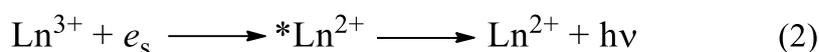
соответственно. Данный факт свидетельствует о том, что в ходе сонолиза растворов $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле движущимся пузырьком имеют место процессы восстановления $\text{Eu}^{3+} + e_s \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ и $\text{Sm}^{3+} + e_s \rightarrow \text{Sm}^{2+}$.

Для интерпретации механизма генерации Eu^{2+*} и Sm^{2+*} при ультразвуковом облучении растворов $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле изучено влияние на спектры ОПСЛ-РД катиона H^+ – эффективного акцептора сольватированного электрона. Установлено, что добавка H_2SO_4 ($0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) полностью тушит обнаруженную СХЛ, хотя при такой концентрации добавка кислоты не влияет на квантовый выход ФЛ EuCl_2 и $\text{SmCl}_2 \cdot (\text{THF})_2$ в этиленгликоле. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что Eu^{2+*} и Sm^{2+*} образуются в результате сонохемилюминесцентной реакции восстановления $\text{Ln}^{3+} + e_s \rightarrow * \text{Ln}^{2+}$.

С целью объяснения отсутствия СХЛ в случае иттербия и тулия проведена теоретическая оценка изменения свободной энергии процесса переноса электрона ΔG с применением известных потенциалов редокс-пар $E^0(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$, e_s ($E^0 = -2,9 \text{ В}$ в воде), значений энергии возбужденных $5d^1$ -состояний ионов Yb^{2+} ($2,88\text{-}3,10 \text{ эВ}$), Sm^{2+} ($1,58\text{-}1,64 \text{ эВ}$), Eu^{2+} ($2,53\text{-}3,18 \text{ эВ}$) и Tm^{2+} ($2,27\text{-}2,48 \text{ эВ}$). Полученные с учетом влияния среды ($0,2 \text{ В}$) значения ΔG ($+1,95$, $+1,55$, $+2,75$ и $+0,83 \text{ В}$ для иттербия, самария, европия и тулия соответственно) позволяют спрогнозировать генерацию ХЛ при взаимодействии ионов Eu^{3+} и Sm^{3+} с сольватированным электроном. Для иттербия и тулия процесс переноса электрона с заселением $5d^1$ -уровней Yb^{2+} и Tm^{2+} – эндотермический, поэтому для них СХЛ в реакции $\text{Ln}^{3+} + e_s \rightarrow \text{Ln}^{2+*}$ не наблюдается.

На основании известных литературных данных и полученных результатов предложена следующая вероятная схема генерации СХЛ (Схема 1). На первой стадии процесса однопузырькового сонолиза этиленгликоля (Схема 1, 1), наряду с другими первичными продуктами ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и др.), образуется сольватированный электрон. Последний за счет высокого потенциала восстановления ($E^0 = -2,9 \text{ В}$ в воде) восстанавливает ионы трехвалентных европия и самария до двухвалентного состояния, некоторая часть которых образуется в электронно-возбужденном состоянии (Схема 1, 2). В присутствии источника протонов – эффективного акцептора сольватированного электрона – идет конкурирующая реакция 3 (Схема 1). При этом образующийся в ходе сонолиза атом водорода также способен восстанавливать ионы Eu^{3+} и Sm^{3+} (Схема 1, 4). Однако, несмотря на термодинамическую вероятность протекания реакции 4 ($\Delta G = -0,95 \text{ В}$), энергетический запас для генерации Eu^{2+*} и Sm^{2+*} по (4), а также по другим возможным реакциям с восстановительными частицами, не достаточен. Поэтому добавка серной кислоты в исследуемые системы приводит к тушению СХЛ.

Таким образом, обнаружена и изучена новая сонохемилюминесценция, возникающая при ультразвуковом облучении растворов $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле в режиме движения одиночного пузырька. Эмиттеры СХЛ – Eu^{2+*} и Sm^{2+*} – генерируются в элементарном акте одноэлектронного восстановления ионов Eu^{3+} и Sm^{3+} сольватированным электроном. Можно предположить, что обнаруженное свойство – генерация и излучение иона лантанида Ln^{2+*} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$) при восстановлении Ln^{3+} сольватированным электроном при условии энергетической достаточности реакции восстановления, является общим как для ионов лантанидов, так и других переходных металлов.



$\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$; P - продукты сонолиза $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$: $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{CH}_2\text{OH}^{\cdot}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^{\cdot}$ и др.

Схема 1 – Предполагаемый механизм генерации Ln^{2+*} при восстановлении Ln^{3+} сольватированным электроном.

3.2. Ярко-голубая или зелёная хемилюминесценция при окислении алюминийалкилов кислородом в присутствии дигалогенидов европия EuL_2

Первый пример жидкофазной ХЛ, обусловленной генерацией и излучением двухвалентного иона лантанида, продемонстрирован в работе⁴ при окислении алюминийорганических соединений (АОС) кислородом в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) в присутствии трихлорида европия $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эмиттер голубой ХЛ – Eu^{2+*} – образуется в системе *in situ*, в результате одновременно протекающих процессов: (а) – дегидратации $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и восстановления $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, (б) – окисления алюминийалкилов кислородом до триплетно-возбужденных карбонильных соединений, (в) – передачи энергии от первичного эмиттера ХЛ – карбонильных соединений в возбужденном состоянии – на ион Eu^{2+} . Первый процесс требует определенного времени (более 5-7 мин), что не позволяет быстро достичь максимальной концентрации ионов двухвалентного европия в реакционном растворе и соответственно приводит к значительному снижению яркости ХЛ.

В этой связи были изучены закономерности генерации ХЛ в системе EuL_2 -АОС-ТГФ- O_2 ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; АОС = $\text{Me}_3\text{Al}, \text{Et}_3\text{Al}, {}^i\text{Bu}_3\text{Al}, {}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$), где в качестве исходных

соединений европия взяты дигалогениды EuL_2 , содержащие «готовый» ион двухвалентного европия. В результате установлено, что продолжительность, яркость и цвет ХЛ в исследуемой системе существенно зависят от природы аниона L^- , связанного с ионом Eu^{2+} , и АОС. При окислении диалкилгидрида ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ молекулярным кислородом в ТГФ в присутствии EuI_2 наблюдается ярко-зеленая ХЛ (далее ХЛ-I) с максимумом в спектре ХЛ при 530 нм. В присутствии EuCl_2 и EuBr_2 возникает ярко-голубая ХЛ с $\lambda_{\text{max}} = 468$ (ХЛ-Cl) и 470 нм (ХЛ-Br) соответственно (рисунок 3). При использовании вместо ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ триалкилаланов Me_3Al , Et_3Al , ${}^i\text{Bu}_3\text{Al}$ и всех дигалогенидов европия наблюдается только сине-голубая ХЛ. Данные эксперименты однозначно свидетельствуют, что необходимым условием генерации эмиттеров ярко-зелёной ХЛ является наличие в редокс-системе соединений с активной Al-H связью и молекулярных форм йода.

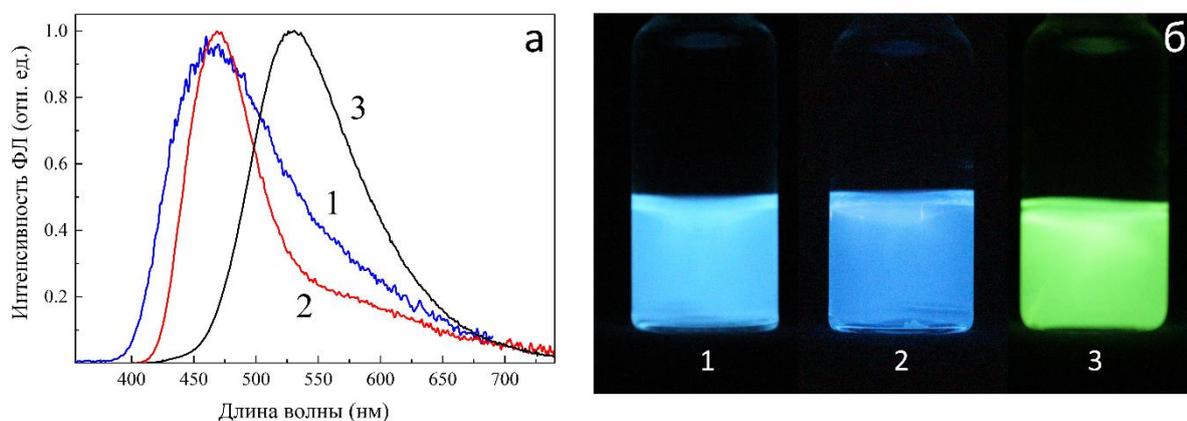


Рисунок 3 – Спектры ХЛ (а) и фотографии (б) ХЛ-Cl (1), ХЛ-Br (2) и ХЛ-I (3), возникающей после добавления ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ (0,2 мл, 0,8 ммоль) к растворам EuL_2 (0,02 ммоль) в ТГФ (2 мл), насыщенных воздухом.

Эмиттером синей и зеленой ХЛ в исследуемых системах EuL_2 - ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ -ТГФ- O_2 независимо от природы аниона является возбужденный ион Eu^{2+*} , излучающий в результате межконфигурационного $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ перехода. Этот вывод основан на двух основных экспериментальных фактах. Во-первых, измеренные спектры ХЛ представляют собой широкие бесструктурные полосы (рисунок 3), характерные для люминесценции иона Eu^{2+} . Во-вторых, измеренные времена жизни возбужденного состояния Eu^{2+} в реакционных растворах находятся в наносекундном диапазоне ($\tau = 185,7\text{-}249,3$ нс), также характерном для Eu^{2+*} .

Генерация голубой или зеленой ХЛ, наблюдаемой при окислении ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ в ТГФ в присутствии дигалогенидов EuL_2 , осуществляется по тому же механизму (схема 2), что и ХЛ в системе $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ -ТГФ- O_2 , благодаря близкому составу

реакционных растворов и схожим люминесцентным характеристикам. Эмиттер ХЛ – ион Eu^{2+} – возбуждается путем акцептирования энергии электронного возбуждения от первичного эмиттера ХЛ – триплетно-возбужденного изомаляного альдегида, образующегося при окислении ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом.

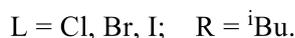
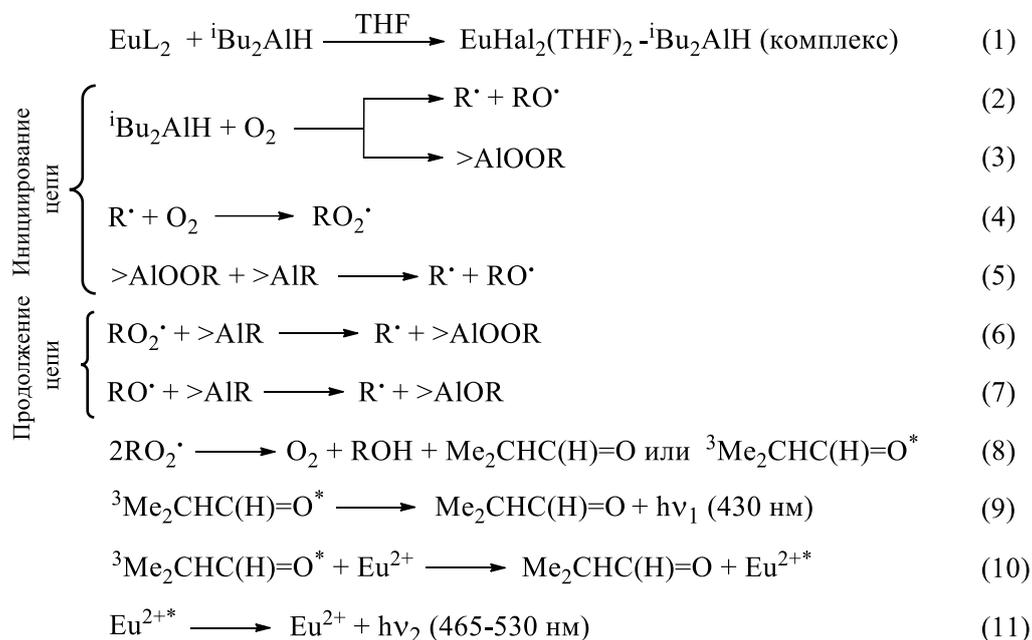


Схема 2 – Предполагаемый механизм генерации электронно-возбужденных состояний ионов европия Eu^{2+*} при окислении ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом в присутствии EuL_2 ($\text{L} = \text{Cl, Br, I}$).

Кинетика ХЛ в системах $\text{EuL}_2\text{-}{}^i\text{Bu}_2\text{AlH-TTF-O}_2$ ($\text{L} = \text{Cl, Br, I}$) также сильно зависит от природы аниона при катионе европия (рисунок 4). Время достижения максимальной интенсивности ХЛ для всех трех галогенид-анионов примерно одинакова и составляет 2-3 с.

Хемилюминесцентные системы с загрузкой дихлорида и дибромида европия характеризуются быстроспадающими кинетическими кривыми (время высвечивания около 20 минут). Спады кинетических кривых при их линеаризации в координатах обратной интенсивности ХЛ от времени соответствуют уравнению реакции второго порядка, что указывает на классический механизм окисления алюминийорганических соединений без каких-либо добавок.¹⁰ Для ХЛ с загрузкой диодида европия наблюдается гораздо более продолжительное свечение (при ограниченном доступе

¹⁰ Bulgakov R.G., Kazakov V.P., Tolstikov G.A. // J. Organomet. Chem. 1990. V. 387. P. 11.

кислорода 2-3 суток). В случае EuI_2 спад кинетической кривой при её линейризации описывается уравнением реакции нулевого порядка.

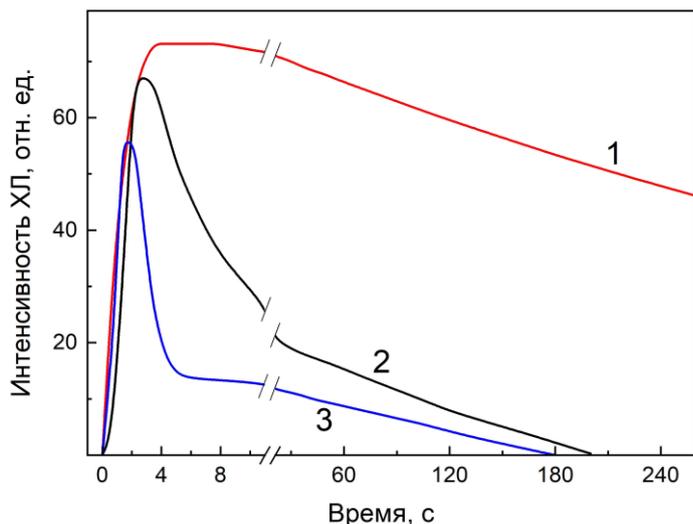


Рисунок 4 – Кинетика ХЛ в системе $\text{EuL}_2\text{-}i\text{Bu}_2\text{AlH-TGF-O}_2$, где $L = \text{I}$ (1), Cl (2), Br (3). $T = 298 \text{ K}$.

Квантовые выходы ХЛ ($\phi_{\text{ХЛ}}$), определенные с помощью хемилюминесцентного стандарта – реакции окисления люминола пероксидом водорода в присутствии гемина, также зависят от природы галогенид-аниона согласно следующему ряду: 0,48% (ХЛ-I) > 0,027% (ХЛ-Cl) > 0,015% (ХЛ-Br). Полученное значение квантового выхода для системы ХЛ-I (0,48%) сравнимо с квантовым выходом (1,28%) «люминольной» ХЛ, но гораздо ниже $\phi_{\text{ХЛ}}$ для рекордно яркой пероксиоксалатной ХЛ (1-23%).¹¹ В любом случае обнаруженная ХЛ является самой яркой и продолжительной среди известных хемилюминесцентных реакций,¹² эмиттерами которых являются ионы лантанидов.

3.3. Хемилюминесцентный метод определения кислорода в инертных газах с использованием соединений Eu^{2+}

Обнаруженная яркая ХЛ в системе $\text{EuL}_2\text{-}i\text{Bu}_2\text{AlH-TGF-O}_2$ сильно зависит от содержания кислорода в реакционном растворе. Свечение полностью отсутствует при удалении кислорода и легко регистрируется невооружённым глазом при ограниченном доступе на поверхности раздела фаз «растворитель-воздух» в течение 2-3 дней (рисунок 5). Такая высокая чувствительность исследуемой системы даже к следовым количествам кислорода предопределяет возможность использования этой ХЛ для создания количественного метода определения O_2 в газах и растворах.

¹¹ Roda A., Chemiluminescence and bioluminescence: past, Present and future, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2011.

¹² Bulgakov R.G., Galimov D.I., Chemiluminescence of lanthanide ions. In book: A Comprehensive Guide to Chemiluminescence, Nova Science Publisher, 2019.

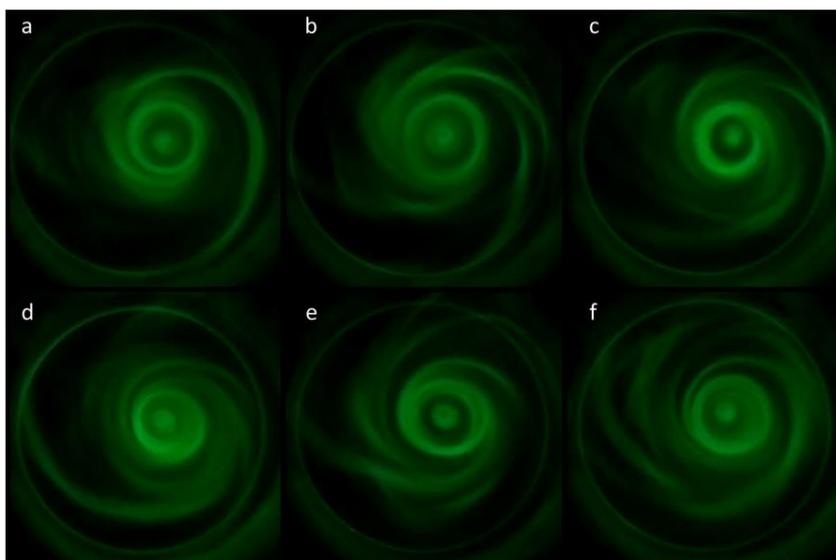


Рисунок 5 – Фотографии ХЛ-I, возникающей при добавлении 0,8 ммоль ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ к раствору EuI_2 (0,02 ммоль) в ТГФ (2 мл), зарегистрированной при разных экспозициях: 5 (a), 10 (b), 15 (c), 20 (d), 25 (e) и 30 с (f).

С целью установления оптимальных условий возбуждения ХЛ, возникающей при окислении АОС молекулярным кислородом в присутствии соединений европия и позволяющей использовать ее для определения концентраций O_2 , было изучено влияние на количественные параметры ХЛ ряда экспериментальных условий с применением оригинальной установки.

Путем варьирования природы лиганда в исходном соединении двух- (EuL_2 , $L = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и трёхвалентного европия ($\text{EuL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $L = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{CH}_3\text{COO}, \text{fod}, \text{tmhd}, \text{asac}$; $x = 0-6$), алюминийорганического соединения ($\text{АОС} = \text{Me}_3\text{Al}, \text{Et}_3\text{Al}, {}^i\text{Bu}_3\text{Al}, {}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$), растворителя (гексан, бензол, толуол, п-ксилол, дихлорметан, 1,4-диоксан, ТГФ), температуры (от 283 до 329 К) и других факторов установлено, что оптимальными по спектрально-яркостным характеристикам ХЛ и воспроизводимости результатов измерений являются хемилюминесцентные композиции $[\text{EuL}_{2/3} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot {}^i\text{Bu}_2\text{AlH} \cdot \text{ТГФ}]$ с нагрузкой $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, EuBr_2 и $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (рисунок 6) в качестве усилителей свечения, алкилгидрида ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ в качестве субстрата окисления и ТГФ в качестве растворителя (рисунок 7). Оптимальный температурный интервал для проведения реакции – от 289 до 311 К.

Таким образом, на основании приведенных выше результатов выбраны три наиболее оптимальные по спектрально-яркостным характеристикам системы, включающие соединения как двухвалентного, так и трёхвалентного европия.

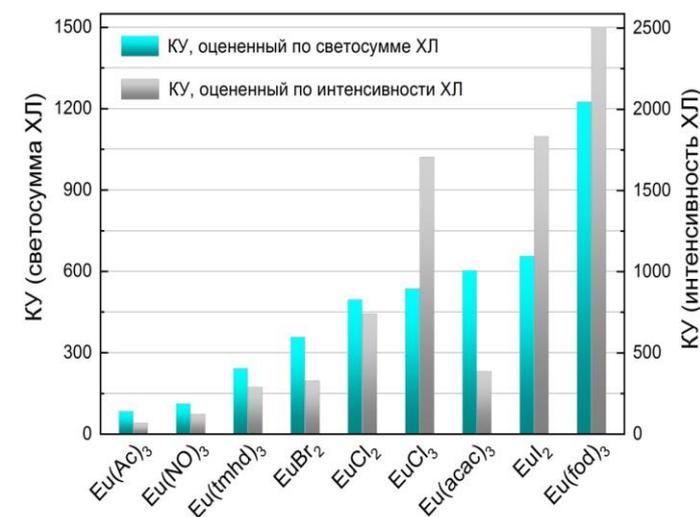


Рисунок 6 – Влияние природы исходного соединения европия на коэффициент усиления ($KУ = I/I_0$) хемилюминесценции, оцененный по интенсивности и светосумме ХЛ в системе $[EuL_{2/3} \cdot xH_2O - iBu_2AlH - TГФ - O_2]$. $[O_2] = 0,7 \text{ ppm}$, $[EuL_{2/3} \cdot xH_2O] = 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[iBu_2AlH] = 0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $V(TГФ) = 1,8 \text{ мл}$, 298 К .

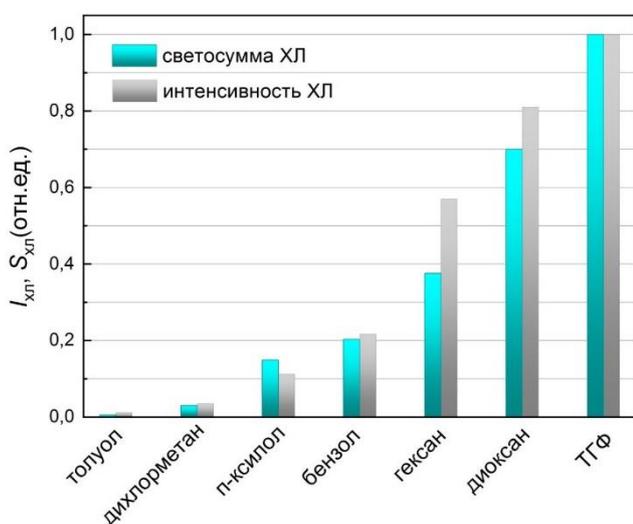


Рисунок 7 – Влияние природы растворителя на интенсивность и светосумму ХЛ в системе $[Eu(fod)_3 - iBu_2AlH - Sol - O_2]$. $[Eu] = 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[iBu_2AlH]_0 = 0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[O_2] = 0.7 \text{ ppm}$, $V(Sol) = 1.8 \text{ мл}$, 298 К .

Изучение зависимости интенсивности ХЛ от концентрации кислорода проведено с использованием искусственных смесей аргон-кислород с содержанием кислорода от 0,18 до 179,00 ppm при комнатной температуре (293 К) и атмосферном давлении (101,3 кПа). Введение анализа в систему приводит к скачкообразному возникновению ХЛ, которая затем затухает. Независимо от скорости перемешивания раствора и формы кинетической кривой ХЛ, интегральная площадь под кривой прямо пропорциональна количеству введенного кислорода. На основании этих кинетических экспериментов построены зависимости интенсивности и светосуммы ХЛ от концентрации кислорода (рисунок 8), которые могут служить калибровочными кривыми для определения концентрации кислорода в инертных газах.

Установлено, что применение двух из трех модельных систем позволяет определять концентрацию кислорода в интервале от 0,18 ppm до 44,68 ppm. Введение в системы кислорода в количестве выше этого значения приводит к отклонению от линейной зависимости.

Сравнивая полученное значение нижнего предела обнаружения кислорода и известных литературных данных,¹³ можно заключить, что в настоящее время предлагаемый хемилюминесцентный способ определения кислорода в газах является одним из самых чувствительных.

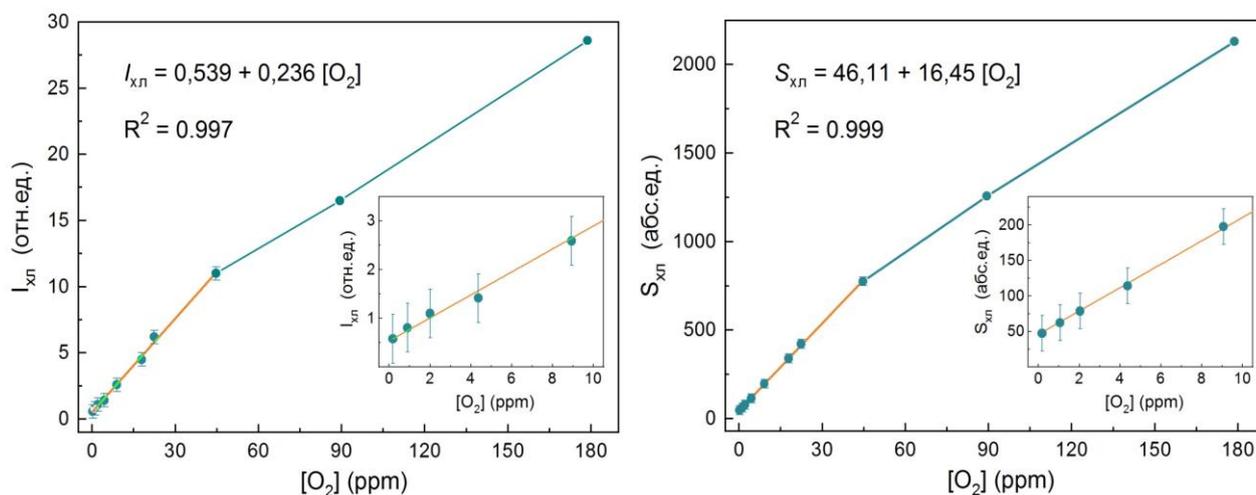


Рисунок 8 – Зависимость интенсивности и светосуммы ХЛ в системе $[EuBr_2-iBu_2AlH-TGF-O_2]$ от концентрации кислорода. $[EuBr_2] = 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1}$, $[iBu_2AlH]_0 = 0,4$ моль \cdot л $^{-1}$, $V = 1,8$ мл, $T = 298$ К.

3.4. Влияние природы аниона на df-люминесценцию соединений EuL_2 ($L = Cl, Br, I$) в растворе и твердом виде

Как было показано в разделе 3.2, положения максимумов в спектрах ХЛ сильно зависят от природы галоидного аниона L^- при катионе Eu^{2+} . С целью объяснения данного эффекта, а именно батохромного сдвига максимумов люминесценции соединений двухвалентного европия, проведено экспериментально-теоретическое исследование влияния координационного окружения на df-люминесцентные свойства двухвалентного иона европия в составе его базовых индивидуальных соединений. В качестве таких соединений выбраны дигалогениды европия EuL_2 ($L = Cl, Br, I$), которые широко используются в качестве допантов при создании люминофоров.

Спектры ФЛ кристаллических образцов EuL_2 ($L = Cl, Br, I$) состоят из одиночной широкой полосы в синей области спектра (рисунок 9), обусловленной разрешенным интерконфигурационным переходом $4f^6d^1 \rightarrow 4f^7$ в ионе Eu^{2+} .

¹³ Wei Y., Jiao Y., An D. et al // Sensors. 2019. V. 19. P. 3995.

Причем положение максимумов в спектрах ФЛ сильно зависит от природы аниона. Для дихлорида европия наблюдается наиболее коротковолновое излучение с максимумом при 409 нм (3,18 эВ, 25650 см^{-1}). Максимумы в спектрах ФЛ дигалогенидов EuBr_2 и EuI_2 смещены в более длинноволновую область до 425 нм (3,09 эВ, 24930 см^{-1}) и 432 нм (3,05 эВ, 24610 см^{-1}) соответственно. Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах возбуждения ФЛ в соответствии со следующим рядом: 375 (Cl^-) > 380 (Br^-) > 395 нм (I^-).

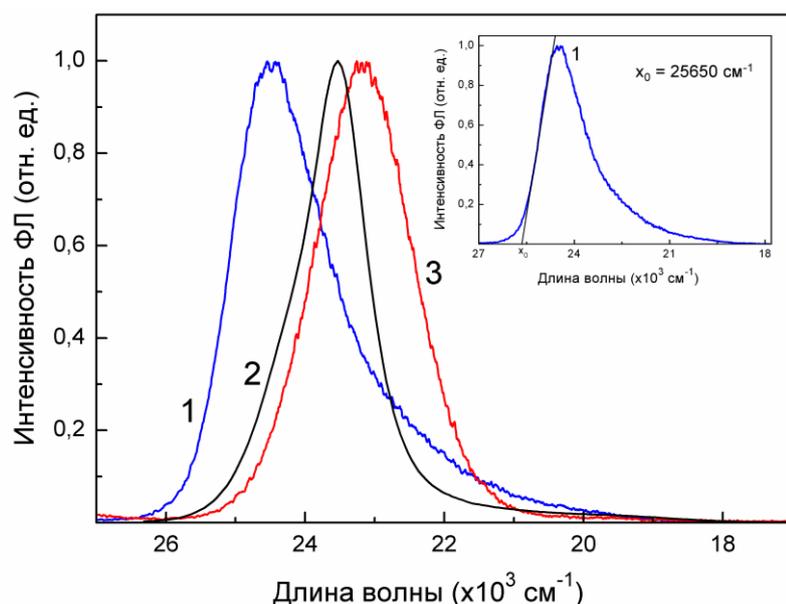


Рисунок 9 – Спектры ФЛ твердых образцов EuL_2 , где $L = \text{Cl}$ (1), Br (2), I (3). $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм. На вставке – пример оценки энергии излучательного $4f^65d^1$ -уровня иона Eu^{2+} по точке пересечения касательной линии с осью абсцисс.

Для выявления причин длинноволнового сдвига максимумов ФЛ проведена оценка степени ионности связи Eu-L , используя классическую теорию химических связей, структурный подход и метод Полинга. В результате установлено, что ионный характер связи Eu-L уменьшается в ряду Eu-Cl (62 %) > Eu-Br (52 %) > Eu-I (42 %), т.е. ковалентный характер связи увеличивается.

Важной характеристикой реакционной способности химических соединений является их способность к поляризации под воздействием внешнего электрического поля. Поэтому для объяснения обнаруженного эффекта были рассчитаны величины поляризуемости (α) анионов Cl^- , Br^- и I^- квантово-химическим методом функционала плотности PBE/3 ζ , реализованным в программе Природа 11. Путем сопоставления измеренных и рассчитанных величин найдена прямая корреляция положения максимумов в спектрах ФЛ, то есть энергии излучательного $4f^65d^1$ -уровня иона Eu^{2+} , и поляризуемости анионов L^- : I^- (4,57 \AA^3) > Br^- (3,12 \AA^3) > Cl^- (1,79 \AA^3).

Спектральный сдвиг полос ФЛ в зависимости от природы аниона также обнаружен для растворов EuL_2 в тетрагидрофуране (ТГФ). Спектры ФЛ EuCl_2 и EuBr_2

в ТГФ представляют собой широкие полосы с максимумами при 417 (3,19 эВ) и 482 нм (2,80 эВ). Фотолюминесценцию EuI_2 в ТГФ нам зарегистрировать не удалось. Мы предполагаем, что это обусловлено эффектом внутреннего фильтра – интенсивным поглощением различных форм йода ($\text{I}_2 \cdots \text{ТГФ}$, I_3^-) в сине-голубой области видимого спектра.

Таким образом, на основании полученных корреляционных зависимостей установлено, что батохромный сдвиг максимумов в спектрах ФЛ и возбуждения ФЛ обусловлен нефелоксетическим эффектом, а именно, увеличением степени ковалентности связи Eu-L , приводящей к уменьшению (в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$) энергетической щели между валентной зоной, образованной 3p-уровнями анионов L^- , и зоной проводимости, образованной 5d-уровнями Eu^{2+} . Показано, что изменение координационного окружения иона Eu^{2+} является эффективным способом регулирования спектральных характеристик его люминесценции и может быть использовано при создании новых люминесцентных материалов на основе соединений двухвалентного европия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ отечественной и зарубежной литературы показал, что люминесцентные свойства двухвалентных ионов лантанидов в индивидуальном виде и жидкой фазе, несмотря на широкое применение соединений Ln^{2+} в качестве люминофоров, остаются малоизученными. В частности, это касается и хемилюминесценции при окислительно-восстановительных превращениях ионов лантанидов. Для восполнения пробела в этой области в работе изучена способность трехвалентных ионов лантанидов Eu^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+} к хемилюминесцентному восстановлению при ультразвуковом облучении обескислороженных растворов $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде и этиленгликоле. Облучение проводилось в разных режимах много- и однопузырькового сонолиза. Положительный результат – ХЛ при восстановлении Ln^{3+} до Ln^{2+} сольватированным электроном (e_s) – получен лишь при сонолизе $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле в режиме движения одиночного пузырька. Обнаружение этой ХЛ является ещё одним доказательством образования сольватированного электрона (сильная восстановительная частица) при однопузырьковом сонолизе как водных, так и неводных растворов и открывает перспективы использования сонохимической генерации e_s в люминесцентной спектроскопии, органическом синтезе и т.д.

В рамках диссертационного исследования также обнаружена яркая голубая и зеленая хемилюминесценция при окислении алюминийалкилов кислородом в присутствии соединений двухвалентного европия EuL_2 ($L = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и показана возможность использования этого явления для измерения ультрамалых количеств кислорода в инертных газах с пределом обнаружения O_2 до 0,18 ppm. Важно отметить, что предельно низкая концентрация кислорода, которая может быть обнаружена и измерена предложенным методом, гораздо ниже, чем 0,18 ppm. Весомым аргументом к такому заключению служит тот факт, что концентрация ионов Eu^{2+} в растворе-анализаторе составляла всего 10^{-6} моль·л⁻¹, и её вполне можно увеличить на несколько порядков, что позволит довести нижний предел обнаружения кислорода до 0,001 ppm. Однако этот результат можно достигнуть лишь при использовании особо чистых газов-носителей, в которых доля кислорода будет меньше указанного предела.

ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружены и исследованы новые хемилюминесцентные реакции, обусловленные генерацией возбуждённых ионов двухвалентного европия и самария и излучением ими света. Показано, что эмиттеры ХЛ – ионы Eu^{2+*} и Sm^{2+*} – образуются в ходе двух процессов: (а) – в элементарном акте сонохимического восстановления ионов трехвалентного европия Eu^{3+} и самария Sm^{3+} ; (б) – в результате безызлучательного переноса энергии возбуждения от первичного эмиттера ХЛ на ион Eu^{2+} .

2. Разработан новый подход к химической генерации излучательных электронно-возбужденных состояний ионов Eu^{2+} и Sm^{2+} , основанный на однопузырьковом сонолизе растворов $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле в режиме движения одиночного пузырька. Установлено, что ключевой стадией обнаруженной ХЛ является процесс восстановления ионов трехвалентных лантанидов сольватированным в этиленгликоле электроном. Последний образуется в изученных системах при инъекции электронов из неравновесной плазмы, периодически генерируемой ультразвуком в движущемся пузырьке.

3. Зарегистрирована и изучена яркая голубая или зеленая ХЛ, наблюдаемая при окислении диалкилгидрида алюминия ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом в присутствии дигалогенидов европия EuL_2 ($L = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Возбужденный ион двухвалентного европия образуется в системе в результате безызлучательного переноса энергии от первично-возбужденного продукта реакции окисления ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом – триплетно-возбуждённого изомаляного альдегида – на ион двухвалентного европия.

4. Показана возможность использования обнаруженной ХЛ при окислении ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом для аналитического определения молекулярного кислорода в инертных газах. Выбраны три наиболее перспективные для анализа хемилюминесцентные системы « $\text{EuL}_{2/3} \cdot x\text{H}_2\text{O} - {}^i\text{Bu}_2\text{AlH} - \text{TГФ}$ » ($L = \text{Cl}, \text{Br}, \text{fod}$), с помощью которых выявлен предел обнаружения O_2 , равный 0,18 ppm.

5. Обнаружено и исследовано спектральное смещение максимумов в спектрах люминесценции иона Eu^{2+} в составе твердых дигалогенидов европия EuL_2 ($L = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). На основании полученных корреляционных зависимостей величин длинноволнового сдвига и степеней ковалентности, ионности связей $\text{Eu}-L$, поляризуемостей лигандов L сделан вывод, что батохромный сдвиг в спектрах ФЛ, возбуждения ФЛ и ХЛ обусловлен нефелоксетическим эффектом, проявляющимся в увеличении степени ковалентности связи $\text{Eu}-L$ в результате поляризации лиганда L , приводящей к снижению энергии излучательного $4f^65d^1$ -уровня в ионе Eu^{2+} .

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Sharipov, G. L. Generation of excited Sm^{2+} ion and luminescence during sonochemical reduction of Sm^{3+} by solvated electron / G. L. Sharipov, B. M. Gareev, **K. S. Vasilyuk**, D. I. Galimov, A. M. Abdrakhmanov // *Journal of Luminescence*. – 2022. – V. 246. – 118859.
2. Galimov, D. I. Bright two-color halogen-dependent chemiluminescence of Eu^{2+*} ions at the oxidation of organoaluminium compounds by oxygen in the presence of europium dihalides / D. I. Galimov, S. M. Yakupova, **K. S. Vasilyuk**, R. G. Bulgakov // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2020. – V. 397. – 112587.
3. Galimov, D. I. Effect of coordination environment of Eu^{2+} ion on the 5d-4f luminescence of molecular compounds $\text{EuL}_2(\text{THF})_x$ ($L = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{Ac}, \text{fod}, \text{tmhd}, \text{and acac}; x = 0, 2$) / D. I. Galimov, S. M. Yakupova, **K. S. Vasilyuk**, D. Sh. Sabirov, R. G. Bulgakov // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2020. – V. 403. – 112839.
4. Гареев, Б. М. Хемилюминесценция ионов лантанидов $\text{Ln}^{(n-1)+}$ при восстановлении Ln^{n+} сольватированным электроном / Б. М. Гареев, **К. С. Василюк**, Д. И. Галимов, Г. Л. Шарипов, У. М. Джемилев // *Доклады Академии наук*. – 2020. – Т. 494. – С. 61 - 65.
5. Galimov, D. I. A novel gas assay for ultra-small amounts of molecular oxygen based on the chemiluminescence of divalent europium / D. I. Galimov, S. M. Yakupova, **K. S. Vasilyuk**, R. G. Bulgakov // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2021. – V. 418. – 113430.
6. **Василюк, К. С.** Новый количественный метод определения кислорода в газовой фазе на основе хемилюминесцентной композиции $[\text{EuBr}_2 - {}^i\text{Bu}_2\text{AlH} - \text{TГФ}]$ / **К. С. Василюк**, С.

М. Якупова, Д. Р. Газеева, Д. И. Галимов, Р. Г. Булгаков // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26. – № 3. – С. 670-672.

7. Якупова, С. М. Новый подход к измерению следовых количеств кислорода в инертных газах и растворах с применением метода хемилюминесценции / С. М. Якупова, Д. Р. Газеева, **К. С. Василюк** // XII Международная научно-практическая конференция молодых специалистов «Актуальные проблемы науки и техники – 2019». – г. Уфа. – 2019. – С. 194-196.

8. Бурангулова, Н. Ф. Влияние координационного окружения на люминесценцию двухвалентного европия / Н. Ф. Бурангулова, С. М. Якупова, **К. С. Василюк**, Д. И. Галимов // XVI Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». – г. Туапсе. – 2019. – С. 256-257.

9. Гайсина, А. Р. Эффекты усиления и тушения df -люминесценции иона Eu^{2+} при взаимодействии $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с алюминийалкилами в среде тетрагидрофурана / А. Р. Гайсина, С. М. Якупова, **К. С. Василюк**, Д. И. Галимов // VI Всероссийская конференция с международным участием «VI Российский день редких земель». – г. Новосибирск. – 2020. – С. 50.

10. Галимов, Д. И. Электронно-возбужденные состояния лантанидов в термически активированных реакциях: Варьирование координационного окружения – эффективный способ регулирования спектральных характеристик df -люминесценции двухвалентного иона Eu^{2+} / Д. И. Галимов, С. М. Якупова, **К. С. Василюк**, Д. Ш. Сабиров // VI Всероссийская конференция с международным участием «VI Российский день редких земель». – г. Новосибирск. – 2020. – С. 38.

11. **Василюк, К. С.** Новая яркая хемилюминесценция в системе $\text{EuHal}_2\text{-}^i\text{Bu}_2\text{AlH-O}_2\text{-ТГФ}$ и перспективы её применения / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова, Д. Р. Газеева, Д. И. Галимов // XIX Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». – г. Санкт-Петербург. – 2020. – С. 187-190.

12. **Василюк, К. С.** Влияние природы аниона на $5d$ -люминесценцию иона Eu^{2+} в кристаллических дигалогенидах европия EuHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова, Д. Р. Газеева // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». Второе издание: переработанное и дополненное [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2020. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).

13. **Василюк, К. С.** Химическая генерация возбужденных ионов церия $^* \text{Ce}^{3+}$ в элементарном акте восстановления Ce^{4+} сольватированным электроном / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова // Материалы Международного молодежного научного

форума «ЛОМОНОСОВ-2021» [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2021. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).

14. **Василюк, К. С.** Нефелоксетический эффект в кристаллических дигалогенидах европия EuL_2 ($L = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова, Д. Р. Газеева // XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке», посвященная 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. – г. Томск. – 2021. – Т. 1. – С. 277-278.

15. **Василюк, К. С.** Хемилюминесцентный метод количественного определения европия в лантанидсодержащих пробах / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова, Д. Р. Газеева, Д. И. Галимов // XXXI Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 90-летию со дня рождения проф. В. М. Жуковского. – г. Екатеринбург. – 2021. – С. 71.

16. **Василюк, К. С.** Новый количественный метод определения кислорода в газовой фазе на основе хемилюминесцентной композиции $[\text{EuBr}_2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{AlH-THF}]$ / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова, Д. Р. Газеева, Д. И. Галимов, Р. Г. Булгаков // II Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых», посвященная 70-летию Уфимского Института химии УФИЦ РАН и 70-летию Уфимского федерального исследовательского центра РАН. – г. Уфа. – 2021. – С. 98-100.

17. **Василюк, К. С.** Ярко-голубая или зелёная хемилюминесценция при окислении алюмоорганических соединений кислородом в присутствии дигалогенидов европия / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова, Д. Р. Газеева, Д. И. Галимов // VI Всероссийская (заочная) молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки». – г. Уфа. – 2021. – С.221-223.

18. **Василюк, К. С.** Химическая генерация возбужденных $5d^1$ -состояний ионов лантанидов в окислительно-восстановительных реакциях. / **К. С. Василюк**, Б. М. Гареев, С. М. Якупова, Д. Р. Газеева, Д. И. Галимов, А. М. Абрахманов, Г. Л. Шарипов // XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика». – г. Туапсе. – 2021. – С. 60.

19. **Василюк, К. С.** Генерация и люминесценция возбуждённых ионов лантанидов $*\text{Ln}^{(n-1)+}$ при сонохимическом восстановлении Ln^{n+} сольватированным электроном / **К. С. Василюк**, Д. И. Галимов, С. М. Якупова, Б. М. Гареев, А. М. Абдрахманов, Г. Л.

Шарипов // Всероссийская конференция «VII Российский день редких земель». – г. Казань. –2022. – С. 47.

20. Галимов, Д. И. Влияние поляризации галоид-анионов, координированных с трехвалентным ионом церия, на фотолюминесценцию его соединений в растворе и твердом виде / Д. И. Галимов, Д. Р. Газеева, С. М. Якупова, **К. С. Василюк**, Р. Г. Булгаков // Всероссийская конференция «VII Российский день редких земель». – г. Казань. –2022. – С. 104.

21. Yakupova, S. M. Activation of the Sm (III) → Sm (II) reduction process under the combined action of a chemical reductant and UV irradiation / S. M. Yakupova, **K. S. Vasilyuk**, D. I. Galimov, R. G. Bulgakov // Всероссийская конференция «VII Российский день редких земель». – г. Казань. –2022. – С. 137.

22. **Василюк, К. С.** Эффективный способ активации процесса восстановления Sm(III) → Sm(II) при совместном действии химического восстановителя и УФ-облучения / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова // XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке». – г. Томск. – 2022. – Т. 1. – С. 46-48.

23. **Василюк, К. С.** Новая сонохемилюминесценция при восстановлении ионов европия(III) сольватированным электроном / **К. С. Василюк**, Б. М. Гареев, С. М. Якупова // XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке». – г. Томск. – 2022. – Т. 1. – С. 325-326.

24. **Василюк, К. С.** Влияние концентрации кислорода на яркостные характеристики хемилюминесцентной композиции $[\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-}^i\text{Bu}_2\text{AlH-TTF-O}_2]$ / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова, Д. И. Галимов // XXXII Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 110-летию со дня рождения проф. А. А. Тагер. – г. Екатеринбург. – 2022 г. – С. 73.

25. **Василюк, К. С.** Хемилюминесцентная композиция $[\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-}^i\text{Bu}_2\text{AlH-TTF}]$ и ее применение в аналитической химии / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова // Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева. – г. Тюмень. – 2023. – Т. 1. – С. 85.

26. Якупова, С. М. Новый эффективный фотохимический способ получения дихлорида самария / С. М. Якупова, **К. С. Василюк** // Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева. – г. Тюмень. – 2023. – Т. 1. – С. 400.