

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр
Российской академии наук (УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского центра
Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи



ВАСИЛЮК КРИСТИНА СЕРГЕЕВНА

**ГЕНЕРАЦИЯ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ИОНОВ
 Eu^{2+} И Sm^{2+} В РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ АЛЮМИНИЙАЛКИЛОВ И
СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Галимов Дим Иршатович

Уфа – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1. Спектрально-люминесцентные свойства соединений Eu^{2+} и Sm^{2+} в жидкой фазе	10
1.1.1. Спектрально-люминесцентные свойства соединений Eu^{2+}	10
1.1.2. Спектрально-люминесцентные свойства соединений Sm^{2+}	21
1.2. Химическая генерация электронно-возбуждённых состояний ионов лантанидов и других металлов переменной валентности при их восстановлении	24
1.3. Люминесцентные методы определения молекулярного кислорода в газах и растворах.....	30
1.4. Заключение по литературному обзору	36
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	38
2.1. Исходные реагенты, растворители, газы и методы очистки	38
2.2. Оборудование и методика проведения люминесцентных измерений.....	40
2.3. Оборудование и методика проведения химических реакций	43
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	47
3.1. Генерация электронно-возбуждённых состояний ионов Eu^{2+} и Sm^{2+} при сонохимическом восстановлении Eu^{3+} и Sm^{3+} сольватированным электроном..	47
3.2. Ярко-голубая или зелёная хемилюминесценция при окислении алюминийалкилов кислородом в присутствии дигалогенидов европия EuL_2	52
3.3. Хемилюминесцентный метод определения кислорода в инертных газах с использованием соединений Eu^{2+}	60
3.4. Влияние природы аниона на df-люминесценцию соединений EuL_2 ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в растворе и твердом виде	73
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	79
ВЫВОДЫ	81
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	83
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	85

ВВЕДЕНИЕ

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 европия [4] и в 2015 году на примере самария [5]. 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.

С учетом изложенного выше, становится ясно, что выявление возможности генерации излучательных электронно-возбужденных состояний в реакциях $\text{Ln}^{3+} +$

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;
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, асас; АОС = Me₃Al, Et₃Al, ⁱBu₃Al, ⁱBu₂AlH; 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 (L= Cl, Br, 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 « $\text{EuL}_{2/3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -АОС- O_2 -Sol» (L = Cl, Br, I, NO_3 , CH_3COO , fod, tmhd, acac; АОС = Me_3Al , Et_3Al , ${}^i\text{Bu}_3\text{Al}$, ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$; 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 « $\text{EuL}_{2/3} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AOC} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Sol}$ » ($L = \text{Cl}, \text{Br}, \text{fod}$);
- 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 $\text{Eu(II)}\text{--}L$ в результате поляризации лиганда L , приводящей к снижению энергии излучательного $4f^65d^1$ -уровня в ионе Eu^{2+} .

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 или представлены на XII Международной научно-практической конференции молодых специалистов «Актуальные проблемы науки и техники – 2019» (г. Уфа, 1 июня 2019 г.), XVI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (г. Туапсе, 15–21 сентября 2019 г.), VI Всероссийской конференции с международным участием «VI Российский день редких земель» (г. Новосибирск, 17–19 февраля 2020 г.), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2020» (г. Москва, 10–27 октября 2020 г.), XIX Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (г. Санкт-Петербург, 1–3 декабря 2020 г.), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2021» (г. Москва, 12–23 апреля 2021 г.), XXXI Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 20–23 апреля 2021 г.), XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М.

Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 17–20 мая 2021 г.), VI Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 20–21 мая 2021 г.), II Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых» (г. Уфа, 25–28 мая 2021 г.), XXXIII Симпозиуме «Современная химическая физика» (г. Туапсе, 24 сентября – 4 октября 2021 г.), Всероссийской конференции «VII Российский день редких земель» (г. Казань, 14–16 февраля 2022 г.), XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 19–22 апреля 2022 г.), XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 16–19 мая 2022 г.), Международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева (г. Тюмень, 24–26 ноября 2022 г.).

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). Объем диссертации составляет 98 страниц, включая 50 рисунков, 7 таблиц, 5 схем.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Двухвалентные ионы лантанидов обладают уникальными оптическими свойствами, среди которых главной особенностью является способность к люминесценции за счёт разрешенного излучательного перехода $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n5d^0$ (далее – df) в ближней УФ-, видимой и ИК-областях спектра. Причем $5d$ -орбитали Ln^{2+} являются внешними, поэтому энергия df -переходов сильно подвержена влиянию многих факторов, что позволяет проводить настройку спектрально-энергетических свойств соединений Ln^{2+} , например, путем изменения координационного окружения. Для соединений Ln^{3+} аналогичные разрешенные переходы также известны, однако они являются более высокоэнергетическими и максимумы в спектрах df -люминесценции Ln^{3+} располагаются, как правило, в дальней УФ-области (рисунок 1) [9-11]. Единственным исключением является трехвалентный церий, для которого df -переход характеризуется самой низкой энергией среди всех Ln^{3+} (рисунок 1, верхние линии) [12].

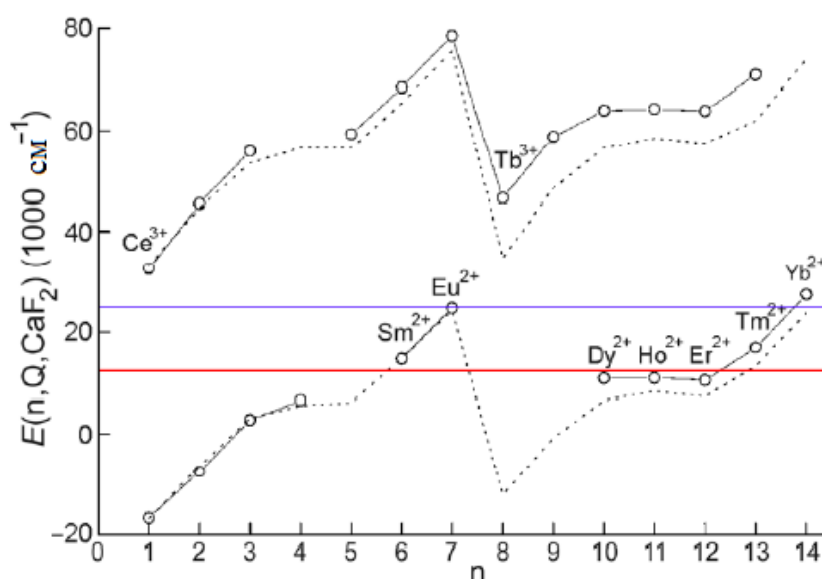


Рисунок 1 – Зависимости энергии переходов $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n5d^0$ для Ln^{2+} и Ln^{3+} в матрице CaF_2 от количества $4f$ -электронов (n). Кружками обозначены эмпирические данные, пунктирной кривой – расчетные значения. Две горизонтальные линии обозначают границы видимого света.

На основании вышеизложенного и учитывая, что задачи диссертационной работы включают в себя как фундаментальные исследования люминесцентных свойств ионов двухвалентных лантанидов, так и определение возможности применения хемилюминесценции с участием Ln^{2+} в аналитических целях, то приведенный далее литературный обзор имеет следующую структуру. В разделе 1.1 рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства «молекулярных» соединений Eu^{2+} и Sm^{2+} в различных растворителях. Раздел 1.2 посвящен известным примерам химической генерации электронно-возбужденных состояний ионов лантанидов и других металлов переменной валентности. Обзор люминесцентных методов определения молекулярного кислорода в газах и растворах приведен в разделе 1.3.

1.1. Спектрально-люминесцентные свойства соединений Eu^{2+} и Sm^{2+} в жидкой фазе

1.1.1. Спектрально-люминесцентные свойства соединений Eu^{2+}

Люминесценция двухвалентного европия является наиболее изученной среди ионов двухвалентных лантанидов. Причем подавляющая часть исследований люминесценции Eu^{2+} посвящена его соединениям, допированным в твердые матрицы. Это обусловлено более высокой стабильностью иона Eu^{2+} в твердой фазе и широким практическим применением кристаллофосфоров, активированных двухвалентным европием, при производстве источников видимого света, люминесцентных красок, дисплеев и других оптических материалов [6]. Спектрально-люминесцентные свойства соединений Eu^{2+} в жидкой фазе изучены в гораздо меньшей степени [7].

Впервые фотолюминесценция (ФЛ) иона двухвалентного европия в растворе была зарегистрирована в 1973 году [13]. Проф. Булгаков Р.Г. с коллегами обнаружили ФЛ иона Eu^{2+} ($\lambda_{\text{max}} = 450\text{-}470$ нм) в кисло-водных растворах при температуре жидкого азота (рисунок 2). Авторы установили, что при нагревании замороженных образцов интенсивность ФЛ Eu^{2+} падала и полностью исчезала при комнатной температуре.

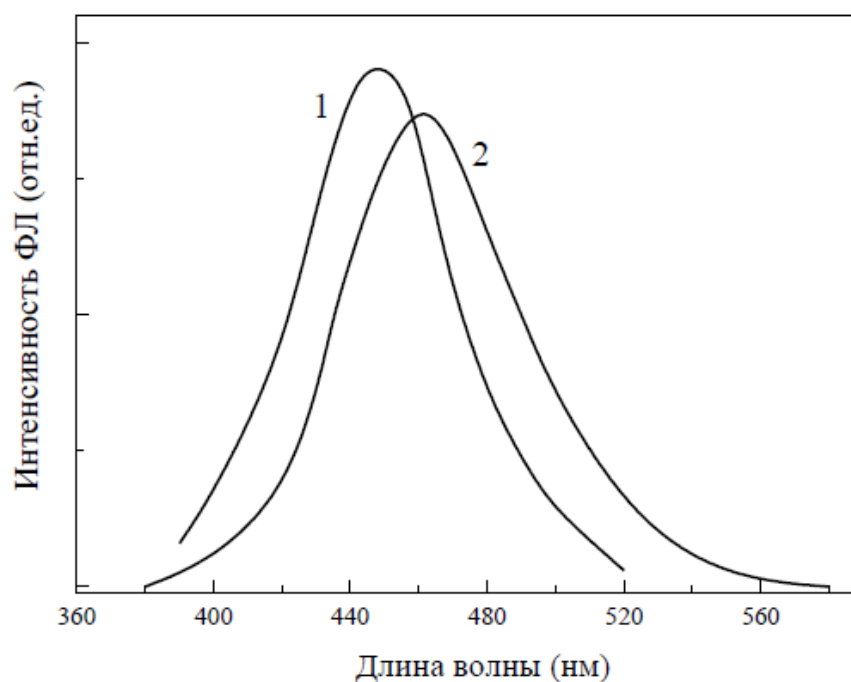


Рисунок 2 – Спектры ФЛ иона Eu^{2+} в водных растворах HClO_4 (1) и HCl (2). $[\text{Eu}^{2+}] = 10^{-2}$ моль·л $^{-1}$, $[\text{HClO}_4] = 2,0$ моль·л $^{-1}$, $[\text{HCl}] = 0,65$ моль·л $^{-1}$, $T = 77$ К. [13].

Немного позднее учеными из Японии [14] была зарегистрирована слабая ФЛ EuCl_2 ($\lambda_{\text{max}} = 489$ нм) при комнатной температуре в растворе метанола. Очевидно, что отсутствие ФЛ Eu^{2+} в воде и водно-кислых растворах и её наличие в среде MeOH связано с тем, что в спирте один атом водорода замещён на более «тяжелую» группу $-\text{CH}_3$, что снижает вероятность диссипации энергии электронного возбуждения $^* \text{Eu}^{2+}$ на колебания соседних с ним связей $\text{O}-\text{H}$.

Последующие исследования в этой области показали, что соли двухвалентного европия в растворе, как правило, возбуждаются при УФ-облучении и слабо люминесцируют в синей области видимого спектра, а интенсивность и положение максимума в спектрах ФЛ Eu^{2+} незначительно меняются в зависимости от природы растворителя и противоиона [4, 15-18].

Одними из наиболее широко изученных анион-лигандов, используемых для получения растворимых комплексов двухвалентного европия, являются краун-эфиры и криптанды. Главным преимуществом этих макроциклических хелатирующих соединений является то, что многие из них положительно сдвигают электрохимический потенциал пары $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ в протонных растворителях,

включая воду и MeOH [19]. Сдвиг электрохимического потенциала приводит к образованию более устойчивых к окислению комплексов Eu^{2+} , что упрощает их изучение в растворе и увеличивает возможности дальнейшего использования. Кроме того, макроциклические соединения имеют тенденцию увеличивать интенсивность металл-центрированной люминесценции иона Eu^{2+} по сравнению с лигандами несложного строения, что обусловлено эффектом экранирования – способностью макроциклического лиганда насыщать координационную сферу иона европия, тем самым ослабляя притяжение к нему внешнего электрона [20].

Большой вклад в развитие данной области – синтеза и изучения люминесцентных свойств молекулярных соединений двухвалентного европия – внесён проф. Адачи (G.-Y. Adachi) с коллегами [14, 19, 21-26], которым удалось синтезировать целый ряд комплексов двухвалентного европия с различными краун-эфирами, криптандами и т.д. В качестве исходного соединения двухвалентного европия, в основном, использовался безводный дихлорид европия, полученный при высокотемпературном восстановлении (до 700°C) Eu^{3+} до Eu^{2+} в атмосфере водорода. Полученный EuCl_2 добавляли в абсолютизированный метанольный раствор, содержащий эквимольное (1:1) или избыточное (1:2, 1:3) количество лигандообразующего соединения. В результате получены, спектральными методами охарактеризованы и изучены люминесцентные свойства более 20 соединений двухвалентного европия $\text{EuCl}_2 \cdot \text{L}$ [19, 21]. Спектрально-яркостные характеристики ФЛ синтезированных комплексов $\text{EuCl}_2 \cdot \text{L}$ в метаноле сведены в таблицу 1 [19]. Как видно из данных табл. 1, координация EuCl_2 с краун-эфирами приводит к значительному увеличению интенсивности ФЛ Eu^{2+} . Более низкий коэффициент усиления люминесценции в случае полиэтиленгликолей объясняется отсутствием экранирующего эффекта, присущего макроциклам, и наличием О-Н связей на концевых атомах углерода гликолей. Однако с увеличением цепи С-О-С в полиэтиленгликоле вероятность координации Eu^{2+} с концевой гидроксильной группой снижается, что приводит к значительному усилению интенсивности ФЛ комплекса Eu^{2+} . Влияние природы лиганда, координированного к иону Eu^{2+} , также проявляется в незначительном смещении

полос в спектрах поглощения ($\Delta_{\max} = 20\text{-}30$ нм) и максимумов в спектрах ФЛ ($\Delta_{\max} = 40$ нм).

Таблица 1 – Спектральные характеристики метанольных растворов макрогетероциклических комплексов¹ Eu^{2+} [19].

Комплекс	[Eu]:[L]	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{мах}}$, нм	Относительная интенсивность люминесценции
EuCl_2	-	248, 328	489	1
$\text{Eu}^{2+}\text{-1}$	-	252, 322	428	93
$\text{Eu}^{2+}\text{-2}$	1:3	248, 318	432	690
$\text{Eu}^{2+}\text{-3}$	4:3	257, 325	446	160
$\text{Eu}^{2+}\text{-4}$	-	267, 327	417	95
$\text{Eu}^{2+}\text{-5}$	1:1	268, 328	447	9.2
$\text{Eu}^{2+}\text{-6}$	-	250, 320	423	690
$\text{Eu}^{2+}\text{-7}$	1:1	258, 324	445	120
$\text{Eu}^{2+}\text{-8}$	4:3	257, 318	440	87
$\text{Eu}^{2+}\text{-9}$	1:1	252, 327	443	180
$\text{Eu}^{2+}\text{-10}$	2:1	276, 326	448	2.2
$\text{Eu}^{2+}\text{-11}$	-	250, 319	460	130
$\text{Eu}^{2+}\text{-12}$	3:2	260, 333	469	6.8
$\text{Eu}^{2+}\text{-13}$	1:2	257, 306, 320	488	410
$\text{Eu}^{2+}\text{-14}$	1:1	252, 301, 320	472	13
$\text{Eu}^{2+}\text{-15}$	1:1	249, 327	445	1
$\text{Eu}^{2+}\text{-16}$	3:1	254, 333	445	29

¹ Структуры макрогетероциклических соединений и полиэтиленгликолей представлены на рисунке 3.

Eu ²⁺ -17	1:1	254, 317	468	270
Eu ²⁺ -18	-	250, 329	467	2.2
Eu ²⁺ -19	-	251, 327	442	5
Eu ²⁺ -20	1:1	252, 320	464	4.2
Eu ²⁺ -21	2:1	252, 321	467	47
Eu ²⁺ -22	2:1	252, 316	458	66

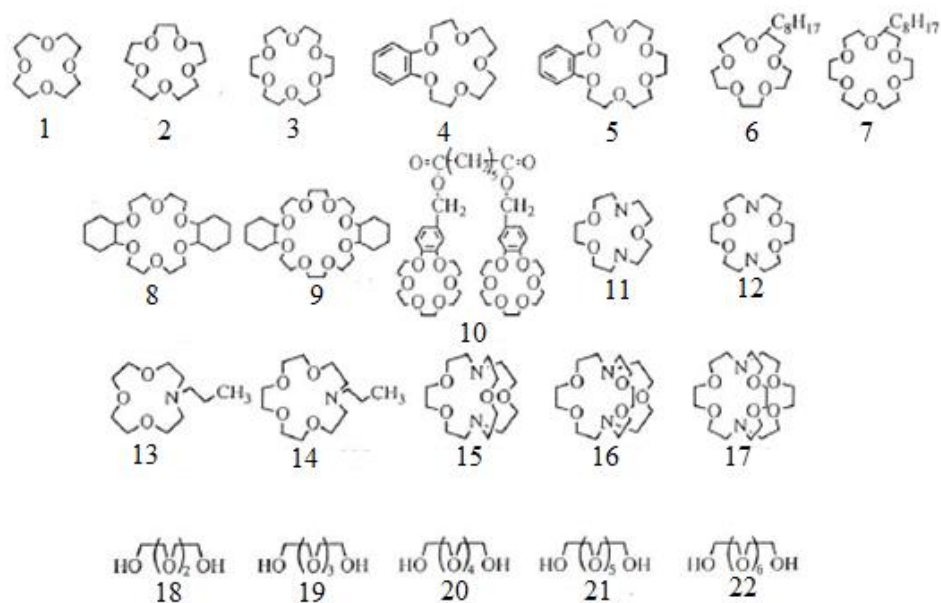


Рисунок 3 – Структуры краун-эфиров, азакраун-эфиров, криптандов и полиэтиленгликолевых лигандов [19].

Максимальная интенсивность ФЛ иона Eu²⁺ наблюдается для комплекса европия с 15-краун-5-эфиром (Eu²⁺-2). Авторы объясняют такое увеличение квантового выхода ФЛ Eu²⁺-2 оптимальной геометрией комплекса за счёт соотношения лиганд 2:Eu = 3:1 (рисунок 4, а). Внутренняя сфера эфира 2 (0,9-1,1 Å) имеет меньший размер, чем радиус иона европия Eu²⁺ (1,09 Å) [19], поэтому ион Eu²⁺ инкапсулирован лишь одним лигандом 2, а два других расположены несколько дальше, окружая ион Eu²⁺, как показано на рис. 4. Особая конфигурация комплекса Eu²⁺-2, в котором ион европия труднодоступен для координации молекулами растворителя (в данном случае метанола), приводит к увеличению вероятности излучательной дезактивации возбужденного состояния Eu²⁺.

18-краун-6-эфир **3** имеет несколько больший радиус внутренней сферы, поэтому ион двухвалентного европия, координируясь с ним (соотношение **3**:Eu = 1:1), располагается в экваториальной плоскости краун-эфира (рисунок 4, б). При такой конфигурации ион двухвалентного европия остается открыт для молекул растворителя [19], что приводит к меньшему эффекту усиления интенсивности ФЛ комплекса Eu²⁺-**3**, по сравнению с Eu²⁺-**2**.

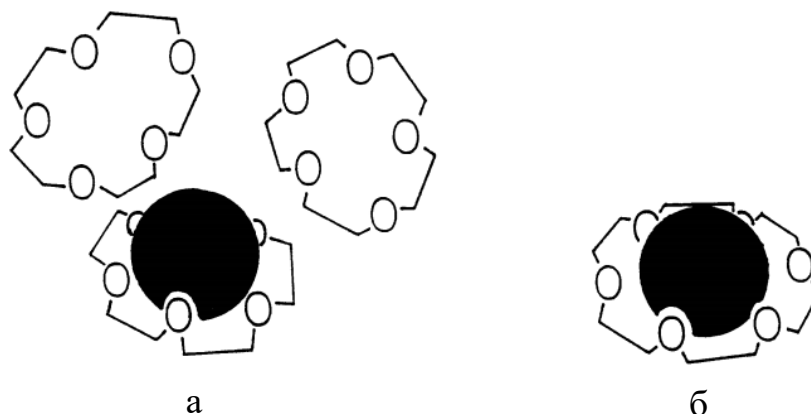


Рисунок 4 – Схематичное строение комплексов Eu²⁺-**2** (а) и Eu²⁺-**3** (б) [19].

Новая волна интереса исследователей в области «молекулярной»² химии соединений двухвалентного европия инициирована открытием нового комплекса EuCl₂ с криптаном **23** (рисунок 5) [27], о котором позже сообщалось как о первом европийсодержащем фотокатализаторе различных реакций органического синтеза [28].

Группа исследователей под руководством проф. Аллена (M. J. Allen) установила, что комплекс Eu²⁺-**23** в водно-щелочном растворе (pH = 12) эффективно поглощает возбуждающее излучение в видимой области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 415$ нм) и обладает ярко-жёлтой ФЛ с максимумом при 580 нм (рисунок 6). Квантовый выход ФЛ комплекса Eu²⁺-**23** составил 26%, что является рекордно высоким значением для соединений двухвалентного европия в водных растворах.

² Термин «молекулярная химия двухвалентных лантанидов» введен проф. Эвансом (W.J. Evans) [17], под которым объединены все исследования, касающиеся химии растворимых («молекулярных») соединений Ln²⁺.

Немного позднее авторы работы [28] измерили квантовый выход ФЛ Eu^{2+} -**23** в метаноле, равный 37%.

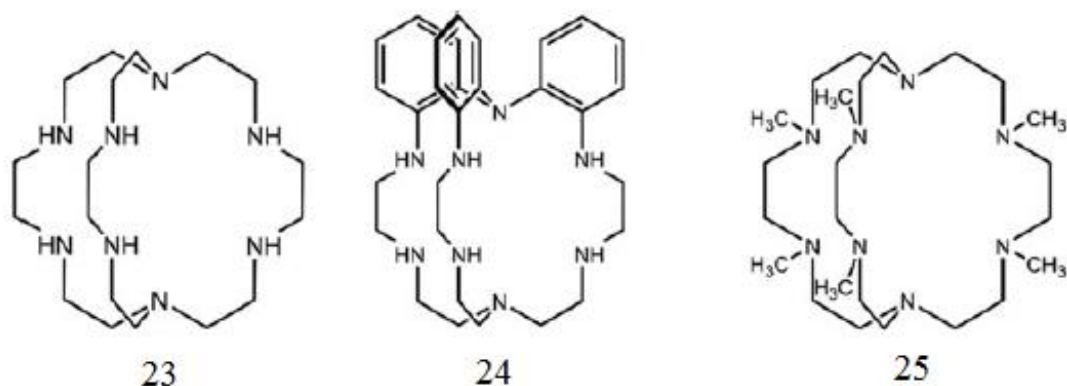


Рисунок 5 – Строение криптантов **23-25**.

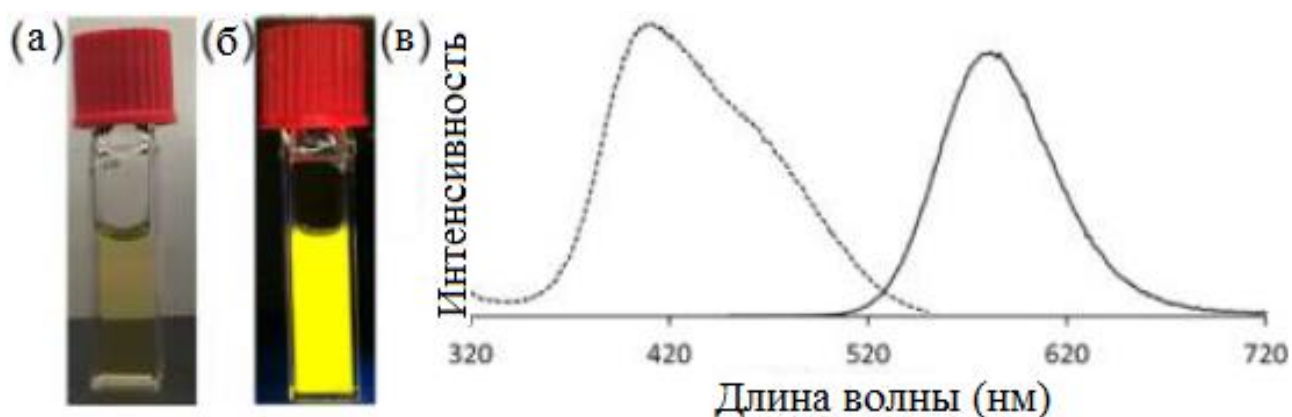


Рисунок 6 – Фотографии кюветы с раствором Eu^{2+} -**23** при естественном освещении (а) и УФ-облучении (б). Спектры возбуждения ФЛ (в, пунктирная линия) и ФЛ (в, сплошная линия); $[\text{Eu}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ (а, б), $5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ (в); pH = 12 [27].

С целью дальнейшего исследования физико-химических свойств комплекса Eu^{2+} с криптандами научная группа проф. Аллена изучила влияние на спектры поглощения и ФЛ природы лиганда **23-25** (рисунок 5), противоиона (Cl^- , Br^- , I^- , PF_6^-) и растворителя (CH_3OH , CH_3CN) [29-32]. Полученные результаты исследований сведены в таблицу 2. Из данных таблицы видно, что положение полос поглощения

и максимумов ФЛ незначительно зависит от природы растворителя и противоиона, и сильно зависит от природы координирующего лиганда.

Таблица 2 – Люминесцентные характеристики комплексов Eu^{2+} с макроциклическими лигандами **23-25**.

Комплекс	Растворитель	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	λ_{max} , нм	Ссылка
$[\text{Eu}^{2+}\text{-23}]\text{Cl}_2$	H_2O	415	415	580	27
$[\text{Eu}^{2+}\text{-23}]\text{Cl}_2$	MeOH	402	405	577	32
$[\text{Eu}^{2+}\text{-23}]\text{Cl}_2$	CH_3CN	380	384	508	32
$[\text{Eu}^{2+}\text{-23}]\text{Br}_2$	MeOH	404	409	577	32
$[\text{Eu}^{2+}\text{-23}]\text{Br}_2$	CH_3CN	385	404	572	32
$[\text{Eu}^{2+}\text{-23}]\text{I}_2$	MeOH	405	409	577	32
$[\text{Eu}^{2+}\text{-23}]\text{I}_2$	CH_3CN	402	407	577	32
$[\text{Eu}^{2+}\text{-23}](\text{PF}_6)_2$	MeOH	405	414	577	32
$[\text{Eu}^{2+}\text{-23}](\text{PF}_6)_2$	CH_3CN	405	407	577	32
$[\text{Eu}^{2+}\text{-24}]\text{Cl}_2$	CH_3CN	224, 289	354	424	29
$[\text{Eu}^{2+}\text{-24}]\text{I}_2$	CH_3CN	244, 282	345	419	29
$[\text{Eu}^{2+}\text{-25}]\text{I}_2$	MeOH	261, 345	271, 349	447	27

Наряду с макроциклическими координирующими лигандами также широко изучены сэндвич- и сэндвич-подобные комплексы двухвалентного европия (рисунок 7). Эти комплексы характеризуются высокой реакционной способностью и обладают интенсивной ФЛ в длинноволновой области видимого спектра (таблица 3) [33-38].

Данные таблицы 3 свидетельствуют о том, что спектрально-люминесцентные свойства иона Eu^{2+} зависят не только от природы координирующего лиганда, но и от геометрии образующихся комплексных соединений. Например, циклопентадиенильные сэндвич-комплексы $\text{Eu}^{2+}\text{-26}$, $\text{Eu}^{2+}\text{-27}$ и $\text{Eu}^{2+}\text{-28}$ имеют схожее строение [33, 34]. Однако ионы Eu^{2+} в соединениях $\text{Eu}^{2+}\text{-26}$ и $\text{Eu}^{2+}\text{-28}$,

помимо лиганда, координированы молекулами диэтилового эфира и диметоксиэтана соответственно, что придает их структурам слегка изогнутую геометрию по сравнению с линейным строением соединения Eu^{2+} -**27**. Анализ спектров ФЛ показал, что максимумы люминесценции комплексов Eu^{2+} -**26** и Eu^{2+} -**28** располагаются в более длинноволновой области, чем для Eu^{2+} -**27**. Такое различие в положениях максимумов ФЛ указывает на то, что искажение геометрии приводит к увеличению вероятности излучательного df -перехода с более низкой энергией. Полагая, что соединения Eu^{2+} -**26** и Eu^{2+} -**28** в растворе обладают практически одинаковой геометрией, различие максимумов люминесценции в их спектрах ФЛ, вероятнее всего, обусловлено влиянием природы заместителя лиганда.

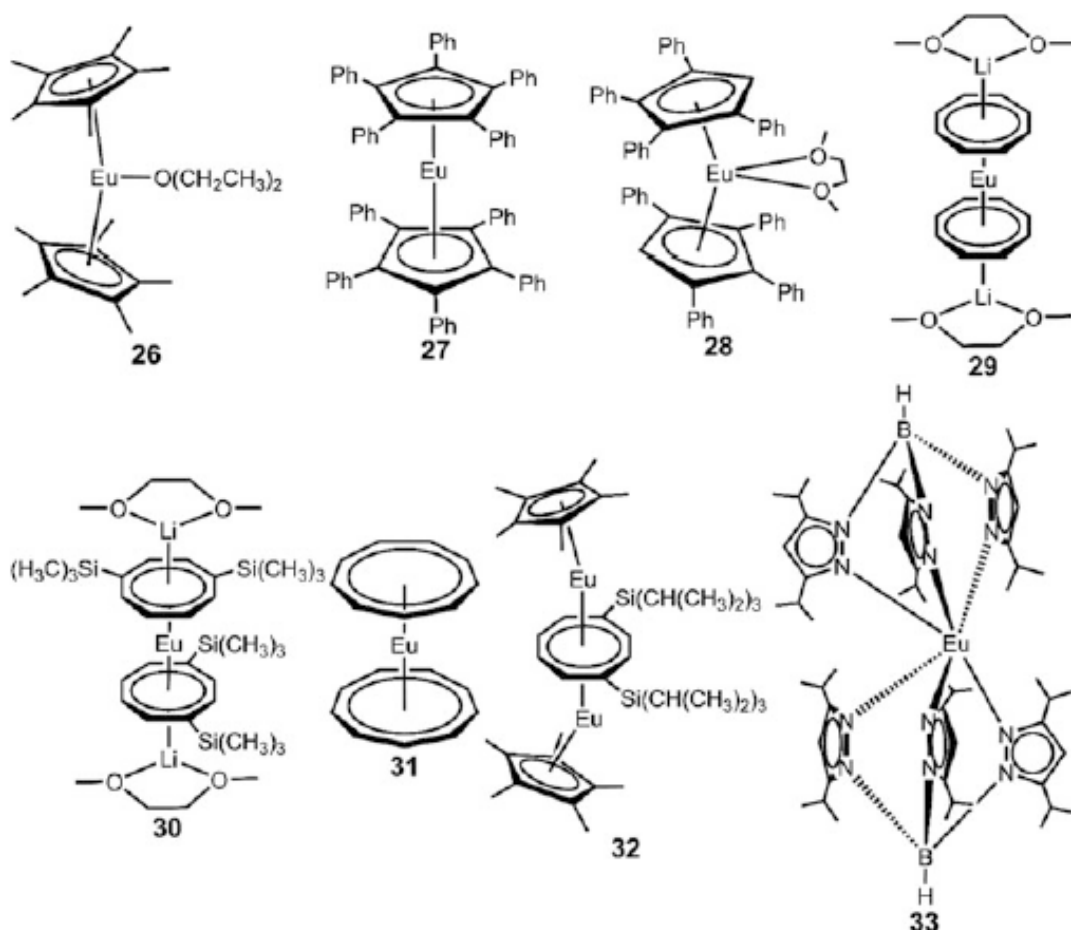


Рисунок 7 – Строение сэндвич- и сэндвич-подобных комплексов Eu^{2+} с лигандами 26-33.

Таблица 3 – Люминесцентные свойства сэндвич- и сэндвич-подобных комплексов двухвалентного европия.

Комплекс	λ_{\max} , нм	$\phi_{\text{ФЛ}}$, %	Растворитель	Ссылка
Eu ²⁺ - 26	730	4	Толуол	33
Eu ²⁺ - 27	616	45	Толуол	34
Eu ²⁺ - 28	645	41	Толуол	34
Eu ²⁺ - 29	623	2.4	Толуол	35
Eu ²⁺ - 30	594	21	Толуол	35
Eu ²⁺ - 31	516	1.0	Толуол	36
Eu ²⁺ - 32	509	< 0.1	ТГФ	37
Eu ²⁺ - 33	552	–	н-пентан	38

В работах [39, 40] авторы сообщают о синтезе двух мультиметаллических комплексов смешанной валентности (рисунок 8). Первый – триметаллический комплекс Eu²⁺₂Eu³⁺-**34** (рисунок 8, б) – содержит два иона Eu²⁺ и один ион Eu³⁺, координированные мостиковыми гексафторизопропоксидными лигандами **34** (рисунок 8, а) и несколькими молекулами диметоксиэтана [39]. Второй – гетеротриметаллический комплекс Eu²⁺₂Y³⁺-**34** (рисунок 8, в) – состоит из двух ионов Eu²⁺ и одного иона Y³⁺, которые также координированы лигандом **34** и диметоксиэтаном [40]. Несмотря на идентичное лигандное окружение двух комплексов, максимумы ФЛ располагаются при 330 нм в случае Eu²⁺₂Eu³⁺-**34** и 485 нм – для Eu²⁺₂Y³⁺-**34**. Такое большое расхождение люминесцентных характеристик комплексов авторы связывают с различием структур координационного окружения излучающих ионов Eu²⁺.

Впервые способность возбужденных двухвалентных ионов европия *Eu²⁺ проявлять себя как излучающие центры хемилюминесценции обнаружена группой уфимских исследователей под руководством проф. Булгакова Р.Г. [4]. Яркоголубое свечение с $\lambda_{\max} = 465$ нм возникает при окислении алкилгидрида ⁱBu₂AlH примесным кислородом в присутствии кристаллогидрата трихлорида европия. Эмиттер ХЛ – *Eu²⁺ – образуется в системе *in situ*, в результате дегидратации

$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} и передачи энергии от первичного эмиттера ХЛ – триплетно-возбуждённого изомаляльного альдегида ${}^3\text{R}=\text{O}^*$ – на ион Eu^{2+} (схема 1). В следующей работе [15] теми же авторами показано, что двухвалентный ион Eu^{2+} как усилитель ХЛ на много порядков более эффективен, чем такие известные люминофоры и сенсбилизаторы, как соединения тербия Tb^{3+} и рутения $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$.

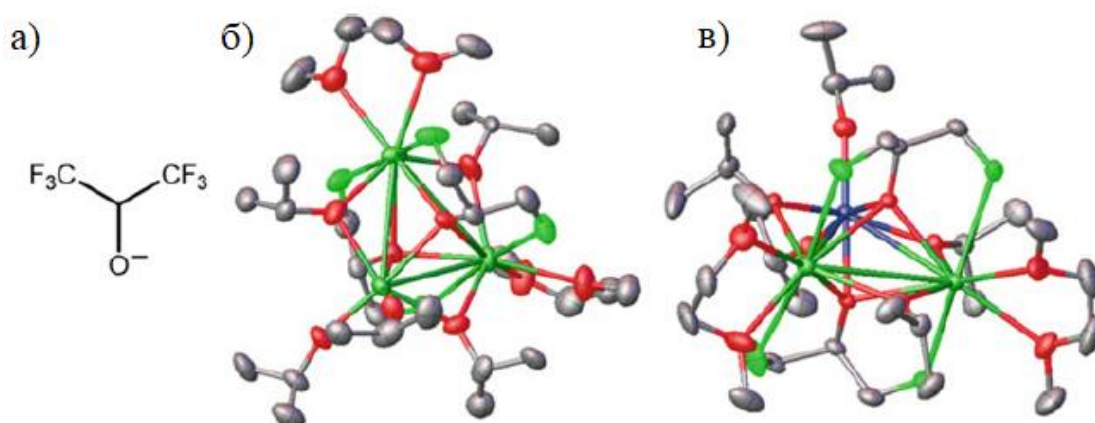


Рисунок 8 – Схематическое строение лиганда **34** (а) и молекулярные структуры комплексов $\text{Eu}^{2+}_2\text{Eu}^{3+}-34$ (б) и $\text{Eu}^{2+}_2\text{Y}^{3+}-34$ (в) [39, 40].

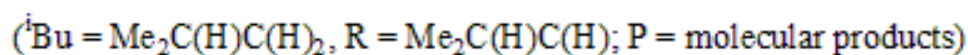
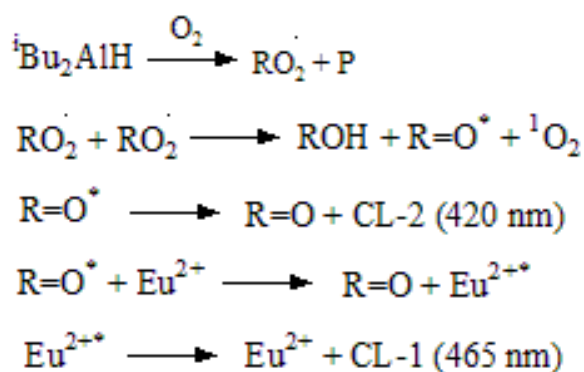


Схема 1 – Вероятный механизм генерации и излучения ${}^*\text{Eu}^{2+}$ при окислении ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом в присутствии кристаллогидрата трихлорида европия [4].

Замена в хемилюминесцентной системе $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-{}^i\text{Bu}_2\text{AlH}-\text{TGF}-\text{O}_2$ неорганической соли европия на органический комплекс $\text{EuL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{асас, dpm}$,

fod, CH₃COO) снижает интенсивность ХЛ и ФЛ, и приводит к батохромному сдвигу максимума люминесценции Eu²⁺ из синей ($\lambda_{\max} = 465$ нм) в зеленую ($\lambda_{\max} = 550-560$ нм) область видимого спектра [16]. Авторы предположили, что причиной наблюдаемого длинноволнового сдвига максимумов люминесценции является нефелоксетический эффект, обусловленный подверженностью незащищенного *5d*-уровня иона Eu²⁺ внешнему воздействию.

1.1.2. Спектрально-люминесцентные свойства соединений Sm²⁺

По сравнению с двухвалентным европием, в литературе имеется гораздо меньше сведений о люминесценции двухвалентного самария, что, по-видимому, связано с бóльшей неустойчивостью иона Sm²⁺ к действию влаги и кислорода воздуха. Среди них значительная часть посвящена исследованиям спектрально-люминесцентных свойств раствора диiodида самария SmI₂ в ТГФ, известного как «реагент Кагана». Этот реагент нашел применение в органическом синтезе в качестве одноэлектронного восстановителя. Известно, что спектр ФЛ раствора SmI₂ в ТГФ содержит один диффузный максимум при 760 нм, обусловленный излучательным *df*-переходом в ионе Sm²⁺ (рисунок 9) [17, 41, 42].

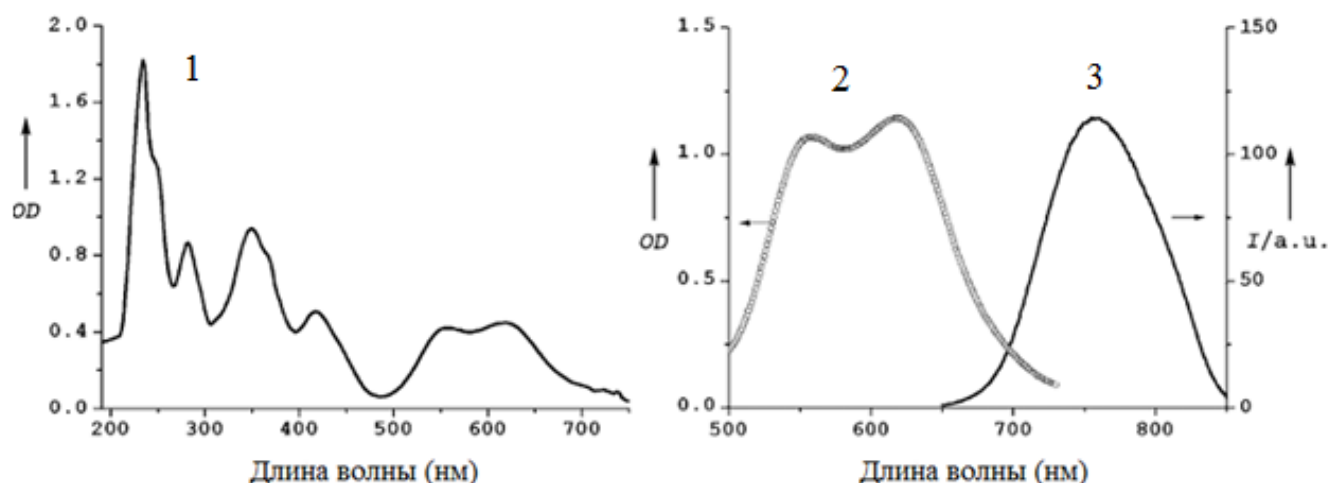


Рисунок 9 – Спектры поглощения (1), возбуждения ФЛ (2) и ФЛ (3) раствора SmI₂ ($2,5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) в ТГФ. $\lambda_{\text{возб}} = 555$ нм (2) [41].

ФЛ раствора SmI_2 в ТГФ также была изучена в работе [42], в которой показано, что добавка в раствор диоксида самария гексаметилфосфорамид (ГМФА), реагента, часто используемого в органической химии для увеличения восстанавливающей способности, приводит к значительному снижению интенсивности излучения Sm^{2+} (рисунок 10).

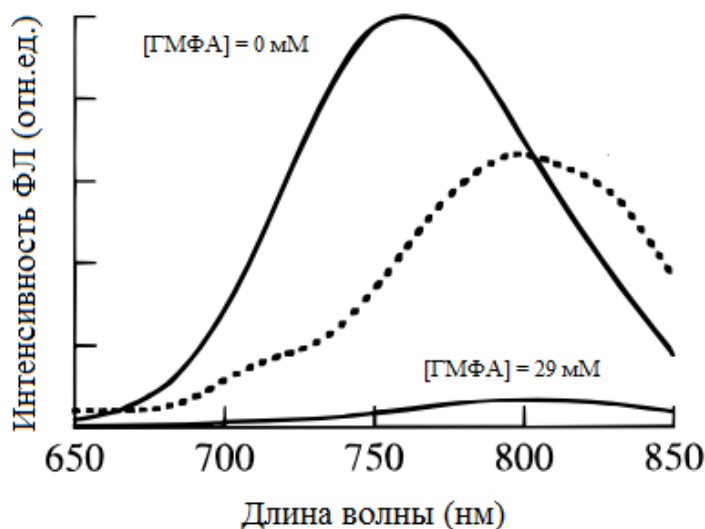


Рисунок 10 – Влияние концентрации ГМФА на ФЛ раствора SmI_2 в ТГФ. $[\text{SmI}_2] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $[\text{ГМФА}] = 2,9 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ [42].

При соотношении ГМФА: $\text{SmI}_2 = 6:1$ максимум в спектре ФЛ смещается в длинноволновую область, вплоть до 820 нм. Авторы объясняют эти изменения тем, что ГМФА замещает молекулы ТГФ в координационной сфере Sm^{2+} и образует новый устойчивый комплекс с более сильной ковалентной связью и низким квантовым выходом ФЛ.

Кроме того, в литературе имеются сведения о способности двухвалентного самария выступать в роли эмиттера и усилителя жидкофазной ХЛ в системе $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ТГФ- $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ - O_2 [5], подобно ранее описанной с загрузкой $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4]. Спектр ХЛ содержит широкий максимум при 780 нм, обусловленный разрешенными df -переходами в ионе Sm^{2+} (рисунок 11). Механизм генерации и излучения $^* \text{Sm}^{2+}$ осуществляется по аналогичной схеме 1 [5], принятой для европия [4]. Значительно более низкая интенсивность ХЛ, наблюдаемая с загрузкой

самария, является следствием двух факторов: более низкой эффективностью передачи энергии от первичного эмиттера – триплетно-возбужденного изомаляного альдегида – к Sm^{2+} (основная причина) и более низким квантовым выходом ФЛ Sm^{2+} .

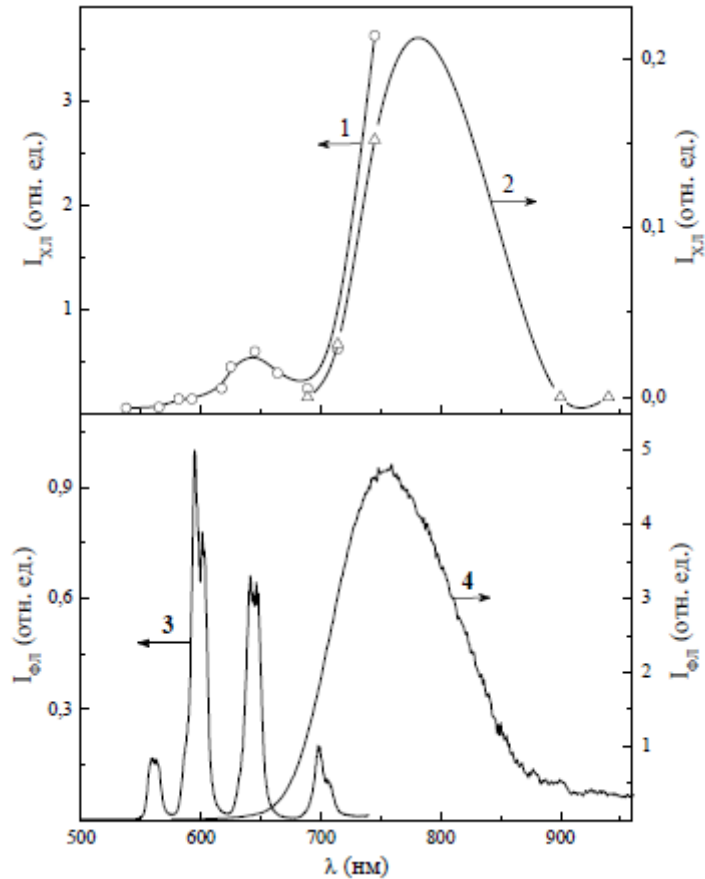


Рисунок 11 – 1 и 2 – спектры ХЛ в системе $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ТГФ- ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH-O}_2$; 3- спектр ФЛ кристаллогидрата $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 4 - спектр ФЛ раствора, полученного при взаимодействии $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ в ТГФ после полного восстановления самария. $\lambda_{\text{возб}} = 408$ (2), 480 (3) нм, 298 К [5].

Влияние макроциклических лигандов на спектрально-люминесцентные характеристики молекулярных соединений двухвалентного самария изучены в работах [43, 44]. Так, Тепрович (Teprovich) и его коллеги синтезировали и исследовали люминесцентные свойства комплексов Sm^{2+} с краун-эфирами **2** и **3** (рисунок 3) в растворе ацетонитрила и ТГФ [44]. Исследования показали, что полученные комплексы $[\text{Sm}^{2+}(\text{-}2)_2]\text{I}_2$ и $[\text{Sm}^{2+}(\text{-}3)]\text{I}_2$ в растворе CH_3CN меняют

окраску и обладают достаточно интенсивной ФЛ (таблица 4), в то время как в ТГФ эти соединения не растворимы. Здесь, как и в случае с Eu^{2+} , координация макроциклических лигандов с ионами Sm^{2+} стабилизирует двухвалентное состояние иона самария и увеличивает квантовый выход люминесценции образующихся комплексов [43, 44]. Причем, положение максимумов в спектрах ФЛ комплексов Sm^{2+} зависит от природы лиганда и растворителя.

Таблица 4 – Фотофизические параметры SmI_2 , $[\text{Sm}^{2+}-(2)_2]\text{I}_2$ и $[\text{Sm}^{2+}-3]\text{I}_2$ в CH_3CN .

Комплекс	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	λ_{max} , нм	τ , мкс	$\Phi_{\text{ФЛ}}$
SmI_2	685	-	-	0
$[\text{Sm}^{2+}-(2)_2]\text{I}_2$	540	723	0.80 ± 0.01	0.30 ± 0.01
$[\text{Sm}^{2+}-3]\text{I}_2$	606	712	0.02 ± 0.01	$(4.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$

Приведенные выше литературные данные подчеркивают важность изучения люминесцентных свойств ионов двухвалентного европия и самария в растворе и демонстрируют широкий диапазон возможностей настройки спектрально-энергетических характеристик соединений Eu^{2+} и Sm^{2+} путём варьирования природы лиганда, противоиона и растворителя.

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

Все химические реакции сопровождаются изменением энергии, причем любой её избыток, как правило, рассеивается в виде тепла. Однако для некоторых реакций избыток химической энергии не диссипируется, а преобразуется в световую в результате генерации и излучения одного или нескольких возбужденных продуктов реакции. Хемилюминесценция ионов металлов $\text{Me}^{(n-1)+}$ (где $n = 2-4$), для которых хемивозбуждение является результатом переноса электрона или электронной пары от восстановителя на Me^{n+} , представляется более простым явлением, чем ХЛ с участием органических соединений. Тем не менее,

она, несомненно, важна для понимания процессов преобразования энергии в химических реакциях и разработки новых люминесцентно-аналитических приложений.

Яркими представителями неорганических хемилюминесцентных реагентов являются соединения рутения, марганца и церия, электронно-возбужденные состояния которых генерируются при восстановлении $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ [45-47], Mn^{3+} [48-51] и Ce^{4+} [52-54].

Первое сообщение об обнаружении ХЛ в прямом акте восстановления $\text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^{2+}$ датируется 1972 годом. Авторами [45] показано, что при радиолизе водного раствора ($\text{pH} \sim 4,5$) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ наблюдается восстановление рутения гидратированным в воде электроном с генерацией комплекса $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ в электронно-возбужденном состоянии. Впоследствии хемилюминесцентные реакции с участием комплексов рутения изучались во многих научных центрах мира. Немалый вклад в эти исследования внесла исследовательская группа под руководством проф. Г.Л. Шарипова. Им удалось зарегистрировать яркую сонохемилюминесценцию при сонолизе водных растворов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, обусловленную генерацией комплекса $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, а также предложить схему окислительно-восстановительных реакций с участием радикальных продуктов сонолиза воды и ионов рутения, где ключевой стадией однопузырьковой сонолюминесценции является прямой акт восстановления трехвалентного рутения гидратированным электроном [46, 47].

Хемилюминесценцию с участием ионов марганца также изучали многие видные отечественные и зарубежные ученые, но наиболее детальное и систематическое исследование проведено группой австралийских ученых под руководством проф. Барнетта (N. W. Barnett) [48-50]. Авторы постулировали образование эмиттера яркой ХЛ – двухвалентного иона марганца - в результате восстановления марганца(III) тетрагидроборатом, дитионитом, сульфитом натрия и сульфатом гидразина в кисло-водном растворе. Представленные в работах [48-50] химические и спектроскопические данные убедительно подтверждают, что исследуемая ХЛ является примером химически индуцированной фосфоресценции

*Mn²⁺ в растворе. Кроме того, с применением методов УФ-, ЭПР-, ИК-спектроскопии и ХЛ, Барнетт с коллегами установил, что добавка фосфатных олигомеров приводит к 50-кратному увеличению интенсивности ХЛ, обусловленной образованием вокруг эмиттера *Mn²⁺ защитных «клеточных» структур, препятствующих протеканию реакции диспропорционирования с ионом Mn³⁺ с последующей безызлучательной релаксацией.

Хемилюминесцентная реакция восстановления Ce⁴⁺ до Ce³⁺ 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, фенольных соединений (ФС) [52]. В этой аналитической реакции в качестве восстанавливающих ион церия реагентов использовались родамин 6Ж (R6G) и ФС, а сенсбилизатором свечения служил R6G. При этом предполагается, что первичным эмиттером ХЛ является возбужденный ион трехвалентного церия, который образуется в процессе восстановления Ce⁴⁺ → *Ce³⁺. Вторичным эмиттером, свечение которого регистрируется, является *R6G, образующийся в результате переноса энергии возбуждения от *Ce³⁺. Между тем, возбуждение Ce³⁺ в описанной реакции представляется сомнительным, так как восстановительный потенциал родамина 6Ж (около -0,8 В [55]), наряду с окислительным потенциалом Ce⁴⁺ (+1,44 В [56]), недостаточен для создания запаса энергии, позволяющего заселить возбужденное состояние Ce³⁺. В другой аналогичной работе [53], постулирующей протекание реакции Ce⁴⁺ → *Ce³⁺, также отсутствует прямая спектральная идентификация образования *Ce³⁺.

В литературе нами обнаружена только одна работа [54], в которой спектр излучения ХЛ подтверждает образование *Ce³⁺ при восстановлении четырехвалентного церия. Ион Ce³⁺ образуется в гетерогенной системе (NH₄)₂Ce(NO₃)₆-H₂O-C₆H₆ при каталитическом разложении воды, индуцируемом активной поверхностью кристаллов (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, что подтверждается по спектрам поглощения и ФЛ реакционного раствора. В то же время теоретическая оценка ΔG по известным потенциалам пар Ce⁴⁺/Ce³⁺ (+1.44 В [52]) и H₂O/O₂ (-1.23

В [57]) не позволяет постулировать возникновение ХЛ в данной хемилюминесцентной системе, поэтому механизм генерации $*\text{Ce}^{3+}$ в работе [54] также остается неясным.

Кроме вышеперечисленных работ [45-54], 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^+ [58], $\text{Ir}(\text{ppy})_3^{3+}$ [59], Cu^+ [60], Fe^{2+} [61], Sm^{3+} и Am^{3+} [62], Tb^{3+} [63, 64].

Например, в работе [60] 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 плазмы растворителя, наблюдаются полосы излучения возбужденных нейтральных атомов Me , молекул гидроксида металла MeOH , а также полосы излучения возбужденных одновалентных катионов Me^+ (рисунок 12). При этом излучение возбужденного двухвалентного катиона Me^{2+} в исследуемых растворах 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.

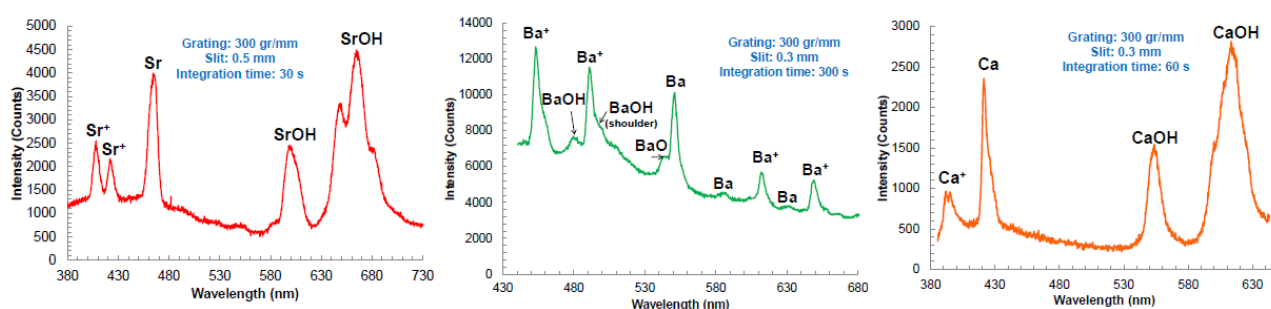


Рисунок 12 – Спектры многопузырьковой СЛ растворов MeSO_4 ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) в H_2SO_4 при облучении ультразвуком с частотой 20 кГц. $[\text{Me}^{2+}] = 0,3$ моль·л $^{-1}$, атмосфера – аргон [58].

В работе [59] изучена хемилюминесцентная реакция окисления $(pq)_2Ir(psa)$ с использованием твердого диоксида свинца в качестве окислителя и 0,1 М NaOH в качестве восстановителя. По мнению авторов, эмиттер данной ХЛ – возбужденный комплекс $(pq)_2Ir^*(psa)$ – генерируется при восстановлении $(pq)_2Ir^+(psa)$ гидроксильным радикалом OH^\bullet . Последний, в свою очередь, образуется при восстановлении аниона OH^- комплексом $(pq)_2Ir^+(psa)$, полученным в реакции $(pq)_2Ir(psa)$ 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), Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва) и т.д. Например, Цаплевым Ю.Б. [60] 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 $Cu^{2+} + e^- \rightarrow *Cu^+$. Процесс переноса электрона в этой реакции может быть как межмолекулярным (в этом случае донором электрона служит восстановитель), так и внутримолекулярным (за счёт переноса электрона от одного атома меди к другому).

В работе [62] 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-возбуждённом состоянии.

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 [63, 64]. Химические превращения, предшествующие стадии возбуждения, авторы описали следующей вероятной схемой 2:

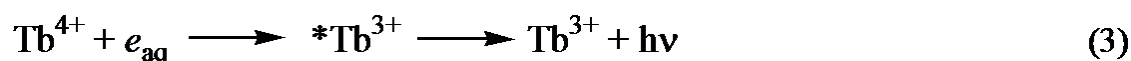
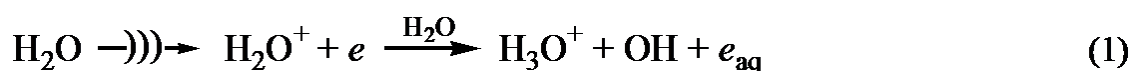


Схема 2 – Вероятный механизм генерации иона $*\text{Tb}^{3+}$ в электронно-возбужденном состоянии при радиолизе водного раствора TbCl_3 [63].

Позднее, в 2020 году, группой исследователей под руководством Шарипова Г.Л. продемонстрирован ещё один пример генерации возбуждённого состояния иона лантанида в прямом акте восстановления. Сонохемилюминесценция (СХЛ) обнаружена при сонолизе растворов церия в воде и этиленгликоле, где ключевой стадией ХЛ является восстановление четырехвалентного иона церия сольватированным (или гидратированным в воде) электроном [65]. Сольватированные электроны образуются в растворе путем инъекции электронов из низкотемпературной плазмы, периодически генерируемой в деформируемом движущемся пузыре при акустических колебаниях. Реакции гетеролитической диссоциации растворителей являются источником электронов в плазме. На

основании полученных результатов была предложена следующая вероятная схема генерации электронно-возбужденного состояния иона церия при восстановлении сольватированным электроном:

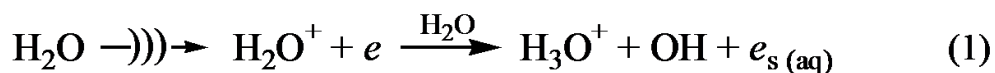


Схема 3 – Вероятная схема генерации иона $*\text{Ce}^{3+}$ в электронно-возбужденном состоянии при сонолизе $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в воде или этиленгликоле [65].

Кроме того, совсем недавно (2022 г.) уфимскими учеными под руководством проф. Хурсана С.Л. выявлено, что термическое разложение твердого дигидроксиазида европия(III) при температурах выше 160 °С приводит к генерации ХЛ [66] 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 $*\text{Eu}^{2+}$, наряду с азидным радикалом N_3^{\cdot} , происходит в результате термической активации азид-аниона вследствие внутримолекулярного переноса электрона от аниона к иону Eu^{3+} .

1.3. Люминесцентные методы определения молекулярного кислорода в газах и растворах

Известные методы определения концентрации молекулярного кислорода в газах и растворах условно можно разделить на несколько групп: химические,

оптические и электрохимические. В настоящее время всё большую популярность набирают сенсоры кислорода, работающие на оптическом (люминесцентном) принципе действия [67-71]. Они обеспечивают преимущество перед традиционными электрохимическими датчиками за счет более быстрого отклика на присутствие кислорода, более низких пределов обнаружения: до 1 ppm O₂ в газовой фазе и 10⁻⁷ моль·л⁻¹ в растворе, а также отсутствия потребления кислорода во время измерений.

Для определения молекулярного кислорода люминесцентным методом используются два подхода, основанные на усилении или тушении люминесценции путем измерения интенсивности свечения флуоресцирующего вещества [67-71]. Большинство оптических датчиков кислорода состоят из чувствительного к O₂ элемента (полимера, матрицы) с высокой проницаемостью O₂, считывающей электронной системы (детектора) и устройства для обработки данных.

В своей новаторской работе ещё в 30-х годах прошлого столетия Каутский (Kautsky Н.) с коллегами [72-74] обнаружили явление концентрационного тушения люминесценции поверхностно-адсорбированных чувствительных элементов молекулярным кислородом и применили его как инструмент для обнаружения O₂. В качестве чувствительных элементов были использованы некоторые органические красители (такие как акрифлавин, трипафлавин, бензофлавин, сафранин, хлорофилл, порфирины и другие), адсорбированные на твердой подложке из силикагеля. Из числа испытанных красителей лучшие результаты были получены при применении трипафлавина. На сегодняшний день разработано большое количество различных люминесцентных элементов, которые можно поделить на четыре типа: (1) органические (в основном полициклические ароматические углеводороды, ПАУ); (2) комплексы металлов (в основном комплексы переходных металлов с порфиринами); (3) люминесцентные наноматериалы; (4) многоэмиттерные элементы [67].

Люминесцентные комплексы переходных металлов, в отличие от ПАУ, обладают относительно большим временем жизни люминесценции, поглощением в видимой области спектра, большими стоксовыми сдвигами и повышенной

фотостабильностью [71], что делает их особенно привлекательными для использования в качестве чувствительных элементов. В зависимости от центрального иона металла их разделяют на шесть групп: комплексы рутения(II), иридия(III), осмия(II), рения(II), трехвалентных лантанидов и большой группы металлопорфиринов. Некоторые характеристики чувствительности комплексов металлов, доступных для использования в оптическом зондировании кислорода, сведены в таблицу 5, более подробно эти данные приведены в обзорных работах [74, 75].

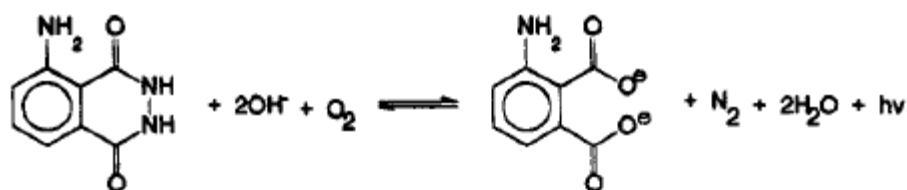
Таблица 5 – Сравнительные характеристики чувствительности некоторых комплексов металлов.

Система	Линейный диапазон	Нижний предел обнаружения	Ссылка
Ir(piq) ₂ (acac)/TriMOS	0-10 ⁶ ppm	90 ppm	76
[Ru(dpp) ₃]Cl ₂ /TEOS	0-10 ⁶ ppm	20 ppm	77
Gd-HMME	0-10 ⁶ ppm	100 ppm	78
PtTFPP	0-40 ppm	0.98 ppm	79
Al(HBANPF) ₃	-	0.005 ppm	80
Eu(tta) ₃ /PS	3.7-40 ppm	3.7 ppm	81

Несмотря на то, что в настоящее время люминесцентный метод, основанный на принципе тушения флуоресценции, является рекордным по чувствительности, этот подход отличается высокой дороговизной (стоимость одного оптического сенсора кислорода фирмы Ocean Optics в 2021 году составляла 550 тыс. руб.). Кроме того, изменения температуры сильно влияют на эффективность тушения флуоресценции, что сказывается на чувствительности метода. В свою очередь, метод ХЛ, который в настоящее время является самым чувствительным методом анализа и характеризуется рекордно низким пределом обнаружения вещества (вплоть до 10⁻¹⁸ моль), обладает рядом явных преимуществ: отсутствие

возбуждающего света, мешающего регистрации люминесценции, использование доступного и недорогого оборудования, селективность и экспрессность метода.

Среди известных способов определения кислорода в газовой фазе и растворах с применением хемилюминесцентного метода анализа можно выделить следующие. Известен способ хемилюминесцентного определения кислорода в реакции окисления люминола в щелочной среде в гидрогеле [82]. Процесс взаимодействия можно представить следующей реакцией:



Экспериментальная установка для измерения кислорода представлена на рисунке 13 и состоит из ячейки со стеклянным дном, куда помещался слой гидрогеля (люминол-КОН-полиэтилимин), двух тefлоновых трубок для подачи и отвода газа. В качестве детектора света использовался пикоамперметр. Пропускание через слой гидрогеля газовой смеси, содержащий примесный кислород, сопровождается яркой ХЛ, что позволяет обнаружить до 2,4 ppm кислорода в атмосфере азота. Несмотря на высокую чувствительность и простоту устройства, данный хемилюминесцентный способ обладает рядом недостатков: необходимость соблюдения определенного диапазона pH, температурного режима и концентраций реагирующих веществ. Отклонение данных условий проведения измерений от оптимальных приводит к большой погрешности измерения кислорода.

Также известен метод электрохемилюминесцентного определения кислорода, основанный на окислительно-восстановительных реакциях с участием $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (рисунок 14) [83]. В работе проведено исследование газовой смеси, состоящей из CO , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 и O_2 . В результате была получена концентрационная зависимость с хорошей корреляцией экспериментальных точек $R = 0,95$ (рисунок 15). Описанный способ позволяет определять концентрацию кислорода в атмосфере в интервале от 0 до 40 %. К недостаткам данного способа

определения кислорода можно отнести невозможность определения низких концентраций O_2 , а также использование в качестве активатора ХЛ – бипиридилного комплекса рутения – ядовитого вещества.

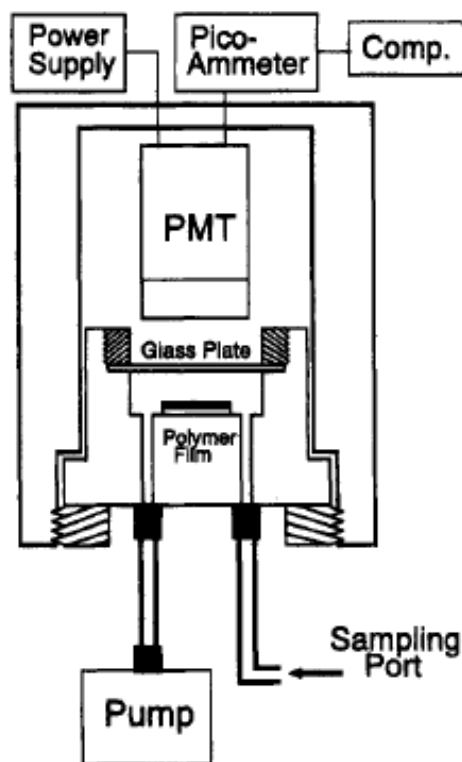


Рисунок 13 – Экспериментальная установка для хемилюминесцентного определения кислорода в реакции окисления люминола в гидрогеле [82].

В работе [84] исследована индуцированная горячими электронами катодная электрохемилюминесценция (ЭХЛ) на углеродных электродах с трафаретной печатью, модифицированных наночастицами сульфида кадмия (CdS-SPCE), которая может быть использована для определения концентрации растворенного в воде кислорода. Зависимость интенсивности ЭХЛ от концентрации кислорода линейна в диапазоне концентраций 1,7–33 ppm, а предел обнаружения составляет 0,02 ppm (рисунок 16). Преимуществами этого метода являются низкая стоимость, простота изготовления, а также хорошая стабильность и воспроизводимость результатов. Однако, несмотря на явные преимущества, количественное определение кислорода с применением данного метода [82, 83, 85-88] не получило

широкого практического применения, что связано с рядом технических недостатков, существенно влияющих на определение концентрации O_2 .

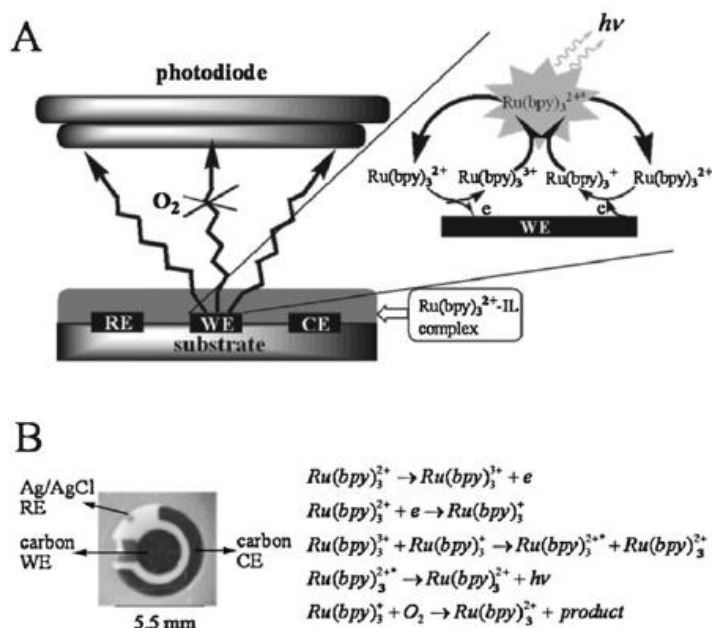


Рисунок 14 – Схематическое изображение датчика кислорода на основе ЭХЛ (А); Вероятная схема химических реакций (В), предшествующих ключевой стадии тушения эмиттера ЭХЛ кислородом [83].

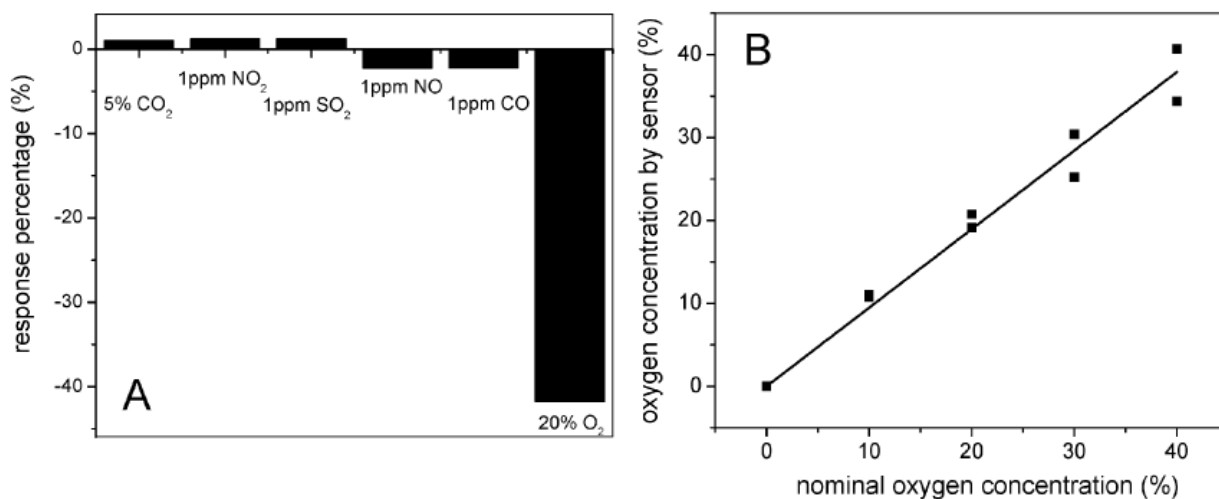


Рисунок 15 – Отклики электрохемилюминесценции для газовой смеси (А), содержащей 5% CO_2 , 1 ppm NO_2 , 1 ppm SO_2 , 1 ppm NO , 1 ppm CO и 20% O_2 . Корреляционная зависимость (В) между концентрацией кислорода, оцененной с помощью датчика ЭХЛ, и содержанием кислорода в газовой смеси [83].

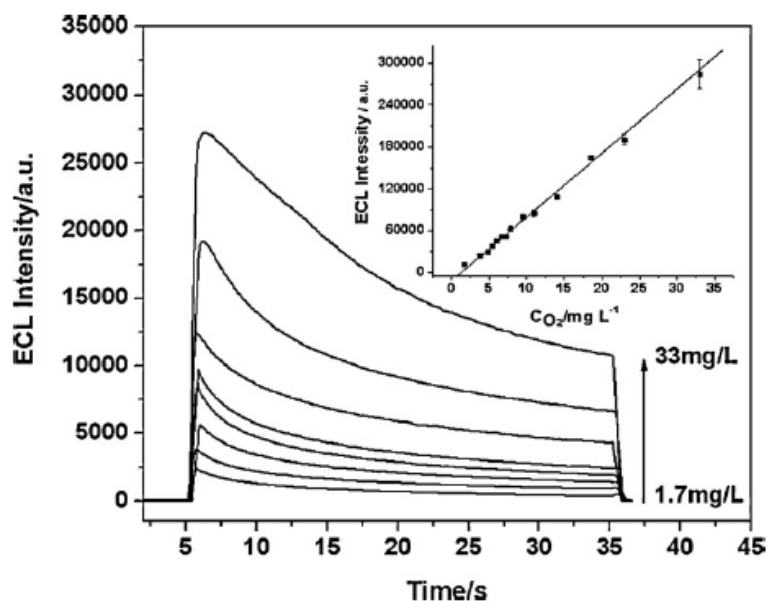


Рисунок 16 – Кинетические зависимости ЭХЛ от концентрации растворенного кислорода: 1,7 мг/л, 3,5 мг/л, 5,4 мг/л, 6,7 мг/л, 7,8 мг/л, 15 мг/л, 18,5 мг/л, 33,0 мг/л. На вставке – зависимость интенсивности ЭХЛ от концентрации растворенного кислорода. $T = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$ [87].

На основании изложенных в главе 1.3 литературных данных можно сделать вывод, что разработка новых люминесцентных методов анализа кислорода (на основе явлений ХЛ и ФЛ), обладающих высокой чувствительностью, низким пределом обнаружения, доступностью и дешевизной, является весьма актуальной задачей.

1.4. Заключение по литературному обзору

Анализ литературных данных, проведенный в рамках диссертационного исследования, показал, что люминесцентные свойства ионов двухвалентных лантанидов в индивидуальном виде и жидкой фазе, на наш взгляд, являются малоизученными. В частности, это касается и хемилюминесценции с участием соединений лантанидов при их окислительно-восстановительных превращениях.

Химическая генерация возбужденных ионов металлов Me^{n+} в элементарной стадии восстановления $\text{Me}^{(n+1)+} + e^{-} \rightarrow * \text{Me}^{n+}$ изучена в гораздо большей степени 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 охарактеризована.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реагенты, растворители, газы и методы очистки

Коммерческие образцы дигалогенидов европия EuL_2 ($L = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с чистотой 99,9% фирмы Sigma-Aldrich или ООО «Ланхит» использовались без дополнительной очистки. Количество адсорбированной и кристаллизационной воды в твёрдых EuL_2 определяли оригинальным волюмометрическим методом [89]. В сосуд Шленка (5 мл) в атмосфере аргона добавляли EuL_2 (0,02 ммоль) и ТГФ (2 мл). Затем в полученный раствор вводили 0,8 ммоль ${}^i\text{Bu}_3\text{Al}$ и измеряли объем выделившегося в результате гидролиза газа (${}^i\text{BuH}$), на который рассчитывали количество адсорбированной воды. В результате было установлено, что состав дигалогенидов европия соответствует брутто-формуле $\text{EuL}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллогидраты $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Tm}$) марки «ХЧ» производства ООО «Ланхит» для удаления адсорбированной воды держали в вакууме в течении 1 часа (~ 1 мм.рт.ст.) при комнатной температуре. Содержание (отсутствие) адсорбированной воды в используемых соединениях определяли по вышеуказанной методике [89].

ТГФ марки «ХЧ» подвергали ступенчатой очистке последовательной выдержкой и кипячением над $\text{KOH} \rightarrow \text{CaH}_2 \rightarrow \text{Na}^0 \rightarrow \text{LiAlH}_4$ согласно известной методике [90].

*Бензол, толуол, диоксан, дихлорметан, *n*-ксилол, гексан* подвергали очистке от воды и кислорода согласно стандартным методикам [90].

Этиленгликоль марки «ХЧ» и бидистиллированная вода использовались без дополнительной очистки.

Аргон газообразный высший сорт ГОСТ 10157-2016 (содержание аргона не менее 99,993 %) очищали пропусканием через прибор «Поглотитель газов» (ПГ), который представляет собой пять последовательно соединенных стеклянных колонок с электрическим подогревом. Первая, четвертая и пятая колонки заполнены оксидом алюминия (Al_2O_3) и молекулярными ситами марки 4\AA , и служат для удаления примесей воды, углекислого газа и органических веществ.

Вторая и третья колонка заполнены никелевым катализатором для очистки аргона от примесей кислорода.

Кислород очищали пропуская через систему последовательно соединенных колонок, заполненных концентрированной H_2SO_4 , твердыми гранулами $NaOH$ и молекулярными ситами марки 4\AA для удаления следовых количеств воды (рисунок 17).

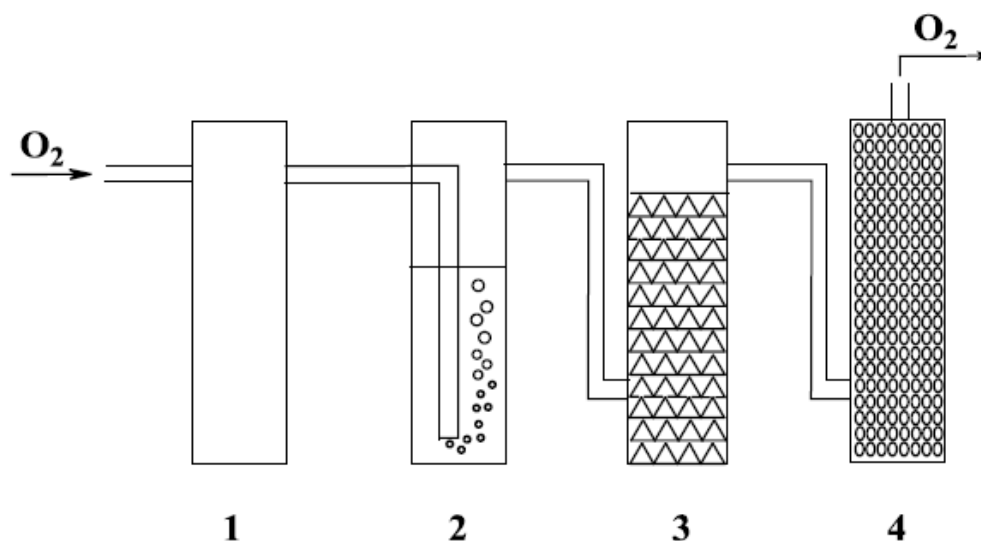


Рисунок 17 – Система для очистки кислорода. 1 – буферная емкость, 2 – колонка с концентрированной серной кислотой, 3 – колонка с гранулами гидроксида натрия, 4 – колонка, заполненная цеолитами марки 4\AA .

Коммерческие растворы алюминийорганических соединений в толуоле: Me_3Al (97%, Aldrich), iBu_2AlH (97%, Aldrich), Et_3Al (93%), iBu_3Al (93%), iBu_2AlH (73%) использовали без дополнительной очистки. Содержание Al-C связей в АОС устанавливали измерением объема газов, выделяющихся при гидролизе АОС. Количество алкоксигрупп $-OR$ (где R=алкил) в АОС, которое определяли по данным ЯМР 1H спектроскопии (по площади сигналов в области 3.45-3.70 м.д., соответствующих протонам в $-OR$), не превышало 0,5 %. Промежуточные растворы АОС готовили путём их разбавления в ТГФ в сосуде Шленка в атмосфере аргона.

2.2. Оборудование и методика проведения люминесцентных измерений

Все *хемилюминесцентные измерения* проводились на оригинальной хемилюминесцентной установке, снабженной детекторами излучения ФЭУ Hamamatsu R3896, Hamamatsu H10720 (в составе счетчика фотонов PCU-100), чувствительных в УФ-, видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Калибровку хемилюминесцентной установки проводили с использованием источника радиолюминесценции, содержащего меченый ^{14}C уксусной кислоты и сцинтилляционного активатора РОРОР, с известным световым потоком $(7,1 \pm 0,3) \cdot 10^7$ квант \cdot с $^{-1}$.

Фотографии хемилюминесцентного свечения были зарегистрированы на камеру смартфона Xiaomi 4X и фотокамеру Canon EOS1200D (f / 5,6, выдержка = 0,5 с для ХЛ-I и 1 с для ХЛ-Cl и CL-Br; ISO 6400).

Спектры низкоинтенсивной ХЛ регистрировали с применением метода граничных светофильтров.

Спектры яркой ХЛ регистрировали при помощи регистрирующего блока спектрофлуориметра Fluorolog-3 Horiba Jobin Yvon (модель FL-3-22).

Спектры ФЛ, возбуждения ФЛ и время жизни возбужденных состояний соединений лантанидов регистрировали с применением спектрофлуориметра FluoroLog-3 Horiba Jobin Yvon (модель FL-3-22) (рисунок 18).

Прибор состоит из источников излучения – ксеноновой лампы мощностью 450 Вт, ксеноновой импульсной лампы мощностью 150 Вт (1); двойных монохроматоров возбуждения (2) и эмиссии (5), детекторов света – ФЭУ Hamamatsu R928P и фотодиода InGaAs (DSS-IGA020L) для измерений в ИК-области (3), модуля камеры для образцов (4), контроллера (6) и персонального компьютера (7). Дополнительно в качестве источника излучения использовались импульсные (с частотой до 1MHz) твердотельные лазеры NanoLED для измерений времен жизни эмиссии от 10 пс. Все спектры получены с коррекцией на спектральную чувствительность Хе-лампы, детектора (ФЭУ Hamamatsu R928) и дифракционных решеток с помощью специального программного обеспечения FluorEssence 3.5.

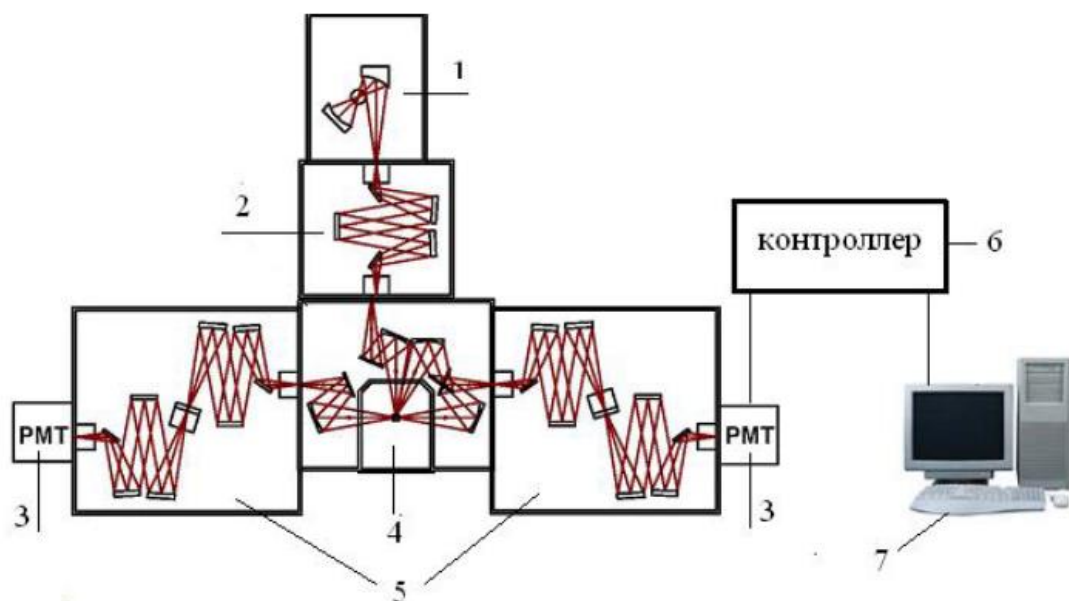


Рисунок 18 – Блок-схема спектрофлуориметра FluoroLog-3 Horiba Jobin Yvon. 1 – источники излучения, 2 – монохроматор возбуждения, 3 – детекторы излучения, 4 – модуль камеры для образцов, 5 – монохроматор эмиссии, 6 – контроллер, 7 – компьютер.

Спектры ФЛ кристаллических образцов регистрировали на спектрофлуориметре FluoroLog-3 Horiba Jobin Yvon с помощью держателя твёрдых образцов FL-1933 под углом к возбуждающему свету 5, 15, 30 или 60°.

Однопузырьковый сонолиз растворов и регистрацию соответствующей *однопузырьковой сонолюминесценции* (ОПСЛ) проводили в сферической стеклянной колбе-резонаторе ($V = 100$ мл) с приклеенными оппозитно пьезокерамическими преобразователями (частота стоячей волны в воде ~ 26 кГц) (рисунок 19). Акустическое давление p_a в центре резонатора измеряли сравнением с сигналом калиброванного погружного гидрофона 8103 Briel & Kjer. Спектры и интенсивность свечения при сонолизе регистрировали на спектрофлуориметре Aminco-Bowman (детектор света – Hamamatsu R3896, $\Delta\lambda = 5$ нм). Свет от пузырька в центре колбы доставлялся на входную щель спектрофлуориметра с помощью кварцевого световода диаметром 0,4 мм, начальная точка которого располагалась на расстоянии 3-5 мм от пузырька.

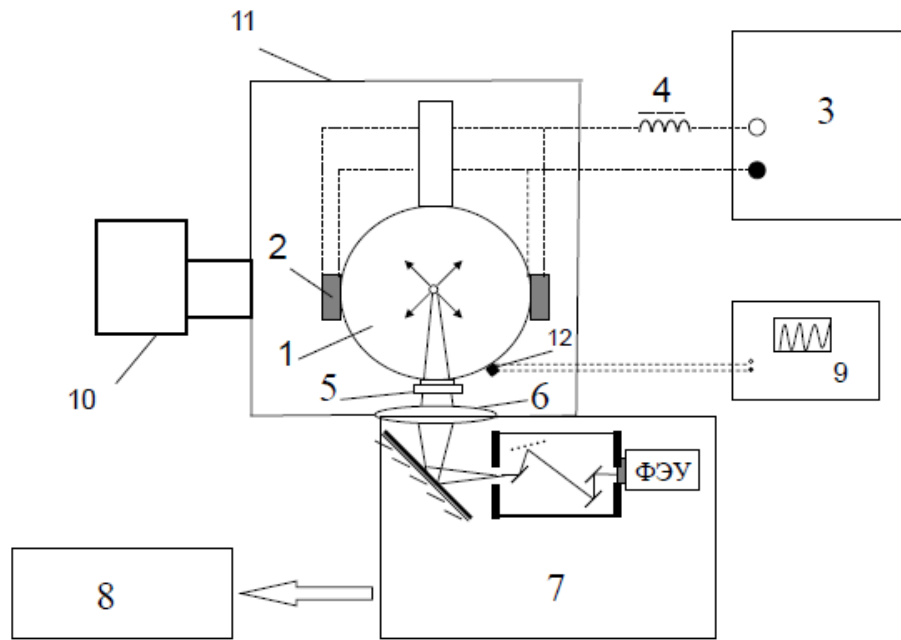


Рисунок 19 – Блок-схема экспериментальной установки для регистрации однопузырьковой сонолюминесценции (ОПСЛ). 1 – реактор, 2 – пьезопреобразователи, 3 – генератор ГЗ-33, 4 – катушка индуктивности, 5 – кварцевое окно, 6 – кварцевая линза, 7 – регистрирующая аппаратура, 8 – компьютер, 9 – осциллограф, 10 – фотоаппарат, 11 – светонепроницаемая камера, 12 – микрофон.

УФ-видимые спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 0,1 и 1,0 см.

Квантовые выходы ФЛ ($\phi_{\text{ФЛ}}$) исследуемых соединений рассчитывали по формуле 1:

$$\frac{\phi_x}{\phi_{st}} = \frac{A_{st} n_x^2 D_x}{A_x n_{st}^2 D_{st}}, \quad (1)$$

«где ϕ_x и ϕ_{st} – квантовые выходы ФЛ образца и стандарта (в качестве стандарта использовали $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ раствор антрацена скнтилляционной чистоты в этаноле с известным квантовым выходом ФЛ $\phi_{\text{ФЛ}} = 0,28$ [91]); A_x и A_{st} – значение коэффициента оптической плотности в полосе возбуждения образца и стандарта; n_x и n_{st} – коэффициент преломления растворителей: 1,4050 для ТГФ и 1,3611 для

C_2H_5OH ; D_x и D_{st} – интегральные площади спектров люминесценции образца и стандарта» [92].

Квантовые выходы ХЛ ($\phi_{хл}$) исследуемых хемилюминесцентных реакций определены путем сравнения с известным квантовым выходом хемилюминесцентной реакцией окисления люминола пероксидом водорода в присутствии гемина [93, 94] и рассчитаны по формуле 2:

$$\phi_x = \frac{\phi_{st} S_x [St]}{S_{st} [x]}, \quad (2)$$

где ϕ_x и ϕ_{st} – квантовые выходы ХЛ исследуемой реакции и окисления люминола; $S_{хл}$ и S_{st} – светосумма ХЛ (фотон·мл⁻¹), определенная как интегральная площадь под кинетической кривой ХЛ в координатах $I_{хл}$ - t , исследуемой реакции и окисления люминола; $[x]$ и $[St]$ – молярные концентрации субстрата окисления и люминола.

2.3. Оборудование и методика проведения химических реакций

Хемилюминесцентные реакции проводили в прозрачном реакторе из стекла марки Пирекс ($d = 18$ мм, $V = 8$ мл), который предварительно продували аргоном. Затем в него последовательно загружали соль EuL_2 ($L = Cl, Br, I$) (0,02 ммоль) и свежеперегнанный ТГФ (2 мл), насыщенный сухим воздухом. Среднее содержание растворенного кислорода в ТГФ составило 3,4 мкмоль. После полного растворения EuL_2 в ТГФ реактор с полученным раствором устанавливали в хемилюминесцентную камеру или камеру образцов спектрофлуориметра FluoroLog-3. Всплеск хемилюминесцентного свечения инициировался быстрым вводом АОС (0,8 ммоль) в объем раствора EuL_2 в ТГФ.

Сонолиз проводили в сферическом стеклянном резонаторе ($V = 100$ мл), в котором на частоте ~ 26 кГц в H_2O или $C_2H_4(OH)_2$ возникала стоячая волна с пучностью в его центре, в котором зависал левитирующий в жидкости и пульсирующий с частотой ультразвука пузырек. В зависимости от акустического давления он был либо неподвижен, либо двигался возле центра стабилизации. Пузырек производил сонолиз жидкости и светился. Для предотвращения реакции

сольватированного электрона, образующегося при однопузырьковом сонолизе растворителя, с растворенным кислородом последний удаляли вакуумированием растворов при 10^{-2} мм. рт. ст. в течение 30 мин. Вакуумирование также необходимо для получения в дегазированных растворах воспроизводимой ОПСЛ.

Для *изучения влияния на характеристики ХЛ условий эксперимента*, в том числе концентраций исходных реагентов и кислорода, в работе использовалась оригинальная установка, блок-схема которой представлена на рисунке 20. Установка включает в себя замкнутую газовую линию, последовательно соединяющую циркуляционный насос (1) → устройство для ввода газообразной пробы (2) → пирексевый реактор → фильтр для очистки от органических газов и паров (4), механическую мешалку (5), обратный клапан мембранного типа (3), светонепроницаемую камеру из нержавеющей стали, термостатируемый медный блок, счетчик фотонов PCU-100 (7) с приемником света фотодиодом Hamamatsu H10720-110 (6) и персональный компьютер (8) для обработки и ввода-вывода результатов измерения в виде зависимости «Интенсивность ХЛ (В) – время (с)». Для исключения влияния дневного света хемилюминесцентный реактор и фотодиод помещались в светонепроницаемую камеру. Дно реактора находилось непосредственно перед окошком фотодиода (6). Калибровку установки проводили с использованием источника радиолюминесценции, содержащего меченый ^{14}C уксусной кислоты и сцинтиллятора РОРОР.

Раствор-анализатор, содержащий соединение $\text{Eu}^{2+/3+}$, $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$, ТГФ готовили в пирексовом реакторе ($V = 8$ мл, $d = 20$ мм). Сначала в реактор в атмосфере аргона вносили аликвоту (0,02 мл) раствора EuBr_2 или $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в ТГФ (10^{-4} моль·л $^{-1}$) или раствор $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в метаноле (10^{-4} моль·л $^{-1}$). Затем добавляли 2 мл свежеперегнанного ТГФ и 0,2 мл (0,8 ммоль) диизобутилалюминий гидрида $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$. Введение $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ вызывает всплеск ХЛ за счет окисления $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ примесным кислородом, содержащимся в растворе и газовой фазе. После полного высвечивания этой «примесной» ХЛ (около 20-30 мин) и расходования O_2 , гомогенный раствор-анализатор был готов для измерений основной «аналитической» ХЛ.

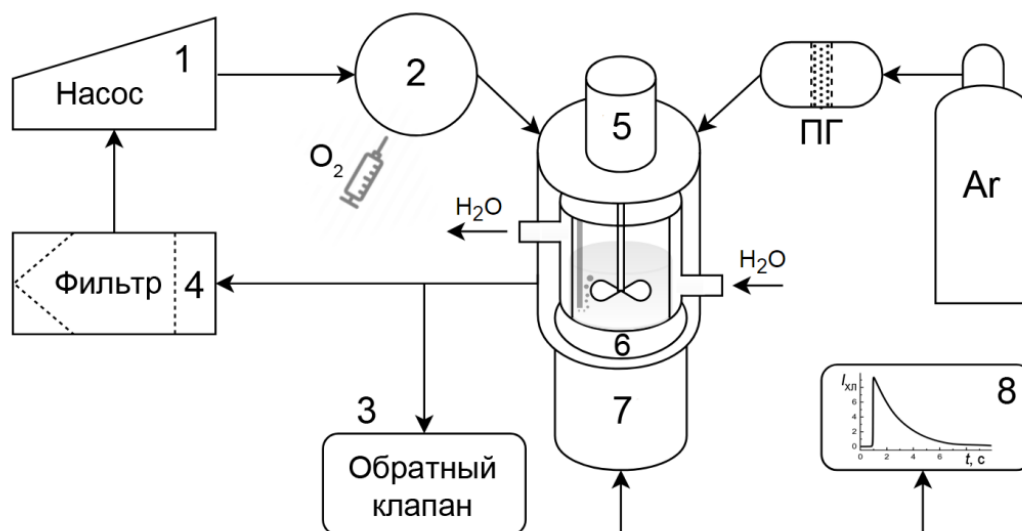


Рисунок 20 – Блок-схема экспериментальной установки для количественного определения концентрации кислорода методом ХЛ. 1 – устройство для ввода газообразной пробы, 2 – пирексевый реактор, 3 – обратный клапан, 4 – фильтр для очистки от органических газов и паров, 5 – механическая мешалка, 6 – фотодиод, 7 – счетчик фотонов, 8 – персональный компьютер.

Анализируемая проба газа (смесь кислорода и аргона) вводилась шприцем через пенициллиновую пробку (2) и захватывалась потоком аргона, нагнетаемым герметичным мембранным насосом (1). Далее поток аргона с пробой газа барботировался через раствор-анализатор ($V_{\text{общ}} = 2,0$ мл). В результате окисления ${}^1\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом возникает ХЛ, свечение которой преобразовывалось в электрический сигнал. Последний поступал на персональный компьютер (8), на котором отображалась зависимость интенсивности ХЛ (в вольтах) от времени (с), пропорциональная содержанию кислорода в пробе. Используемая программа для обработки данных – PowerGraph 9.0.

Газ-аналит готовили статическим методом. Для этого сухой герметичный сосуд объемом 100 мл или 10 мл заполняли сухим аргоном и кислородом в пропорциях 100:1 и 10:1. Далее из приготовленного газа-аналита с помощью инсулинового шприца объемом 0,1, 0,25, 0,5 или 1,0 мл отбирали пробу, которую вводили в хемилюминесцентную систему. Вкол пробы газа-аналита приводит к

всплеску ХЛ, отражаемому на кинетической кривой. По интегральной площади под этой кривой ($S_{ХЛ}$) на участке от 0 до 250 с (зависит от количества введенного кислорода) или по максимальной интенсивности ХЛ ($I_{ХЛ}$) определяли количество кислорода в пробе.

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 [95, 96]. Предпосылкой для положительного результата явилась работа [65], 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 $^*\text{Ce}^{3+}$ – образуется в результате восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} сольватированным электроном (e_s) [65].

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 диаметром 55 мм возникала стоячая волна с пучностью в его центре, где левитирует пульсирующий светящийся пузырек. При акустическом давлении $p_a = 1,2$ бар он неподвижен (рисунок 21, 1) и наблюдается однопузырьковая сонолюминесценция (ОПСЛ). При $p_a = 1,32$ бар пузырек движется возле центра стабилизации (рисунок 21, 2). В этом случае наблюдается ОПСЛ в режиме движения (ОПСЛ-РД).

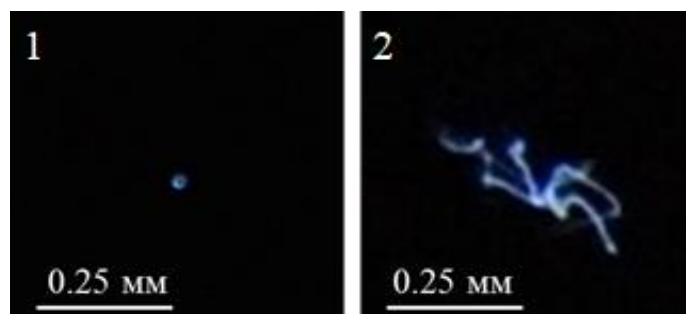


Рисунок 21 – Фотографии (в темноте) неподвижного (1) и движущегося (2) пузырька. Выдержка 0,1 с. $p_a = 1,2$ (1), 1,32 (2) бар.

Вместе с тем, в спектрах ОПСЛ и ОПСЛ-РД воды и этиленгликоля наблюдаются идентичные полосы континуумов свечения плазмы, сформированной растворителем (рисунок 22). Подобные континуумы имеют место во многих жидкостях и обусловлены свечением, возникающим в пузырьке неравновесной плазмы [97].

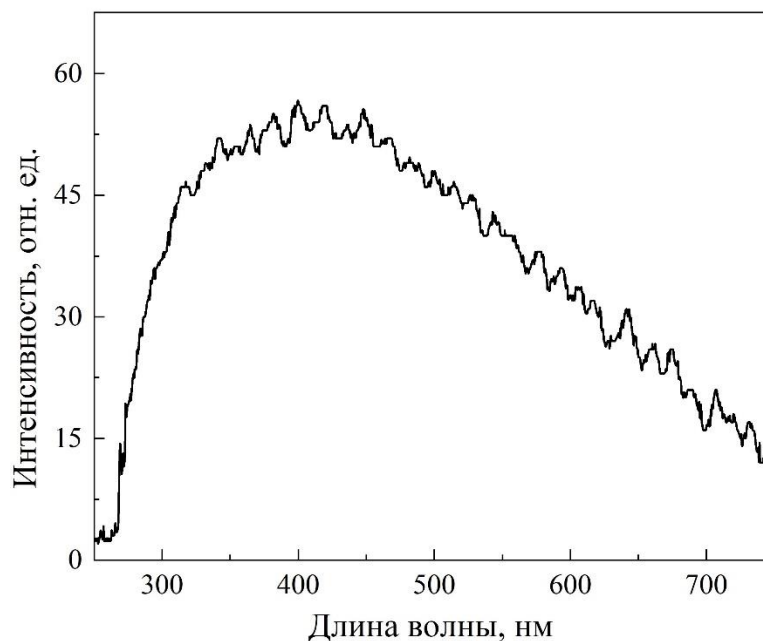


Рисунок 22 – Спектр ОПСЛ-РД этиленгликоля при $p_a = 1,36$ бар.

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 \cdot л $^{-1}$) континуумы 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 23, 2) и при 754 нм в случае самария (рисунок 24, 2). 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 $\text{Sm}^{3+} + e_s \rightarrow \text{Sm}^{2+}$, соответственно. При этом, полосы Eu^{3+} и Sm^{3+} не обнаруживаются в спектрах ОПСЛ и ОПСЛ-РД, хотя ФЛ Eu^{3+} и Sm^{3+} в этиленгликоле при той же рабочей концентрации растворов (10^{-3} моль·л⁻¹) достаточно легко регистрируются в красной области видимого спектра (рисунок 23, 3 и рисунок 24, 3, соответственно). Последний факт можно объяснить низкими концентрациями Eu^{3+} и Sm^{3+} в растворе – недостаточными для значимой генерации $^*\text{Eu}^{3+}$ и $^*\text{Sm}^{3+}$ за счет поглощения в объеме раствора свечения первично-возбужденных продуктов неравновесной плазмы или столкновительного возбуждения в ней ионов Eu^{3+} или Sm^{3+} при попадании их в пузырек.

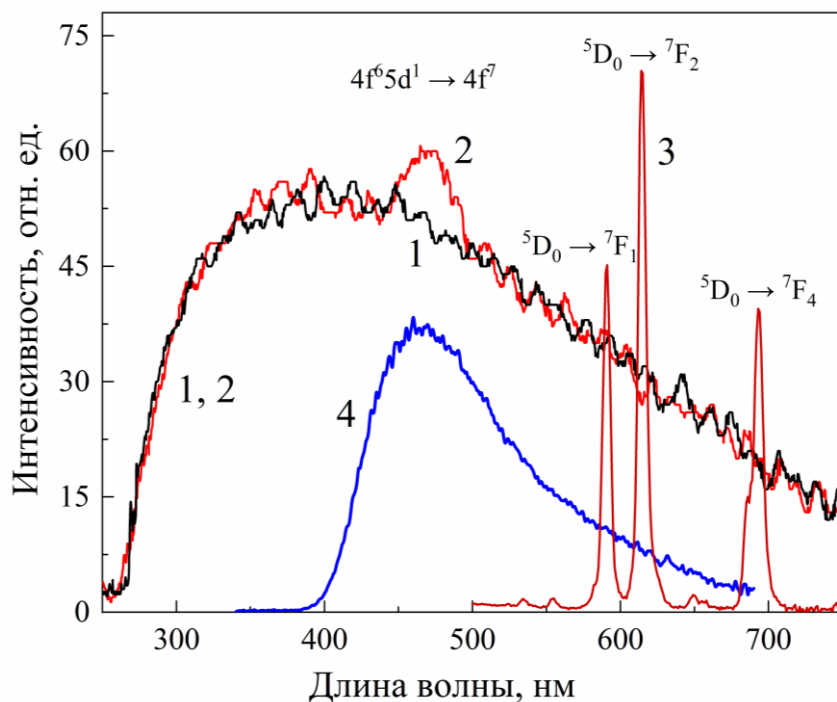


Рисунок 23 – Спектры ОПСЛ-РД этиленгликоля (1) и раствора $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле (2) при $p_a = 1,36$ бар, 3 – спектр ФЛ $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле ($\lambda_{\text{возб}} = 393$ нм), 4 – спектр ХЛ в системе EuCl_2 - $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ -ТГФ- O_2 . Спектрометры Aminco-Bowman (1, 2) и Fluorolog-3 (3, 4). $[\text{Eu}] = 10^{-4}$ моль·л⁻¹ (2, 3), 10^{-2} моль·л⁻¹ (4).

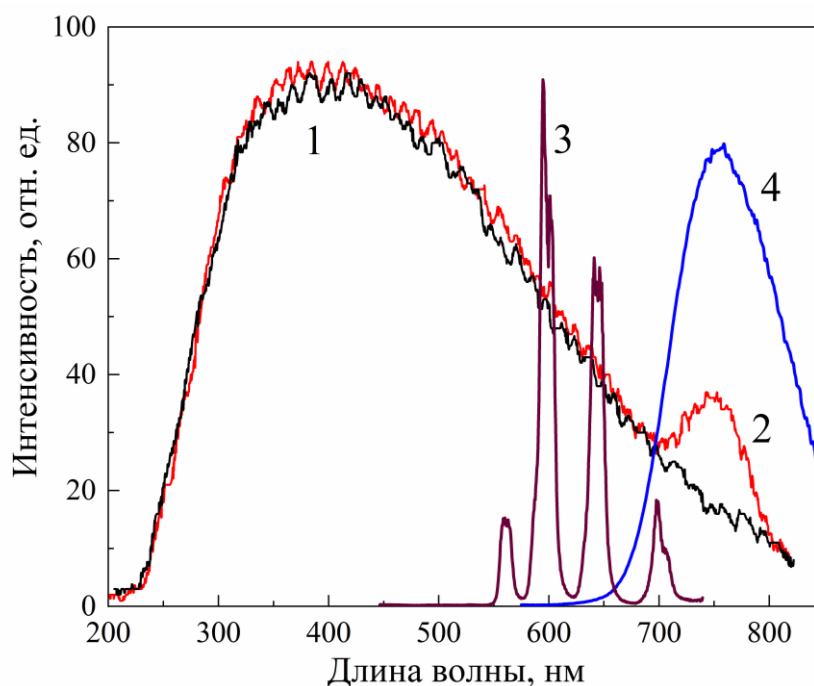


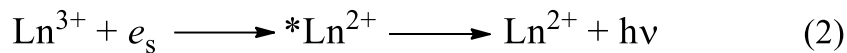
Рисунок 24 – Спектры ОПСЛ-РД этиленгликоля (1) и раствора $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле (2) при $p_a = 1,36$ бар, 3 – спектр ФЛ $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле, 4 – $\text{SmCl}_2 \cdot (\text{THF})_2$ в ТГФ [5]. Спектрометры Aminco-Bowman (1, 2) и Fluorolog-3 (3, 4). $[\text{Sm}] = 10^{-3}$ (2, 3), 10^{-2} моль \cdot л $^{-1}$ (4). $\lambda_{\text{возб}} = 405$ (3), 488 нм (4).

Для интерпретации механизма генерации $^* \text{Eu}^{2+}$ и $^* \text{Sm}^{2+}$ 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 моль \cdot 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 $\text{Ln}^{3+} + e_s \rightarrow ^* \text{Ln}^{2+}$.

При сонолизе растворов солей $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде и этиленгликоле изменения в спектрах ОПСЛ и ОПСЛ-РД не наблюдаются. Для 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_{aq} ($E^0 = -2.9$ В), значений энергии возбужденных $5d^1$ -состояний ионов Yb^{2+} (2,88-3,10 эВ), Sm^{2+}

(1,58-1,64 эВ), Eu^{2+} (2,53-3.18 эВ) и Tm^{2+} (2,27-2,48 эВ) [7, 56]. Полученные с учетом влияния среды (0,2 эВ) значения ΔG (+1,95, +1,55, +2,75, +0,83 эВ 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 [65, 98] и полученных результатов предложена следующая вероятная схема генерации СХЛ (схема 4).



$\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$; P - продукты сонолиза
 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$: O_2^- , $\text{CH}_2\text{OH}^\cdot$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^\cdot$ и др.

Схема 4 – Предполагаемый механизм генерации электронно-возбужденных состояний ионов лантанидов $*\text{Ln}^{2+}$ в элементарном акте одноэлектронного восстановления Ln^{3+} сольватированным электроном.

На первой стадии процесса однопузырькового сонолиза этиленгликоля (схема 4, 1), наряду с другими первичными продуктами (супероксид анион-радикал, радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и др.) [98], образуется сольватированный электрон. Последний за счет высокого потенциала восстановления восстанавливает ионы Eu^{3+} и Sm^{3+} до Eu^{2+} и Sm^{2+} , некоторая часть которых образуется в электронно-возбужденном состоянии (схема 4, 2). В присутствии источника протонов, который является эффективным акцептором сольватированного электрона, идет конкурирующая реакция 3 (схема 4). При этом образующийся в ходе сонолиза атом водорода также способен восстанавливать ионы Eu^{3+} и Sm^{3+} (схема 4, 4). Однако,

несмотря на термодинамическую вероятность протекания реакции 4 ($\Delta G = -0,95$ эВ), 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 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ и $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ 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 $*Ln^{2+}$ ($Ln = Eu, Sm$) при восстановлении Ln^{3+} сольватированным электроном при условии энергетической достаточности реакции восстановления, является общим как для ионов лантанидов, так и других переходных металлов.

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 работе [4] при окислении алюминийорганических соединений (АОС) кислородом в растворе тетрагидрофурана в присутствии трихлорида европия $EuCl_3 \cdot 6H_2O$. Эмиттер голубой ХЛ – Eu^{2+*} – образуется в системе *in situ*, в результате одновременно протекающих процессов: (а) – дегидратации $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ и восстановления $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$, (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 в настоящей работе были изучены закономерности генерации ХЛ в системе $\text{EuL}_2\text{-AOC-TГФ-O}_2$ ($L = \text{Cl, Br, I}$; $\text{AOC} = \text{Me}_3\text{Al, Et}_3\text{Al, } ^i\text{Bu}_3\text{Al, } ^i\text{Bu}_2\text{AlH}$), где в качестве исходных соединений европия взяты дигалогениды EuL_2 , содержащие «готовый» ион двухвалентного европия [99]. В результате установлено, что продолжительность, яркость и цвет ХЛ в исследуемой системе существенно зависят от природы галогенид-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 25). При использовании вместо $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ триалкилаланов $\text{Me}_3\text{Al, Et}_3\text{Al, } ^i\text{Bu}_3\text{Al}$ 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.

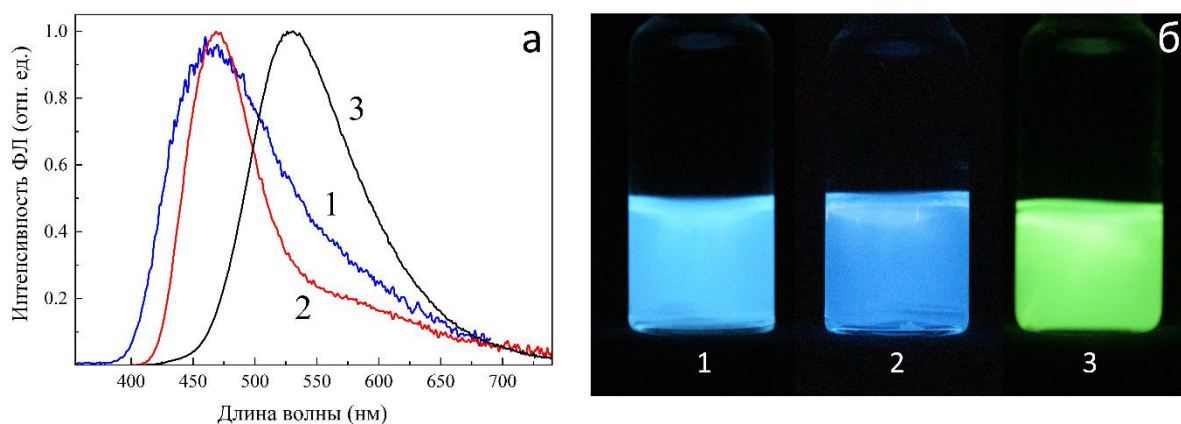


Рисунок 25 – Спектры ХЛ (а) и фотографии (б) ХЛ-Cl (1), ХЛ-Br (2) и ХЛ-I (3), возникающие после добавления $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ (0,2 мл, 0,8 ммоль) к растворам EuL_2 (0,02 ммоль) в ТГФ (2 мл), насыщенных воздухом.

Эмиттером синей и зеленой ХЛ в исследуемых системах $\text{EuL}_2\text{-}^i\text{Bu}_2\text{AlH-TГФ-O}_2$ независимо от природы аниона является возбужденный ион $^*\text{Eu}^{2+}$, 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 25, а), характерные для люминесценции иона Eu^{2+} . Во-вторых, измеренные времена жизни возбужденного состояния Eu^{2+} в реакционных растворах находятся в наносекундном диапазоне (рисунок 26), характерном для $^*\text{Eu}^{2+}$ ($\tau = 185,7\text{--}249,3$ нс).

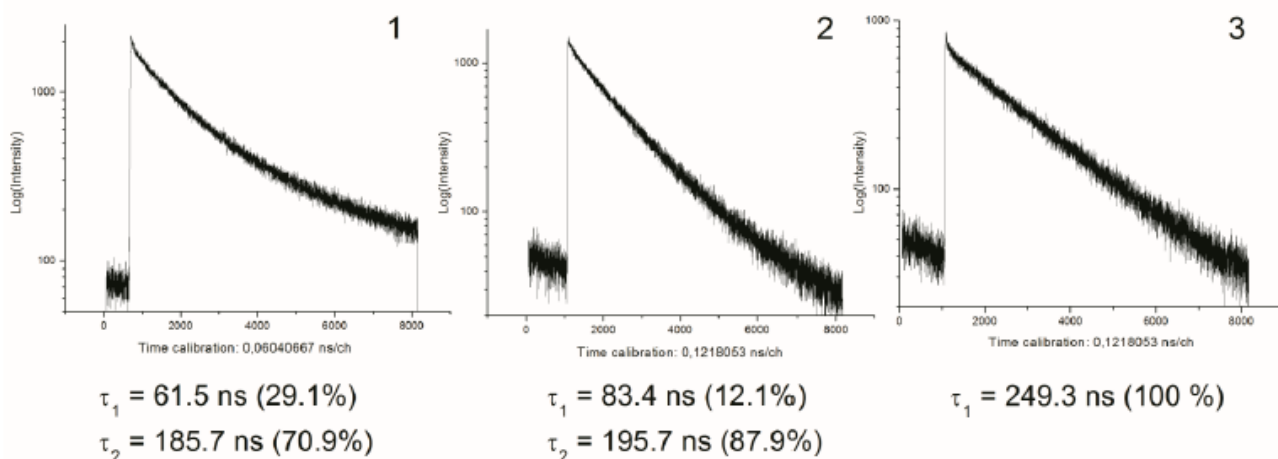


Рисунок 26 – Кривые затухания ФЛ Eu^{2+} в реакционном растворе, измеренные через 2 часа взаимодействия EuL_2 (0,02 ммоль) с $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ (0,8 ммоль) в ТГФ (2 мл). L = Cl (1), Br (2) и I (3). $\lambda_{\text{возб}} = 346$ нм, $\lambda_{\text{max}} = 430$ нм.

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 5), что и ХЛ в системе $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - ^i\text{Bu}_2\text{AlH} - \text{ТГФ} - \text{O}_2$ [4], 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 согласно вероятной схеме 5.

С целью объяснения длинноволнового сдвига максимума, наблюдаемого в спектре ХЛ-I, было изучено влияние добавок молекулярного йода на закономерности ФЛ и ХЛ для системы с загрузкой дихлорида европия. В системе ХЛ-Cl окисление $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом в присутствии EuCl_2 характеризуется синеголубым свечением с максимумом при 468 нм. Добавление молекулярного йода в

эту систему приводит к генерации зелёной ХЛ с максимумом при 528 нм (рисунок 27, а). Аналогичный сдвиг максимума люминесценции наблюдается в спектрах ФЛ (рисунок 27, б).

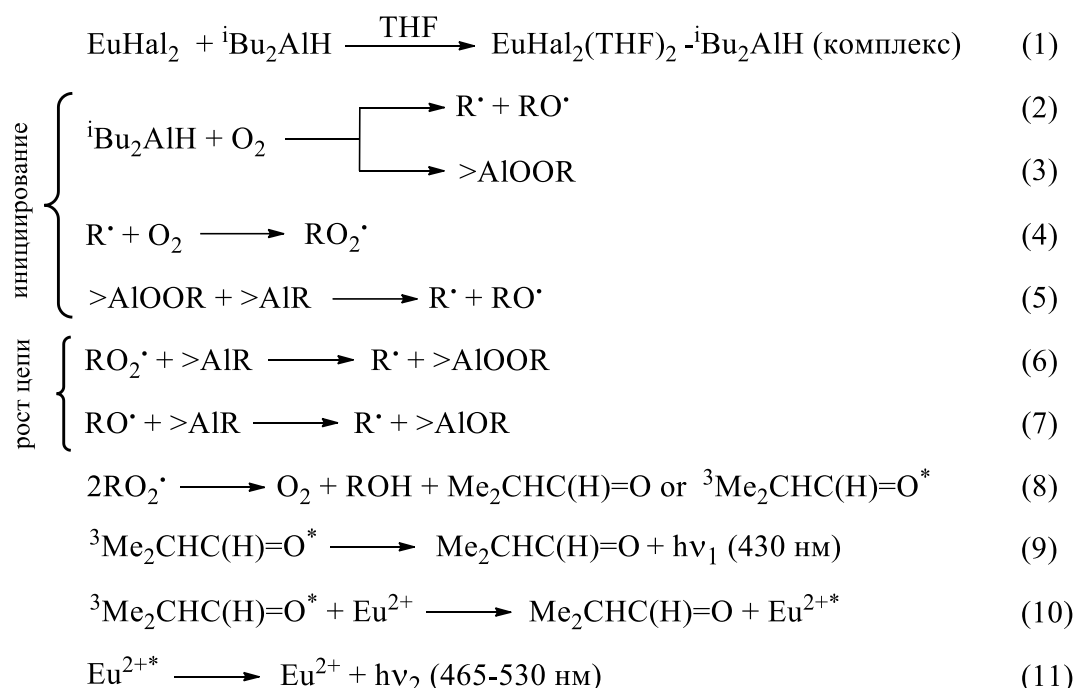


Схема 5 – Предполагаемый механизм генерации электронно-возбужденных состояний ионов европия *Eu²⁺ при окислении ⁱBu₂AlH кислородом в присутствии EuL₂ (L = Cl, Br, I).

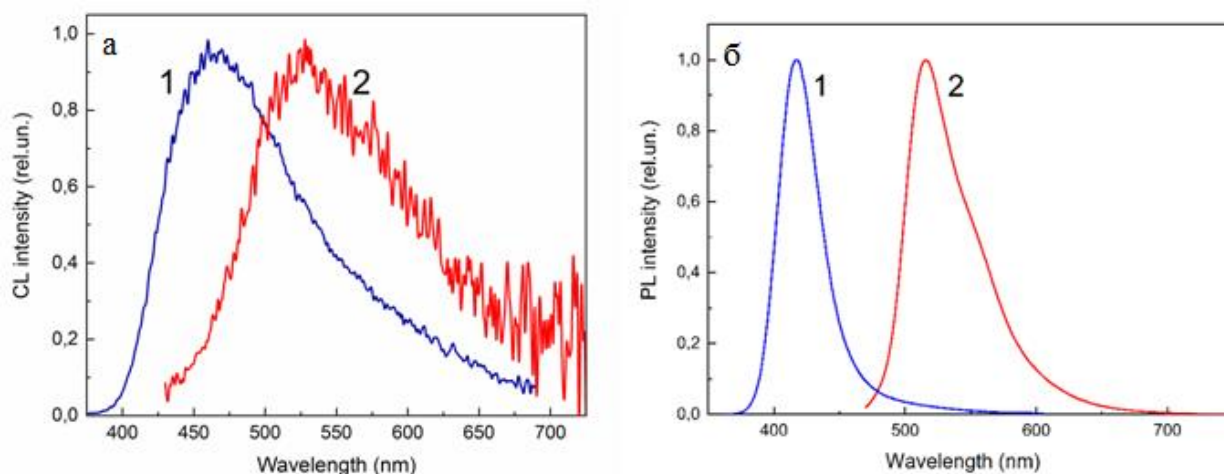


Рисунок 27 – (а) спектры ХЛ при окислении ⁱBu₂AlH (0,8 ммоль) в ТГФ (2 мл) в присутствии EuCl₂ (1) без и с добавкой I₂ (2), [EuCl₂] = [I₂] = 10⁻² моль·л⁻¹; (б) спектры ФЛ раствора EuCl₂ в ТГФ без (1) и с добавкой I₂ (2). [EuCl₂] = [I₂] = 10⁻³ моль·л⁻¹.

На основании полученных результатов мы предположили, что батохромный сдвиг спектральных полос при добавке йода обусловлен эффектом внутреннего фильтра, а именно поглощением синие-голубой области спектра молекулярными формами йода, в частности трийодид-анионом I_3^- . Для подтверждения нашего предположения были измерены спектры ФЛ $EuCl_2$ через «йодный» фильтр (рисунок 28). Для этого в камеру образцов спектрофлуориметра возле кварцевой кюветы ($l = 1,0$ см), заполненной раствором $EuCl_2$ в ТГФ, на пути регистрации люминесценции (под 90° к возбуждающему свету) устанавливали ещё одну кварцевую кювету ($l = 0,1$ см) с раствором йода в ТГФ. Как видно из рисунка 28, при увеличении концентрации йода в растворе жидкостного светофильтра наблюдается постепенное смещение максимума излучения $EuCl_2$ из синие-голубой в зеленую область видимого спектра. Образование трийодид-иона в исследуемых системах доказано по спектрам поглощения растворов диiodида европия и дихлорида европия с загрузкой молекулярного йода (рисунок 29). Эти спектры содержат группу интенсивных полос I_3^- при 291 и 368 нм, а также комплекса I_2 с ТГФ при 251 и 444 нм, положение которых хорошо коррелирует с известными полосами поглощения трийодид-аниона в воде (288, 350 нм) и комплекса йода в ТГФ (250, 446 нм) [100, 101].

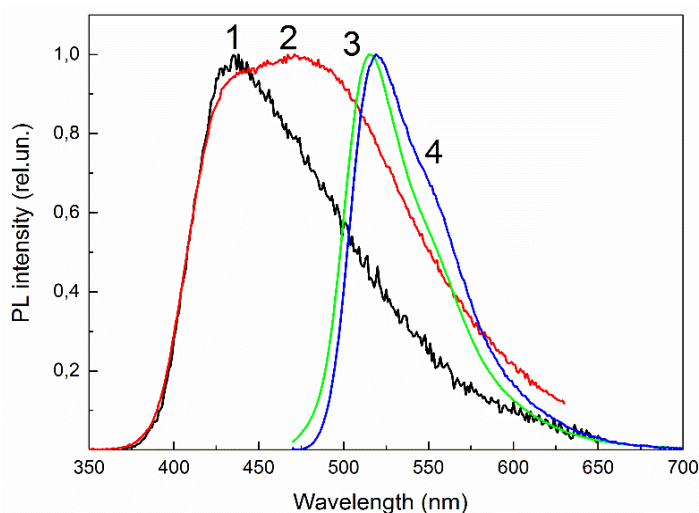


Рисунок 28 – Спектры ФЛ раствора $EuCl_2$ (10^{-3} моль·л $^{-1}$) в ТГФ, измеренные через кварцевую кювету ($l = 0.1$ см) с раствором I_2 в ТГФ разной концентрации. $[I_2] = 0$ (1), 10^{-5} (2), 10^{-4} (3), 10^{-3} моль·л $^{-1}$ (4).

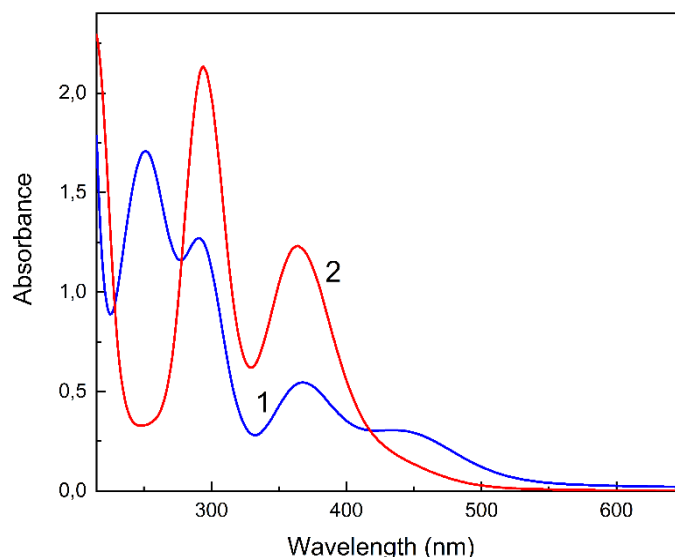
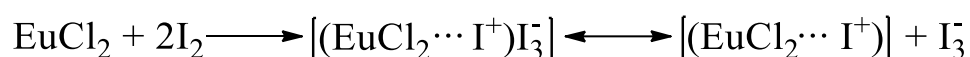


Рисунок 29 – Спектры поглощения растворов EuCl_2 с I_2 (1) и EuI_2 (2) в ТГФ. $[\text{EuCl}_2] = [\text{I}_2] = [\text{EuI}_2] = 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$, $l = 1$ см.

Образование аниона I_3^- в растворе EuI_2 в ТГФ можно объяснить присутствием примесей йода в коммерческом образце EuI_2 , при растворении которого происходит комплексообразование по реакции $\text{I}^- + \text{I}_2 \leftrightarrow \text{I}_3^-$. Триодид-анион в растворе $\text{EuCl}_2\text{-I}_2$ в ТГФ предположительно образуется в результате последовательных превращений:



Важно отметить, что после добавления ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ к растворам EuI_2 или $\text{EuCl}_2\text{-I}_2$ в ТГФ интенсивные полосы I_3^- и комплекса $[\text{I}_2\text{-ТГФ}]$ исчезают и регистрируются лишь полосы поглощения при 257 и 340 нм, характерные для иона двухвалентного европия (Рисунок 30).

Кинетика ХЛ в системах $\text{EuL}_2\text{-}{}^i\text{Bu}_2\text{AlH}\text{-ТГФ}\text{-O}_2$ ($L = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) также сильно зависит от природы аниона при катионе европия (рисунок 31). 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 без добавки дополнительных порций кислорода 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 [102] без каких-либо добавок (рисунок 32).

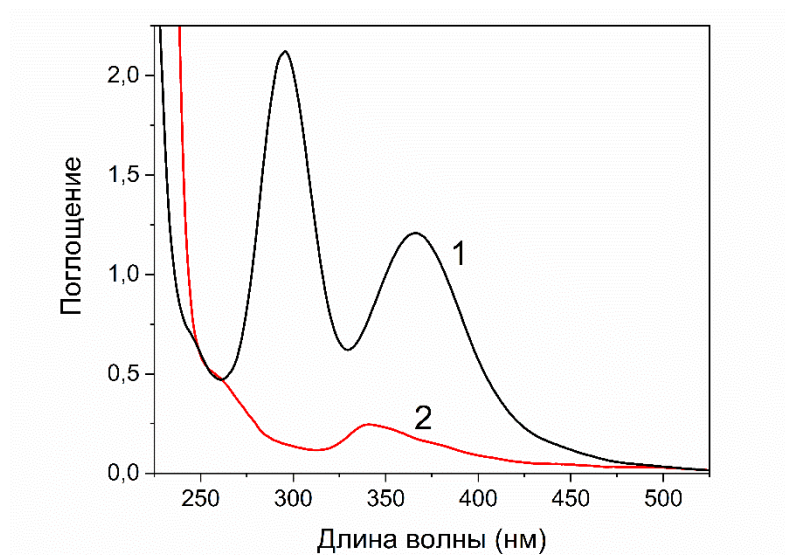


Рисунок 30 – Спектры поглощения раствора EuI_2 в ТГФ до (1) и после (2) добавления $t\text{Bu}_2\text{AlH}$. $[\text{EuI}_2] = 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, $[t\text{Bu}_2\text{AlH}] = 0,4$ моль \cdot л $^{-1}$, $l = 1$ см.

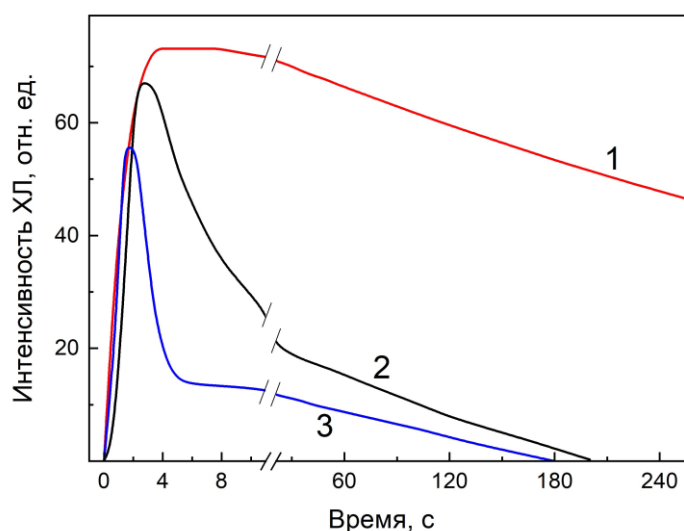


Рисунок 31 – Кинетические кривые ХЛ, возникающей при добавлении $t\text{Bu}_2\text{AlH}$ (0,2 мл, 0,8 ммоль) к растворам EuI_2 (0,02 ммоль) в ТГФ (2 мл), насыщенном воздухом. $L = \text{I}$ (1), Cl (2), Br (3).

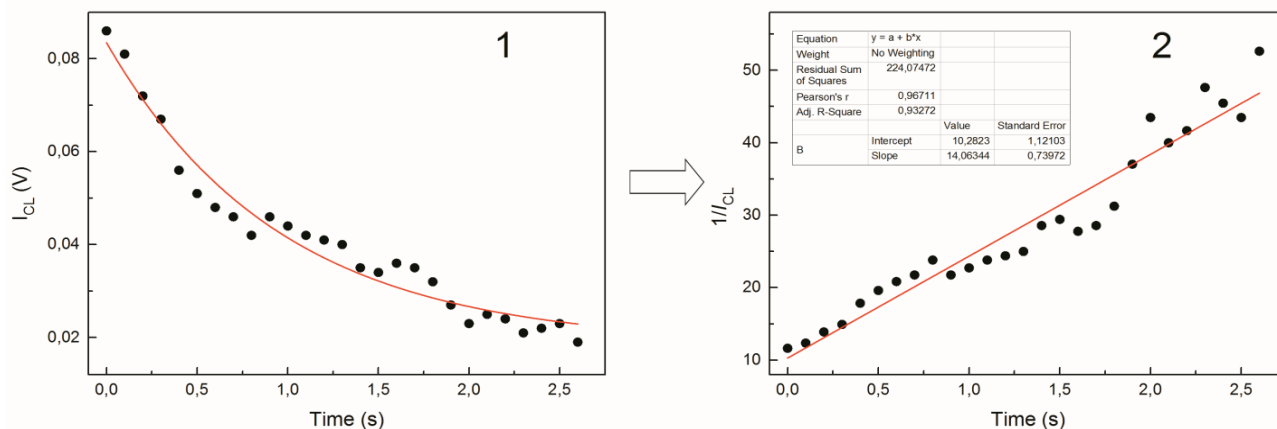


Рисунок 32 – Спад кинетической кривой ХЛ (1) и её линейная анаморфоза (2) при окислении ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ (10^{-4} моль·л $^{-1}$) кислородом (10^{-4} моль·л $^{-1}$) в ТГФ (2 мл) в присутствии EuBr_2 (10^{-6} моль·л $^{-1}$).

Для хемилюминесцентной системы с загрузкой диоксида европия (ХЛ-I) наблюдается гораздо более продолжительное свечение (при ограниченном доступе кислорода 2-3 суток). Спад кинетической кривой ХЛ-I при её линеаризации описывается уравнением реакции нулевого порядка (рисунок 33). Данный факт свидетельствует о том, что добавка EuI_2 (и/или молекулярных форм йода) в реакционный раствор « ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ -ТГФ- O_2 » значительно влияет на механизм окисления алюминийалкилов в ТГФ, установление которого будет являться целью наших будущих исследований.

Квантовые выходы ХЛ ($\phi_{\text{ХЛ}}$), определенные с помощью стандарта – реакции окисления люминола пероксидом водорода в присутствии гемина [93], 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 [93], но намного ниже $\phi_{\text{ХЛ}}$ для рекордно яркой пероксооксидной ХЛ ($\phi_{\text{ХЛ}} = 1\text{--}23\%$ [103]). В любом случае обнаруженная ХЛ является самой яркой и продолжительной среди известных хемилюминесцентных реакций, эмиттерами которых являются ионы лантанидов [104, 105].

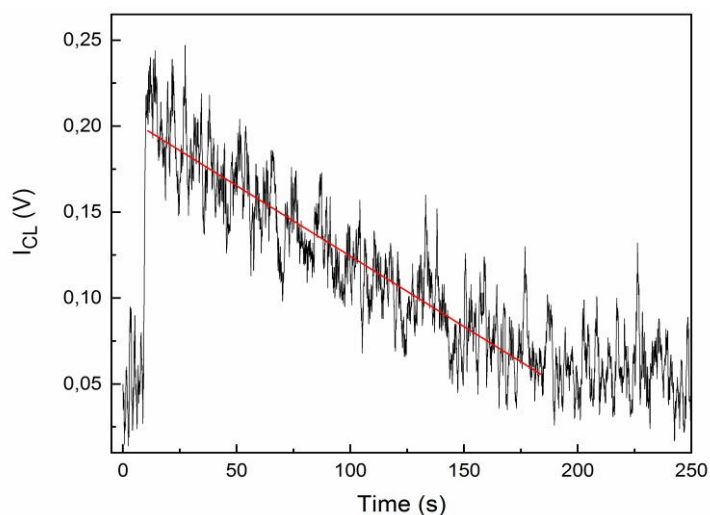


Рисунок 33 – Кинетическая кривая ХЛ при окислении $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ (10^{-4} моль·л $^{-1}$) кислородом (10^{-4} моль·л $^{-1}$) в ТГФ (2 мл) в присутствии EuI_2 (10^{-6} моль·л $^{-1}$).

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

Обнаруженная яркая ХЛ в системе EuL_2 - $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ -ТГФ- O_2 также 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 34). 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.

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, схематично представленной на рисунке 20 [106,107].

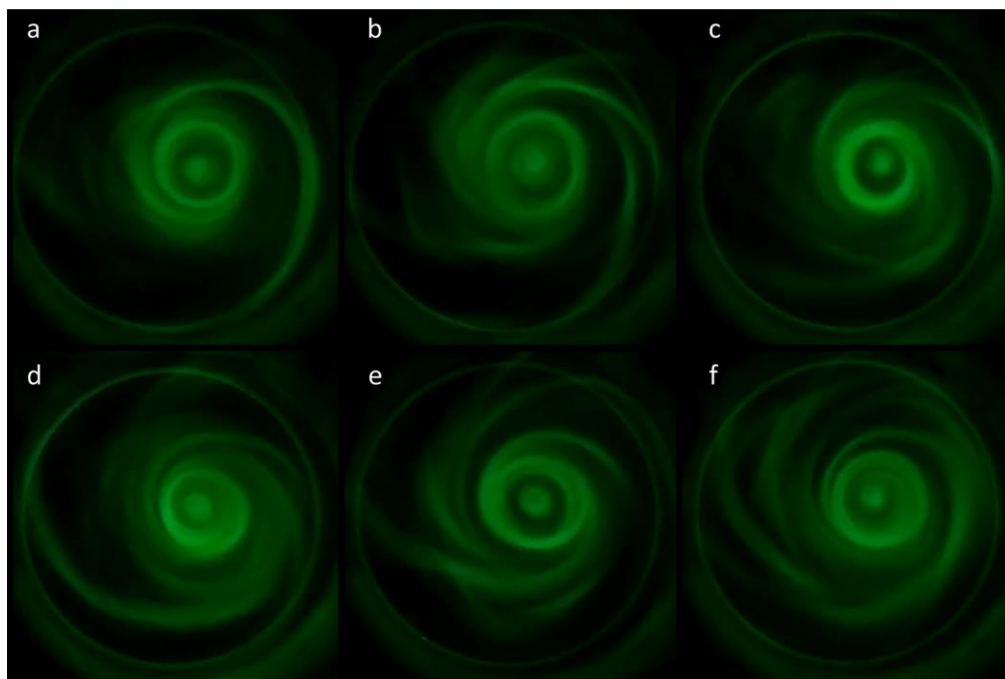


Рисунок 34 – Фотографии ХЛ-I, возникающей при добавлении 0,8 ммоль ${}^1\text{Bu}_2\text{AlH}$ к раствору EuI_2 (0,02 ммоль) в ТГФ (2 мл), зарегистрированной при разных экспозициях (a-e); a=5 с, b=10 с, c=15 с, d=20 с, e=25 с и f=30 с. Свечение наблюдается на границе раздела фазы «растворитель-воздух» – в воронке, создаваемой вращением магнитной мешалки.

Зависимость квантового выхода ФЛ и светосуммы ХЛ от природы АОС изучена на примере модельной системы $[\text{EuBr}_2\text{-АОС-ТГФ-O}_2]$, где АОС = Me_3Al , Et_3Al , ${}^1\text{Bu}_3\text{Al}$, ${}^1\text{Bu}_2\text{AlH}$. Результаты этих исследований представлены на рисунке 35 в виде гистограммы. Как видно из рисунка 35, максимальный квантовый выход ФЛ и светосумма ХЛ наблюдаются при применении ${}^1\text{Bu}_2\text{AlH}$ в качестве восстановителя. Кроме того, алкилгидрид обладает наибольшей среди изученных АОС восстанавливающей способностью [92]. С учетом этих результатов влияние других экспериментальных условий на параметры ХЛ изучено на примере систем, включающих только диизобутилалюминийгидрид ${}^1\text{Bu}_2\text{AlH}$ в качестве АОС.

Влияние природы исходного соединения европия было изучено на примере хемилюминесцентной системы $[\text{EuL}_{2/3}\cdot x\text{H}_2\text{O-}{}^1\text{Bu}_2\text{AlH-ТГФ-O}_2]$ тестированием соединений как двухвалентного (EuL_2 , где $\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), так и трёхвалентного

европия ($\text{EuL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $L = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{CH}_3\text{COO}, \text{fod}, \text{tmhd}, \text{acac}$; $x = 0-6$). При использовании $\text{EuL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в качестве исходных соединений измерение «аналитической» хемилюминесценции проводилось спустя 30 минут после приготовления хемилюминесцентного раствора. Данная процедура проводилась с целью достижения полного восстановления трехвалентного иона европия до двухвалентного состояния и высвечивания «примесной» ХЛ за счет окисления АОС примесным кислородом, содержащимся в растворе и газовой фазе.

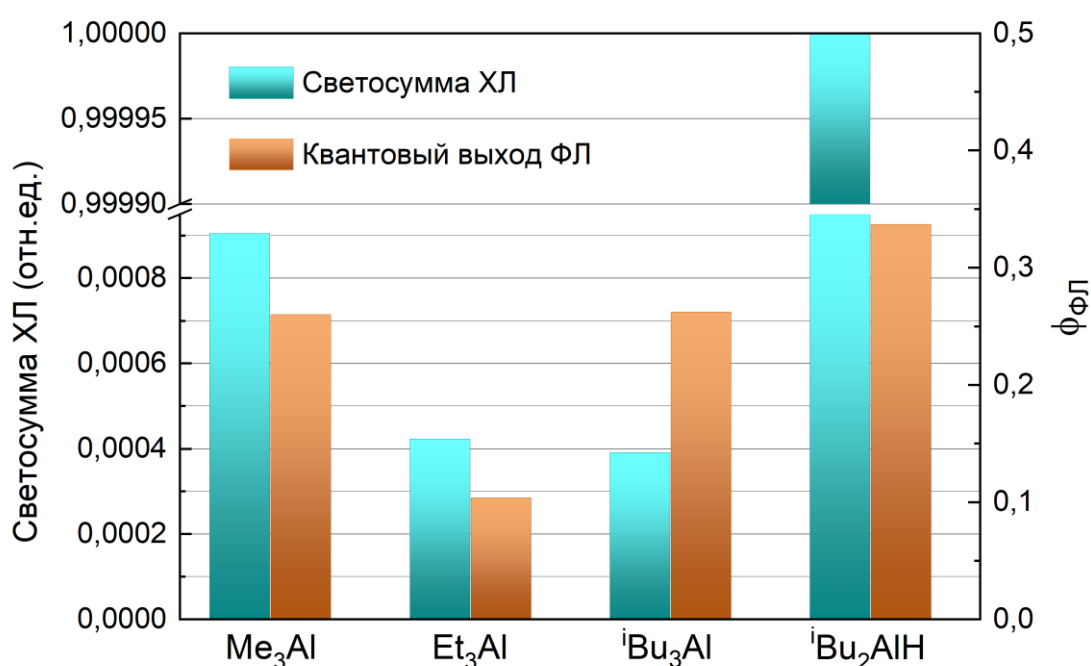


Рисунок 35 – Влияние природы АОС на квантовый выход ФЛ и светосумму ХЛ в системе $[\text{EuBr}_2\text{-АОС-ТГФ-О}_2]$. $[\text{Eu}^{2+}] = 10^{-4}$ моль·л⁻¹, $[\text{АОС}] = 0.4$ моль·л⁻¹, $V(\text{ТГФ}) = 2$ мл, 298 К.

На основании измеренных кинетических кривых ХЛ для всех соединений европия определены коэффициенты усиления ХЛ ($\text{КУ} = I/I_0$, где I_0 – интенсивность фоновой ХЛ без добавок усилителя ХЛ – соединения европия, I – интенсивность усиленной ХЛ), представленные на рисунке 36 в виде гистограммы.

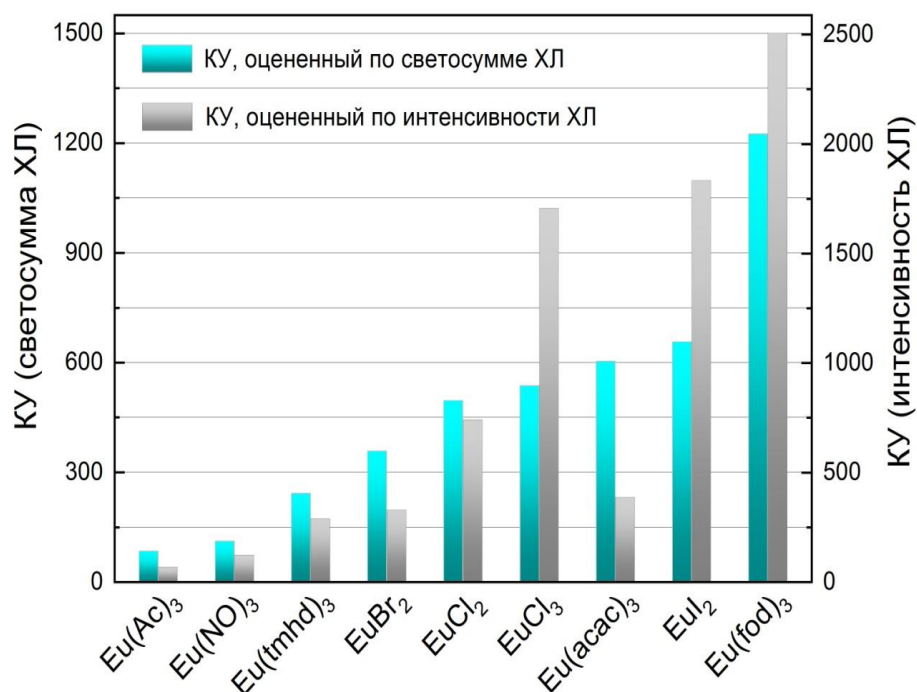


Рисунок 36 – Влияние природы исходного соединения европия на коэффициент усиления ХЛ, оцененный по интенсивности и светосумме ХЛ в системе $[\text{EuL}_{2/3} \cdot x\text{H}_2\text{O} - {}^i\text{Bu}_2\text{AlH} - \text{TГФ} - \text{O}_2]$. $[\text{Eu}] = 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1}$, $[{}^i\text{Bu}_2\text{AlH}] = 0,4$ моль \cdot л $^{-1}$, $[\text{O}_2] = 0,7$ ppm, $V(\text{TГФ}) = 1,8$ мл, 298 К.

Из рисунка 36 видно, что наибольшую эффективность усиления свечения продемонстрировали $\text{Eu}(\text{fod})_3$, трихлорид и дигалогениды европия EuL_2 . Из трех дигалогенидов в качестве компонента раствора-анализатора для определения кислорода наиболее перспективным оказался дибромид европия. Во-первых, стоимость дибромиды европия в 15 раз дешевле, чем дихлорида, и он обладает более высокой растворимостью в органических растворителях. Во-вторых, несмотря на высокую эффективность усиления ХЛ, EuI_2 не подходит из-за очень длительного времени высвечивания, т.е. имеет затяжной отклик. Таким образом, в качестве исходных соединений для приготовления композиций выбраны шестиводный трихлорид европия, дибромид европия и β -дикетонатный комплекс $\text{Eu}(\text{fod})_3$, излучающих в голубой и зеленой областях видимого спектра (рисунок 37).

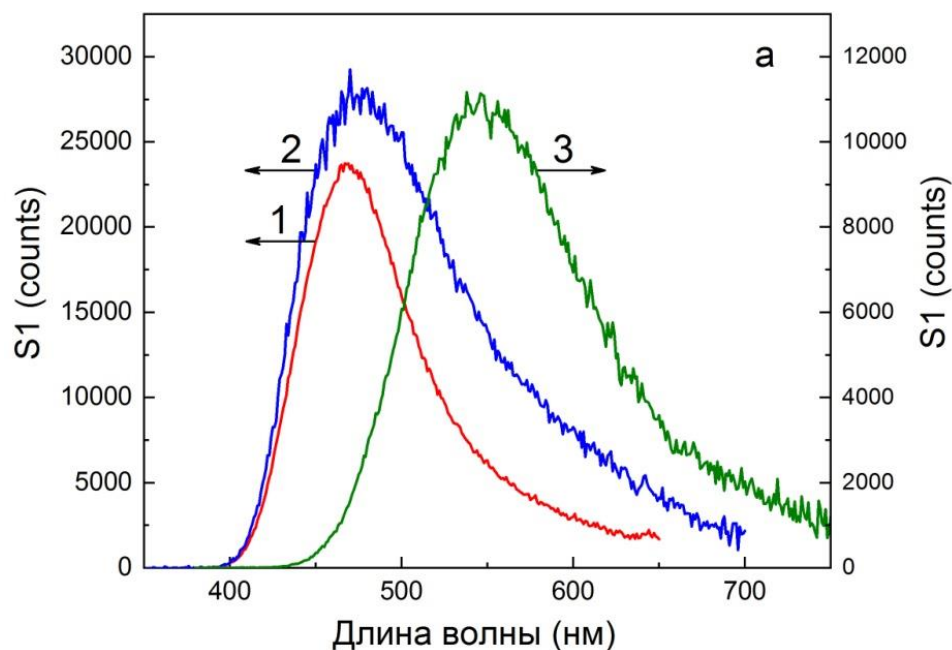


Рисунок 37 – Спектры ХЛ, возникающей в системе $[\text{Eu}^{2+/3+}\text{-}^1\text{Bu}_2\text{AlH-TTF-O}_2]$, где $\text{Eu}^{2+/3+} = \text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), EuBr_2 (2) и $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (3).

Изучение влияния природы растворителя проведено на системе $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-}^1\text{Bu}_2\text{AlH-Sol-O}_2$ (Sol – растворитель), благодаря хорошей растворимости $\text{Eu}(\text{fod})_3$ во многих органических растворителях и отсутствия в координационной сфере Eu^{2+} молекул воды (тушителей *Eu^{2+}). В качестве органических растворителей взяты химически инертные по отношению к $^1\text{Bu}_2\text{AlH}$ гексан, бензол, толуол, п-ксилол, дихлорметан, 1,4-диоксан и тетрагидрофуран. При введении аликвоты кислорода одинакового объема (0,7 ppm) в систему возникает зеленое свечение, интенсивность и светосумма которого значительно меняются в зависимости от природы растворителя (рисунок 38). Максимальная интенсивность и светосумма ХЛ наблюдается при использовании в качестве растворителя ТГФ.

Влияние температуры изучено на примере двух модельных систем $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\text{-}^1\text{Bu}_2\text{AlH-THF-O}_2$ и $\text{EuBr}_2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{AlH-THF-O}_2$ в интервале температур от 283 до 333 К. Регистрацию кинетических кривых ХЛ, возникающей сразу после введения $^1\text{Bu}_2\text{AlH}$, проводили в термостатируемом реакторе с контролем температуры реакционного раствора термпарой с точностью ± 0.5 К. На основании

усредненных трех измерений построены зависимости интенсивности ХЛ от температуры (рисунок 39 и 40). В интервале от 283 до 324.5 К в случае $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и до 328 К в случае EuBr_2 интенсивность ХЛ растет прямо пропорционально с повышением температуры, что связано с увеличением скорости окисления ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом. Однако при превышении отметки этих температур интенсивность ХЛ падает и наблюдается образование и выпадение из реакционного раствора мелкодисперсного металлического алюминия. Последнее свидетельствует о протекании термической реакции разложения диалкилгидрида ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ до изобутана, водорода и алюминия согласно известным литературным данным [108]. Наиболее воспроизводимые результаты измерений интенсивности ХЛ были получены в области 289-311 К, поэтому данный интервал температур можно считать оптимальным для проведения исследуемых хемилюминесцентных реакций.

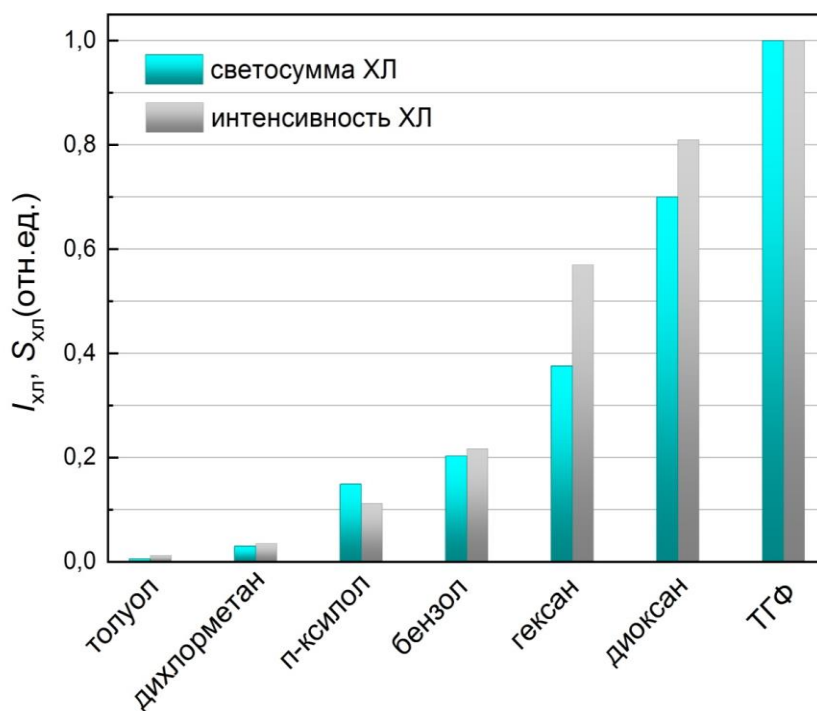


Рисунок 38 – Влияние природы растворителя на интенсивность и светосумму ХЛ в системе $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-}{}^i\text{Bu}_2\text{AlH}\text{-Sol-O}_2$. $[\text{Eu}] = 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1}$, $[{}^i\text{Bu}_2\text{AlH}]_0 = 0,4$ моль \cdot л $^{-1}$, $[\text{O}_2] = 0,7$ ppm, $V(\text{Sol}) = 1,8$ мл, 298 К.

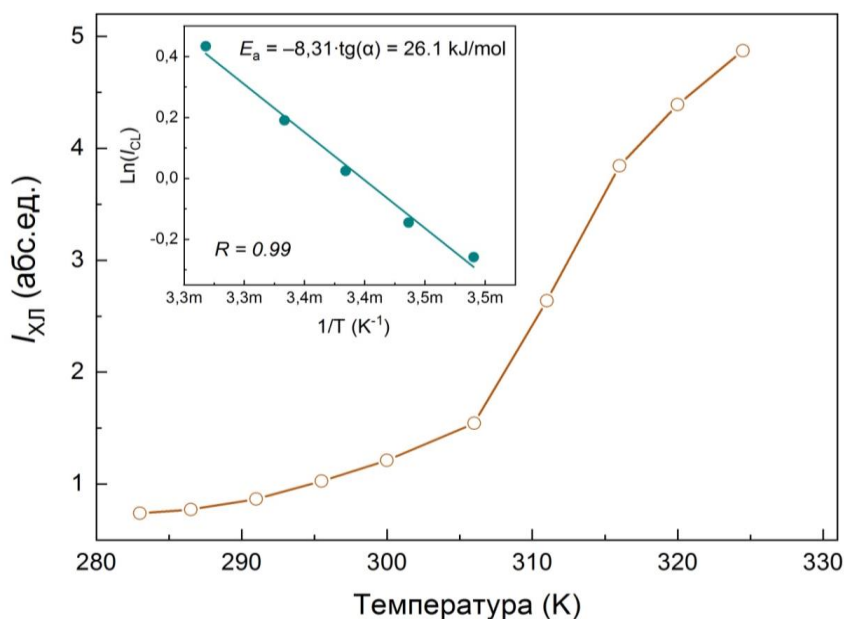


Рисунок 39 – Зависимость интенсивности ХЛ от температуры при окислении ${}^1\text{Bu}_2\text{AlH}$ ($0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) кислородом в ТГФ (1,8 мл) в присутствии $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). $[\text{O}_2] = 0,7 \text{ ppm}$. На вставке – логарифмическая зависимость интенсивности ХЛ от обратной температуры.

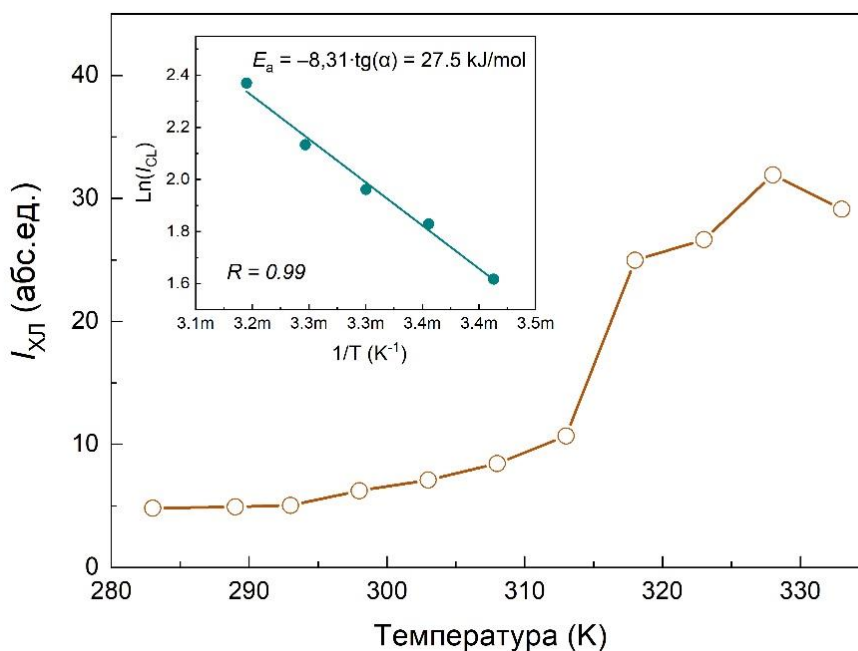


Рисунок 40 – Зависимость интенсивности ХЛ от температуры при окислении ${}^1\text{Bu}_2\text{AlH}$ ($0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) кислородом в ТГФ (1,8 мл) в присутствии EuBr_2 ($10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). $[\text{O}_2] = 0,7 \text{ ppm}$. На вставке – логарифмическая зависимость интенсивности ХЛ от обратной температуры.

Используя данные температурных зависимостей (рисунки 39 и 40), из тангенса угла наклона линейных анаморфоз в координатах $\ln(I_{ХЛ}) - T^{-1}$ (вставки на рисунках 39 и 40), полученных в интервале температур 286,5–305 К, были рассчитаны величины энергии активации E_a , равные $26,1 \pm 1,5$ кДж/моль для системы $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - {}^i\text{Bu}_2\text{AlH} - \text{THF} - \text{O}_2$ и $27,5 \pm 1,5$ кДж/моль для системы $\text{EuBr}_2 - {}^i\text{Bu}_2\text{AlH} - \text{THF} - \text{O}_2$. Полученные значения E_a близки к величине $E_a = 22,0$ кДж/моль [85, 102], оцененной для окисления АОС кислородом в толуоле без добавок активаторов. Данный факт подтверждает, что добавка соединений европия не влияет на классический механизм окисления АОС, и ион двухвалентного европия является акцептором энергии, усиливающим интенсивность ХЛ.

Влияние концентраций реагентов изучено на примере трёх модельных систем с загрузкой EuBr_2 , $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{fod})_3$. С увеличением начальной концентрации ионов двухвалентного европия интенсивность и светосумма ХЛ увеличиваются прямо пропорционально во всем интервале исследуемых концентраций от 10^{-6} до 10^{-3} моль \cdot л $^{-1}$ (рисунок 41). Причем, в указанном интервале получена линейная анаморфоза в координатах обратных величин эффективности усиления ХЛ $(I/I_0 - 1)^{-1}$ от обратных величин концентраций европия $[\text{Eu}^{2+}]^{-1}$ (рисунок 41, вставка). Полученная линейная зависимость является характерным признаком усиленной ХЛ, обусловленной передачей энергии от первичного эмиттера ХЛ на Eu^{2+} .

Увеличение содержания в системе диизобутилалюминий гидрида в интервале концентраций от 0,01 до 2,4 моль \cdot л $^{-1}$ также приводит к росту интенсивности и светосуммы ХЛ с диапазоном линейности от 0,01 до 0,56 моль \cdot л $^{-1}$ (рисунок 42). В то же время при очень большом избытке ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ (0,56-2,24 моль \cdot л $^{-1}$) происходит частичное тушение люминесценции ${}^*\text{Eu}^{2+}$. Однако использование таких высоких концентраций ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ для определения кислорода не является необходимым.

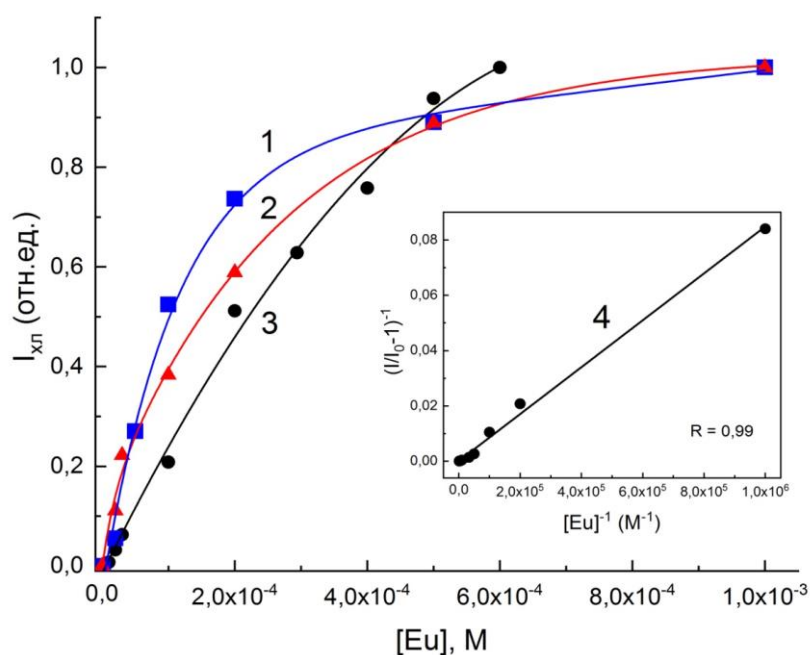


Рисунок 41 – Влияние концентрации европия на интенсивность ХЛ в системе $[Eu^{2+/3+}-iBu_2AlH-TГФ-O_2]$, где $Eu^{2+/3+} = EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (1), $Eu(fod)_3$ (2), $EuBr_2$ (3). На вставке показана линейная анаморфоза кривой 3 в координатах $(I/I_0-1)^{-1}-[Eu^{2+}]^{-1}$. $[Eu^{2+}] = 10^{-6}-10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, $[iBu_2AlH]_0 = 0,4$ моль \cdot л $^{-1}$, $[O_2] = 0,7$ ppm, $V(TГФ) = 1,8$ мл, 293К.

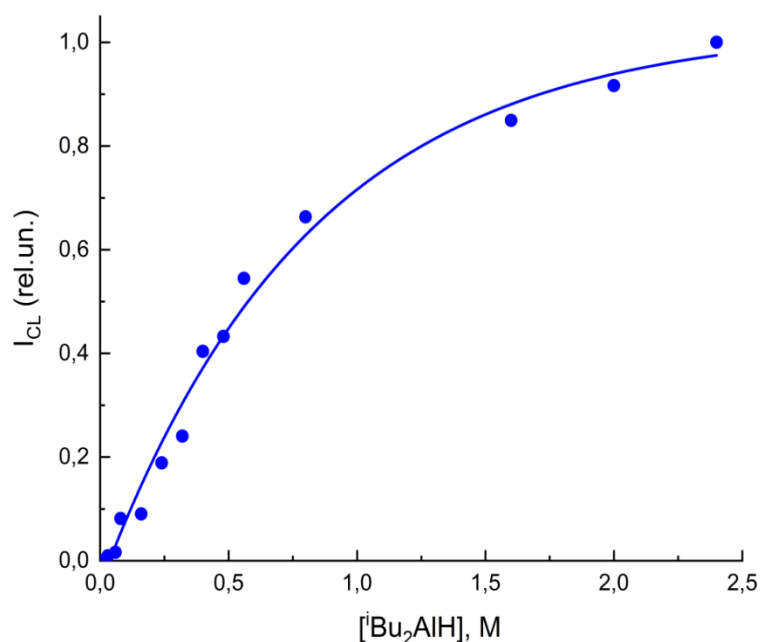


Рисунок 42 – Влияние концентрации iBu_2AlH на интенсивность ХЛ в системе $[EuCl_3 \cdot 6H_2O-iBu_2AlH-TГФ-O_2]$. $[Eu^{2+}] = 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$, $[iBu_2AlH] = 0,01-2,4$ моль \cdot л $^{-1}$, $[O_2] = 0,7$ ppm, 293К.

На примере модельной системы с загрузкой трихлорида европия было изучено влияние примесных газов. Установлено, что введение в систему $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Bu}_2\text{AlH} - \text{THF}$, наряду с кислородом, азота или углекислого газа (основных компонентов воздуха), предварительно очищенных от кислорода и влаги, не оказывает влияния на интенсивность и кинетику ХЛ. Этот результат предопределяет селективность предлагаемого хемилюминесцентного метода определения кислорода.

Способ введения кислорода в хемилюминесцентную систему $\text{Eu}^{2+/3+} - \text{Bu}_2\text{AlH} - \text{THF}$ также влияет на вид кинетических кривых ХЛ (рисунок 43). Например, при порционном добавлении газообразной аликвоты кислорода в раствор-анализатор, содержащий $\text{Eu}(\text{fod})_3$, наблюдается одиночный всплеск (рисунок 43, А), который может быть повторен многократно. При барботировании кислорода через аналогичный раствор регистрируется кинетическая кривая, состоящая из двух участков (рисунок 43, В и С). Такой вид кинетических кривых характерен для ХЛ, сопровождающей автоокисление алюминийалкилов с небольшим числом атомов углерода в алкильном фрагменте. Скорость окисления таких АОС настолько высока, что этот процесс осуществляется не в кинетическом, а в диффузионном режиме. Поэтому в процессе формирования первого кинетического максимума быстро расходуется растворенный кислород и интенсивность ХЛ падает. Вследствие поступления в систему газообразного кислорода, АОС продолжает окисляться, рождая второй кинетический максимум. Последующее падение люминесценции связано уже со значительным расходом алюминийалкила. Тот факт, что аналогичный вид кинетических кривых ХЛ наблюдается и в отсутствие соединений европия, еще раз подтверждает, что ионы европия выполняют роль усилителей ХЛ при окислении алюминийалкилов.

Таким образом, путем варьирования природы лиганда в исходном соединении двух- и трехвалентного европия, алюминийорганического соединения, растворителя, а также температурного режима установлено, что оптимальными по спектрально-яркостным характеристикам ХЛ и воспроизводимости результатов измерений являются хемилюминесцентные композиции с загрузкой

кристаллогидрата трихлорида европия, дибромида европия, комплекса $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в качестве усилителей свечения, диизобутилалюминий гидрида в качестве субстрата окисления и ТГФ, как растворителя. Оптимальный температурный интервал проведения реакции – от 289 до 311 К.

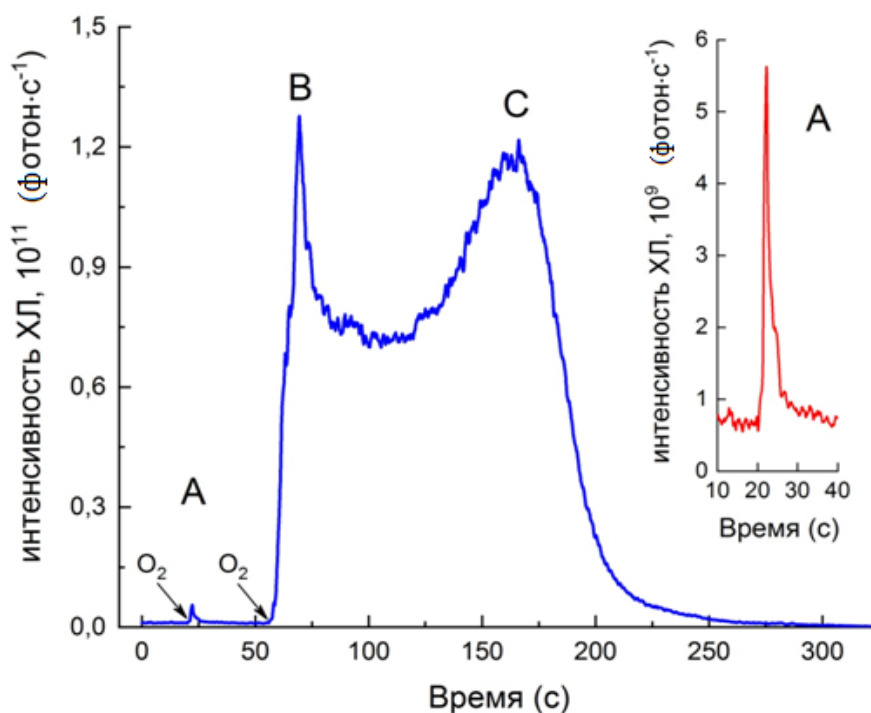


Рисунок 43 – Кинетические кривые ХЛ в системе $[\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-}^i\text{Bu}_2\text{AlH-TGF-O}_2]$. $[\text{Eu}^{2+}]_0 = 10^{-6}$ моль·л⁻¹, $[\text{Bu}_2\text{AlH}]_0 = 0,4$ моль·л⁻¹, $[\text{O}_2] = 0,7$ ppm (A), $V(\text{TGF}) = 1,8$ мл, 293 К. Стрелки указывают моменты добавки аликвоты O_2 (первая) и начала барботирования кислорода через реакционный раствор (вторая).

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). Для получения каждой экспериментальной точки, соответствующей определенной концентрации O_2 , измерение кинетики и светосуммы ХЛ проводилось минимум 3 раза; продолжительность одного анализа составляла в среднем 5 минут. Введение аналита в систему приводит к скачкообразному возникновению ХЛ, которая затем затухает (рисунок 44).

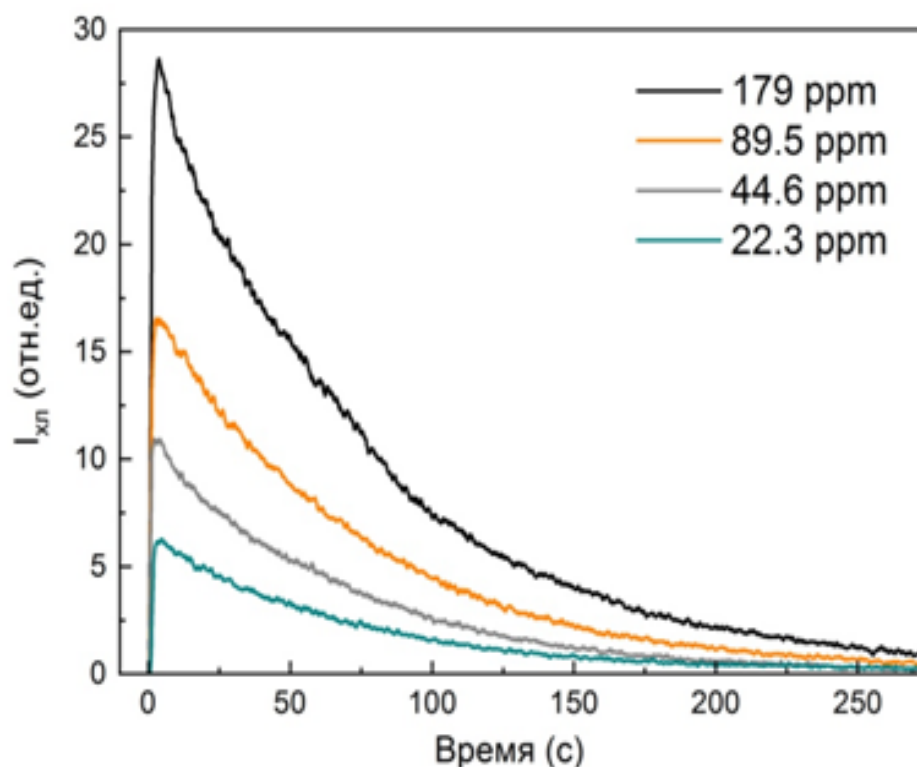


Рисунок 44 – Кинетические кривые ХЛ в системе EuBr_2 - $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ -ТГФ- O_2 . $[\text{EuBr}_2] = 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, $[i\text{Bu}_2\text{AlH}]_0 = 0,4$ моль·л $^{-1}$, V (ТГФ) = 1,8 мл, 293 К.

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 (рисунки 45-47), которые могут служить калибровочными кривыми для определения концентрации O_2 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 значения 44,68 ppm приводит к отклонению от линейной зависимости.

Сравнивая полученное значение нижнего предела обнаружения O_2 , равное 0,18 ppm, и известных литературных данных, представленных в таблице 5 раздела 1.3, можно заключить, что в настоящее время предлагаемый нами хемилюминесцентный способ определения кислорода в газах является одним из самых чувствительных.

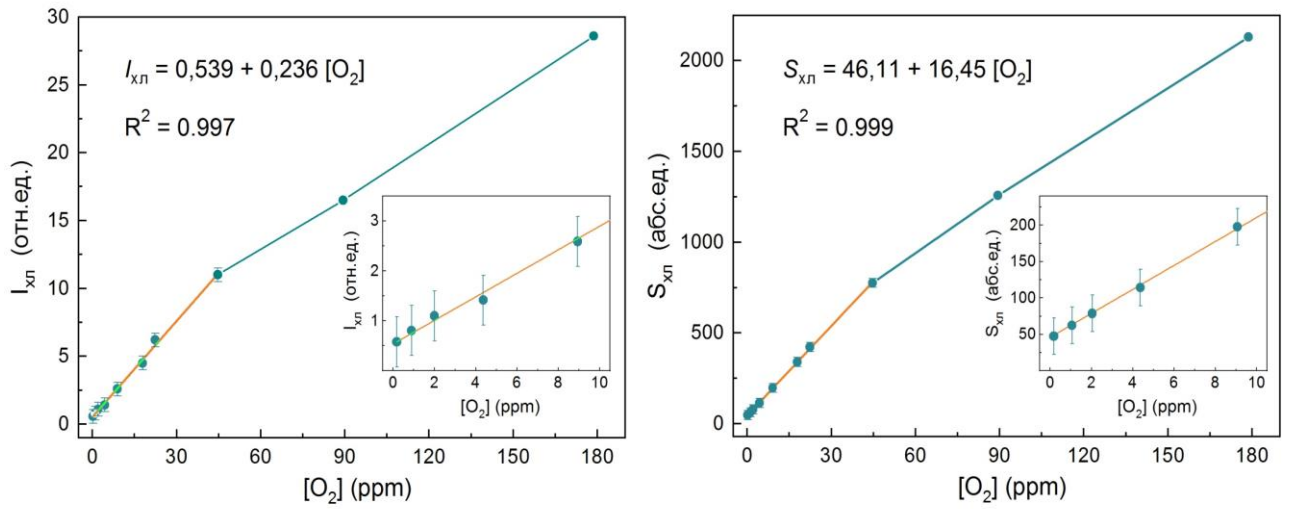


Рисунок 45 – Зависимость интенсивности и светосуммы ХЛ в системе $[\text{EuBr}_2\text{-}^i\text{Bu}_2\text{AlH-THF-O}_2]$ от концентрации кислорода. $[\text{EuBr}_2] = 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, $[\text{}^i\text{Bu}_2\text{AlH}]_0 = 0,4$ моль·л $^{-1}$, $V = 1,8$ мл, $T = 298$ К.

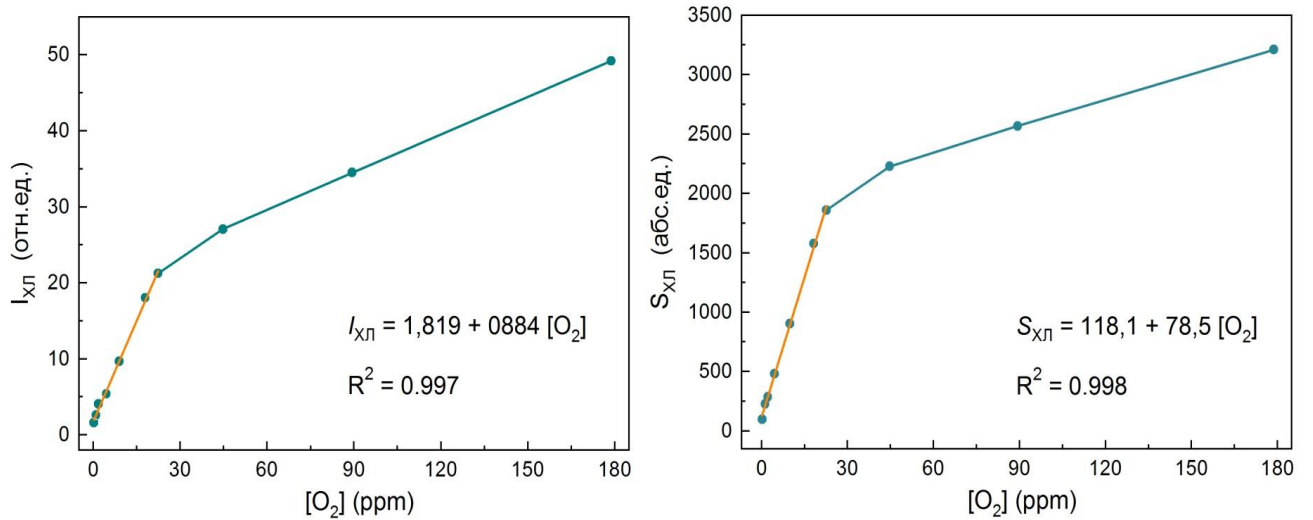


Рисунок 46 – Зависимость интенсивности и светосуммы ХЛ в системе $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O-}^i\text{Bu}_2\text{AlH-THF-O}_2$ от концентрации кислорода. $[\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, $[\text{}^i\text{Bu}_2\text{AlH}]_0 = 0,4$ моль·л $^{-1}$, $V = 1,8$ мл, $T = 298$ К.

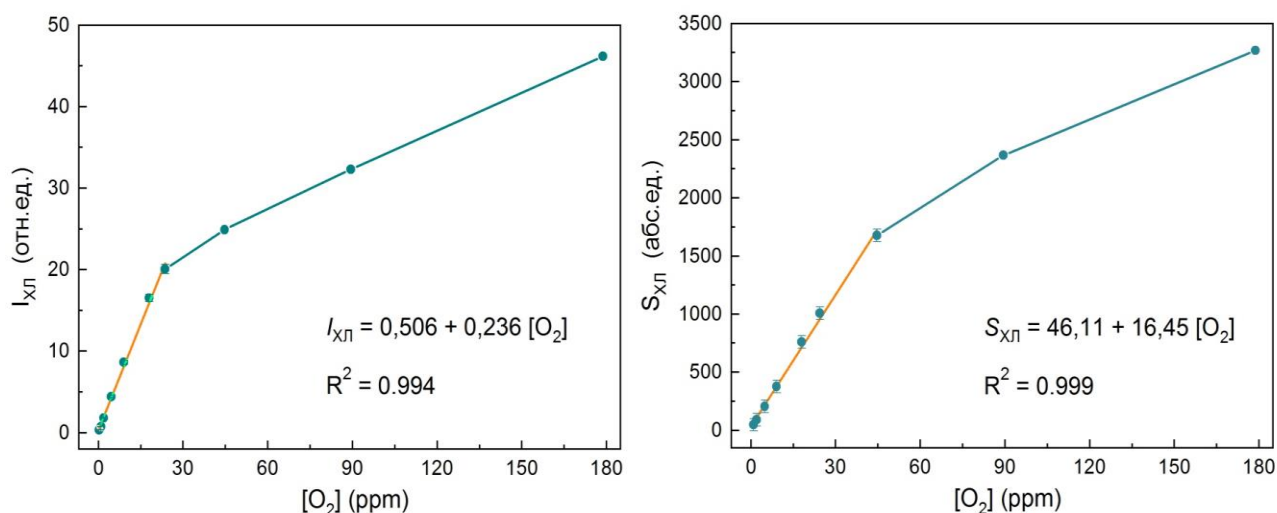


Рисунок 47 – Зависимость интенсивности и светосуммы ХЛ в системе $Eu(fod)_3$ – iBu_2AlH – THF – O_2 от концентрации кислорода. $[Eu(fod)_3] = 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, $[{}^iBu_2AlH]_0 = 0,4$ моль·л $^{-1}$, $V = 1,8$ мл, $T = 298$ К.

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, положение максимумов в спектрах ХЛ сильно зависит 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*-люминесценцию двухвалентного иона европия в составе его базовых индивидуальных соединений [109]. В качестве таких соединений выбраны дигалогениды европия EuL_2 ($L = Cl, Br, I$) в растворе и твёрдом виде, которые широко используются в качестве допантов при создании люминофоров [6]. Также нами предпринята попытка зарегистрировать ФЛ твердого дифторида европия. Однако его люминесценцию обнаружить не удалось, что согласуется с известными литературными данными об отсутствии ФЛ EuF_2 в индивидуальном виде [110].

Спектры ФЛ кристаллических образцов дигалогенидов европия EuL_2 ($L = Cl, Br, I$) состоят из одиночной широкой полосы в синей области спектра (рисунок 48), обусловленной разрешенным излучательным *df*-переходом в ионе Eu^{2+} [111].

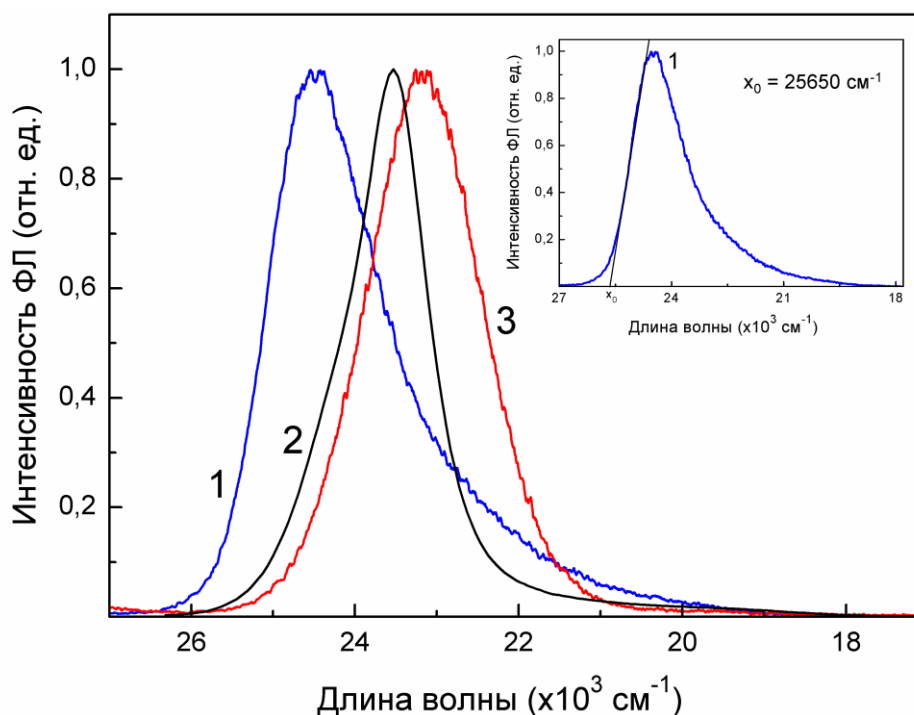


Рисунок 48 – Спектры ФЛ кристаллических образцов EuL_2 , где $L = \text{Cl}$ (1), Br (2), I (3). $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм. На вставке проиллюстрирован пример оценки энергии излучательного $4f^65d^1$ -уровня иона Eu^{2+} по точке пересечения касательной линии с осью абсцисс.

Причем положение максимумов в спектрах ФЛ сильно зависит от природы аниона. Для дихлорида европия наблюдается наиболее коротковолновое излучение с максимумом при 409 нм. По точке пересечения касательной линии к левой ветви спектра ФЛ (рисунок 48, вставка) с осью абсцисс оценена энергия излучательного $4f^65d^1$ -уровня иона Eu^{2+} в EuCl_2 , равная 3,18 эВ (25650 cm^{-1}). Максимумы в спектрах ФЛ дигалогенидов EuBr_2 и EuI_2 смещены в более длинноволновую область до 425 нм (3,09 эВ, 24930 cm^{-1}) и 432 нм (3,05 эВ, 24610 cm^{-1}), соответственно. Аналогичные изменения наблюдаются для спектров возбуждения ФЛ в соответствии со следующим рядом: 395 нм (I^-) > 380 (Br^-) > 375 (Cl^-) (рисунок 49).

Для выявления причин длинноволнового сдвига максимумов ФЛ проведена оценка степени ионности связи Eu-L , используя классическую теорию химических связей, структурный подход и метод Полинга [112-114]. В результате установлено,

что ионный характер связи Eu–L уменьшается в ряду Eu–Cl > Eu–Br > Eu–I, т.е. ковалентный характер связи увеличивается (таблица 6).

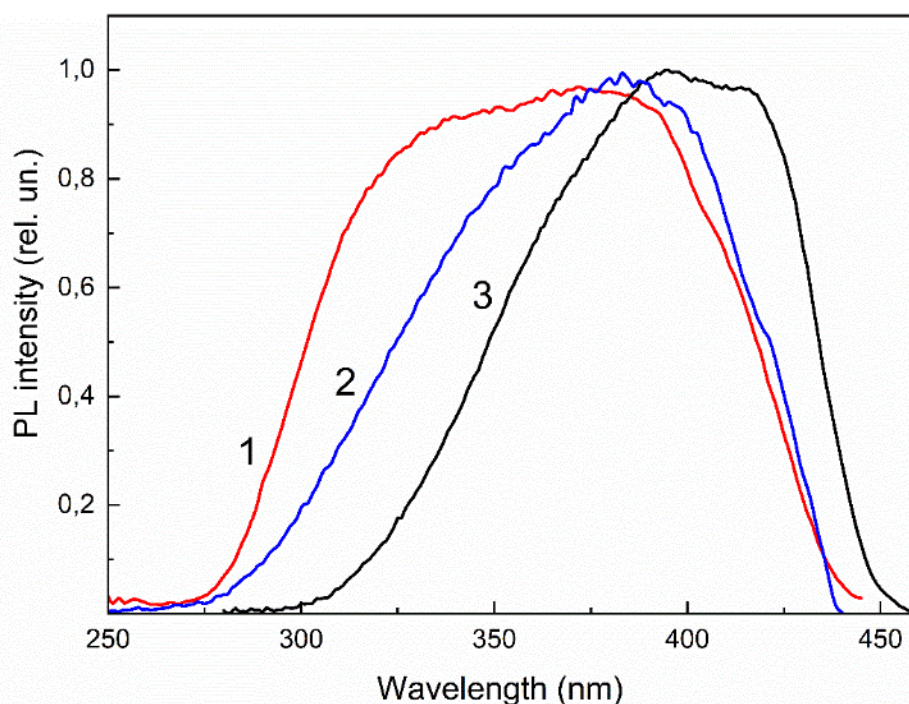


Рисунок 49 – Спектры возбуждения ФЛ кристаллических образцов дигалогенидов европия EuL_2 , где L = Cl (1), Br (2), I (3); $\lambda_{\text{ФЛ}} = 470$ нм, 298 К.

Важной характеристикой реакционной способности химических соединений является их способность к поляризации под воздействием внешнего электрического поля [115]. Поэтому для объяснения обнаруженного батохромного эффекта также рассчитаны величины поляризуемости (α) анионов Cl^- , Br^- и I^- методом функционала плотности PBE/3 ζ^3 , реализованным в программе Природа 11 [116]). Эта вычислительная методика ранее была протестирована и использовалась для расчета α ионов различной природы [117]. 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

³Автор работы выражает благодарность д.х.н. Сабирову Д.Ш. за проведение квантово-химических расчетов поляризуемости и их обсуждение.

поляризуемости анионов L^- : $I^- (4.57 \text{ \AA}^3) > Br^- (3.12 \text{ \AA}^3) > Cl^- (1.79 \text{ \AA}^3)$, а также известных [112] длин связи $Eu-L$: $Eu-I (3.337 \text{ \AA}) > Eu-Br (3.163 \text{ \AA}) > Eu-Cl (3.095 \text{ \AA})$.

Таблица 6 – Параметры, характеризующие связь $Eu-L$.

$Eu-L$	$E, \text{ эВ}$	$r_{Eu-L} (\text{ \AA})$ <i>a</i>	$r_L (\text{ \AA})$ ^b	$\Delta r (\text{ \AA})$ <i>c</i>	χ_L ^b	$i (\%)$ <i>c</i>	$\alpha(L^-) (\text{ \AA}^3)$ ^d
Eu-Cl	3,18	3,095	0,990	0,255	3,16	62	1,79
Eu-Br	3,09	3,163	1,210	0,171	2,96	52	3,12
Eu-I	3,05	3,337	1,401	0,154	2,66	42	4,57

a Данные работы [112].

b Ковалентные радиусы и электроотрицательность галогенов взяты из [113]; $r_{Eu} = 1,85 \text{ \AA}$. Электроотрицательность европия (χ_{Eu}) была оценена как среднее значение электроотрицательностей самария и гадолиния ($\chi_{Sm} = 1,17$ и $\chi_{Gd} = 1,20$).

c Параметры связи были рассчитаны как $\Delta r = r_{Eu-L} - (r_{Eu} + r_L)$ и $i = [1 - \exp(-(\Delta\chi) 2/4)] \times 100 \%$ [114].

d Квантово-химические расчеты PBE / 3 ζ .

Таким образом, на основании полученной корреляционной зависимости нами сделан вывод, что батохромный сдвиг максимумов в спектрах ФЛ при переходе от Cl^- к I^- обусловлен увеличением поляризуемости аниона и степени ковалентности связи Eu^{2+} -анион.

Согласно известной зонной теории твердых тел [118, 119] при сближении изолированных атомов энергетические уровни валентных электронов расщепляются на большое число уровней, расположенных столь близко друг к другу, что фактически они сливаются в одну зону, называемую валентной зоной. Соответственно, более высоко расположенные вакантные электронные уровни образуют зону проводимости. Образование кристалла EuL_2 ($L = Cl, Br, I$) сопровождается сильным смещением валентных электронов от атомов европия к атомам галогена L . Поэтому валентную зону можно считать полностью образованной занятыми $3p$ -уровнями анионов L^- , а зону проводимости –

свободными 5d-уровнями ионов европия. Валентная зона и зона проводимости разделены зоной запрещенных состояний и 4f-уровни иона Eu^{2+} находятся внутри этой зоны. Мы полагаем, что при увеличении поляризуемости аниона и степени ковалентности связи Eu-L , энергетический зазор между валентной и зоной проводимости уменьшается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, что приводит к смещению положения максимумов ФЛ Eu^{2+} в длинноволновую область.

Смещение спектральных полос в зависимости от природы аниона L^- также обнаружено для растворов EuL_2 в растворе ТГФ. Спектры ФЛ EuCl_2 и EuBr_2 в ТГФ (10^{-2} моль·л $^{-1}$) представляют собой широкие полосы с максимумами при 417 и 482 нм (рисунок 50). ФЛ диiodида европия EuI_2 в растворе ТГФ нам зарегистрировать не удалось, что обусловлено эффектом внутреннего фильтра. Подробности проявления этой тривиальной причины тушения ФЛ EuI_2 приведены в разделе 3.2.

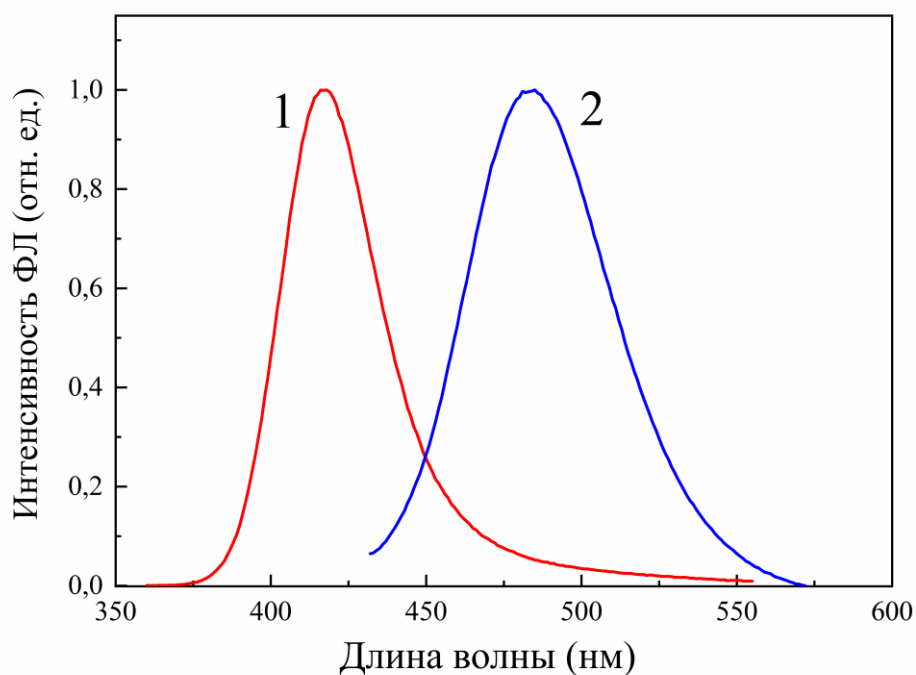


Рисунок 50 – Спектры ФЛ растворов EuCl_2 (1) и EuBr_2 (2) в ТГФ. $\lambda_{\text{возб}} = 320$ (1), 350 (2) нм.

Кроме спектров ФЛ EuL_2 нами измерены времена жизни возбуждённых состояний Eu^{2+} и оценены квантовые выходы ФЛ, значения которых сведены в таблицу 7. Из таблицы видно, что среднее время жизни и квантовый выход ФЛ

немного выше для EuBr_2 , что вероятно связано с меньшей энергией колебаний связи $\text{Eu}-\text{Br}$ из-за большей массы атома брома.

Таблица 7 – Спектрально-люминесцентные свойства EuCl_2 и EuBr_2 в растворе ТГФ.

Соединение	Максимум в спектре		ФФЛ	τ , нс (%)	Энергия $4f^65d^1$ уровня ^a , эВ
	ФЛ, нм	Возбуждения ФЛ, нм			
EuCl_2	417	324	0,07	194,0 (86,8 %), 48,9 (13,2 %)	3,187
EuBr_2	482	348	0,12	213,0 (80,1 %), 83,6 (19,9 %)	2,800

^a Оценена методом касательных.

Таким образом, на основании полученных корреляционных зависимостей сделан вывод, что батохромный сдвиг максимумов в спектрах ФЛ и возбуждения ФЛ обусловлен нефелоксетическим эффектом, а именно, увеличением степени ковалентности связи $\text{Eu}-\text{L}$, 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+} . Таким образом, 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 ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 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 ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). 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 изомаляльного 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 « $\text{EuL}_{2/3} \cdot x\text{H}_2\text{O} - {}^i\text{Bu}_2\text{AlH} - \text{TГФ}$ » ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{fod}$), 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 = Cl, Br, I). На основании полученных корреляционных зависимостей величин длинноволнового сдвига и степеней ковалентности, ионности связей Eu–L, поляризуемостей лигандов L сделан вывод, что bathochromный сдвиг в спектрах ФЛ, возбуждения ФЛ и ХЛ обусловлен нефелоксетическим эффектом, проявляющимся в увеличении степени ковалентности связи Eu–L в результате поляризации лиганда L, приводящей к снижению энергии излучательного $4f^65d^1$ -уровня в ионе Eu^{2+} .

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ln^{2+} и Ln^{3+} – ионы двух- и трехвалентных лантанидов

ТГФ, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ – тетрагидрофуран

ФЛ – фотолюминесценция

ХЛ – хемилюминесценция

СЛ – сонолюминесценция

СХЛ – сонохемилюминесценция

ОПСЛ – однопузырьковая сонолюминесценция

ОПСЛ-РД – однопузырьковая сонолюминесценция в режиме движения

e_s – сольватированный электрон

$I_{\text{ФЛ}}$ – интенсивность фотолюминесценции

$I_{\text{ХЛ}}$ – интенсивность хемилюминесценции

λ – длина волны

$\lambda_{\text{погл}}$ – длина волны поглощения

λ_{max} – максимум люминесценции

$\lambda_{\text{возб}}$ – длина волны возбуждения фотолюминесценции

t – время

τ – время жизни возбужденного состояния

D – оптическая плотность раствора

$S_{\text{ХЛ}}$ – светосумма хемилюминесценции

$\phi_{\text{ХЛ}}$ – квантовый выход хемилюминесценции

$\phi_{\text{ФЛ}}$ – квантовый выход фотолюминесценции

p_a – акустическое давление

ppm – миллионная доля, в данном случае 0,0001 %

L – лиганд

${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ – диизобутилалюминийгидрид

${}^i\text{Bu}_3\text{Al}$ – триизобутилалюминий

Et_3Al – триэтилалюминий

Me_3Al – триметилалюминий

АОС – алюминийорганическое соединение

fod – 1,1,1,2,2,3,3-гептофторо-7,7-диметил-4,6-октандионато

асас – ацетилацетонато

dpm – 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато

Ас – ацетато

ГМФА – гексаметилфосфорамид

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев, Р. Ф. Хемилюминесценция в реакциях термического распада / Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпучин, В. Я. Шляпинтох // Доклады Академии наук СССР. – 1959. – Т. 125. – № 1. – С. 106-109.
2. Holden, H. W. A chemiluminescent reaction / H. W. Holden, K. O. Kutschke // Canadian Journal of Chemistry. – 1961. – V. 39. – P. 1552-1553.
3. Ashby, G. E. Oxyluminescence from polypropylene / G. E. Ashby // Journal of Polymer Science. – 1961. – V. 50. – P. 99-106.
4. Bulgakov, R. G. The first observation of emission of electronically-excited states of divalent Eu^{2+*} ion in the new chemiluminescent system of $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Bu}^i_2\text{AlH} - \text{O}_2$ and the energy transfer from Eu^{2+*} ion to the trivalent ion, Tb^{3+} / R. G. Bulgakov, S. M. Eliseeva, D. I. Galimov // Journal of Luminescence. – 2013. – V. 136. – P. 95-99.
5. Bulgakov, R. G. The first example of generation and emission of divalent Sm^{2+*} ion in a liquid-phase chemiluminescence in the system $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{THF} - \text{Bu}^i_2\text{AlH} - \text{O}_2$ / R. G. Bulgakov, S. M. Eliseeva, D. I. Galimov // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2015. – V. 300. – P. 1-5.
6. Qin, X. Lanthanide-activated phosphors based on 4f-5d optical transitions: theoretical and experimental aspects / X. Qin, X. Liu, W. Huang, M. Bettinelli, X. Liu // Chemical Reviews. – 2017. – V. 117. – P. 4488-4527.
7. Jenks, T. C. Divalent lanthanide luminescence in solution, in: Springer Series on Fluorescence (Methods and Applications). In Modern Applications of Lanthanide Luminescence. / T.C. Jenks, M.J. Allen. – Springer Series on Fluorescence. – V. 19. – 2021. – Springer, Cham.
8. Jørgensen, C. K. The Nephelauxetic Series / C. K. Jørgensen // Progress in Inorganic Chemistry. – 1962. – V. 4. – P. 73-124.
9. Wegh, R. T. Spin-allowed and spin-forbidden $4f^m \leftrightarrow 4f^{m-1}5d$ transitions for heavy lanthanides in fluoride hosts / R. T. Wegh, A. Meijerink // Physical Review B. – 1999. – V. 60. – P. 10820-10830.

10. Van Pieterse, L. Emission spectra and trends for $4f^{n-1}5d \leftrightarrow 4f^n$ transitions of lanthanide ions: experiment and theory / L. van Pieterse, R. T. Wegh, A. Meijerink, M. F. Reid // *The Journal of Chemical Physics*. – 2001. – V. 115. – P. 9382-9392.
11. Van Pieterse, L. $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of the light lanthanides: experiment and theory / L. van Pieterse, M. F. Reid, R. T. Wegh, S. Soverna, A. Meijerink // *Physical review B*. – 2002. – V. 65. – 045113.
12. Dorenbos, P. $f \rightarrow d$ transition energies of divalent lanthanides in organic compounds / P. Dorenbos // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – V. 15. – P. 575-594.
13. Булгаков, Р. Г. Фотолюминесценция и фотоперенос электрона в кислых водных растворах Eu(II) / Р. Г. Булгаков, В. П. Казаков, В. Н. Коробейникова // *Оптика и спектроскопия*. – 1973. – Т. 35. – № 5. – С. 856-861.
14. Adachi, G.-Y. Luminescence of divalent europium complexes with crown ethers and polyethylene glycols / G.-Y. Adachi, K. Tomokiyo, K. Sorita, J. Shiokawa // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* – 1980. – V. 19. – P. 914-915.
15. Bulgakov, R. G. Peculiarities of bright blue liquid-phase chemiluminescence of the Eu^{2+*} ion generated at interactions in the systems of $\text{EuX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{THF} - \text{R}_{3-n}\text{AlH}_n - \text{O}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$; $\text{R} = \text{Bu}^i, \text{Et}$ and Me ; $n = 0, 1$) / R. G. Bulgakov, S. M. Eliseeva, D. I. Galimov // *Journal of Luminescence*. – 2016. – V. 172. – P. 71-82.
16. Bulgakov, R. G. 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 / R. G. Bulgakov, S. M. Eliseeva, D. I. Galimov // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – 52132-52140.
17. Okaue, Y. Characterizations of divalent lanthanoid iodides in tetrahydrofuran by UV-Vis, fluorescence and ESR spectroscopy / Y. Okaue, T. Isobe // *Inorganica Chimica Acta*. – 1988. – V. 144. – P. 143-146.
18. Dimitriev, O. P. Green luminescence of the europium chloride: dimethylformamide charge-transfer complex / O. P. Dimitriev, V. V. Kislyuk // *Chemical Physics Letters*. – 2002. – V. 377. – P. 149-155.

19. Jiang, J. The luminescent properties of divalent europium complexes of crown ethers and cryptands / J. Jiang, N. Higashiyama, K. Machida, G.-Y. Adachi // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1998. – V. 170. – P. 1-29.
20. Sabbatini, N. Photophysical properties of europium(II) cryptates / N. Sabbatini, M. Ciano, S. Dellonte, A. Bonazzi, F. Bolletta, V. Balzani // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1984. – V. 88. – P. 1534-1537.
21. Adachi, G.-Y. Luminescence of divalent europium complexes with crown ethers, cryptands and polyethylene glycols / G.-Y. Adachi, K. Sorita, K. Kawata, K. Tomokiyo, J. Shiokawa // *Journal of the Less Common Metals*. – 1983. – V. 93. – P. 81-87.
22. Adachi, G.-Y. Luminescence properties of divalent europium complexes with 15-crown-5 derivatives // G.-Y. Adachi, H. Fujikawa, K. Tomokiyo, K. Sorita, K. Kawata, J. Shiokawa // *Inorganica Chimica Acta*. – 1986. – V. 113. – P. 87-90.
23. Adachi, G.-Y. Luminescence of divalent europium crown complexes in various solvents and at various temperatures / G.-Y. Adachi, H. Fujikawa, J. Shiokawa // *Journal of the Less Common Metals*. – 1986. – V. 126. – P. 147-153.
24. Adachi, G.-Y. Luminescence of divalent europium complexes with 18-crown-6 derivatives / G.-Y. Adachi, K. Sorita, K. Kawata, K. Tomokiyo, J. Shiokawa // *Inorganica Chimica Acta*. – 1985. – V. 109. – P. 117-121.
25. Higashiyama, N. Luminescence of divalent europium complexes with N-pivot lariat azacrown ethers / N. Higashiyama, K. Takemura, K. Kimura, G.-Y. Adachi // *Inorganica Chimica Acta*. – 1992. – V. 194. – P. 201-206.
26. Adachi, G.-Y. "Photoinduced" complex formation / G.-Y. Adachi, K. Sakai, K. Kawata, J. Shiokawa // *Inorganic Chemistry*. – 1984. – V. 23. – P. 3044-3045.
27. Kuda-Wedagedara, A. N. W. Aqueous EuII-containing complex with bright yellow luminescence / A. N. W. Kuda-Wedagedara, C. Wang, P. D. Martin, M. J. Allen // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V. 137. – P. 4960-4963.
28. Jenks, T. C. First use of a divalent lanthanide for visible-light-promoted photoredox catalysis / T. C. Jenks, M. D. Bailey, J. L. Hovey, S. Fernando, G. Basnayake, M. E. Cross, W. Li, M. J. Allen // *Chemical Science*. – 2018. – V. 9. – P. 1273-1278.

29. Jin, G.-X. Unique Eu^{II} coordination environments with a Janus cryptand / G.-X. Jin, M. D. Bailey, M. J. Allen // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – V. 55. – P. 9085-9090.
30. Corbin, B. A. Luminescence differences between two complexes of divalent europium / B. A. Corbin, J. L. Hovey, B. Thapa, H. B. Schlegel, M. J. Allen // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2018. – V. 857. – P. 88-93.
31. Jenks, T. C. Photophysical characterization of a highly luminescent divalent-europium-containing azacryptate / T. C. Jenks, M. D. Bailey, B. A. Corbin, A. N. W. Kuda-Wedagedara, P. D. Martin, H. B. Schlegel, F. A. Rabuffetti, M. J. Allen // *Chemical Communications*. – 2018. – V. 54. – P. 4545-4548.
32. Basal, L. A. Systematic tuning of the optical properties of discrete complexes of Eu^{II} in solution using counterions and solvents / L. A. Basal, A. B. Kajjam, M. D. Bailey, M. J. Allen // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – V. 59. – P. 9476-9480.
33. Thomas, A. C. Diethyl ether adducts of bis(pentamethylcyclopentadienyl)-europium(II) and -ytterbium(II): excited-state energy transfer with organolanthanoid complexes / A. C. Thomas, A. B. Ellis // *Organometallics*. – 1985. – V. 4. – P. 2223-2225.
34. Kelly, R. P. Divalent tetra- and penta-phenylcyclopentadienyl europium and samarium sandwich and half-sandwich complexes: Synthesis characterization, and remarkable luminescence properties / R. P. Kelly, T. D. M. Bell, R. P. Cox, D. P. Daniels, G. B. Deacon, F. Jaroschik, P. C. Junk, X. F. Le Goff, G. Lemerrier, A. Martinez, J. Wang, D. Werner // *Organometallics*. – 2015. – V. 34. – P. 5624-5636.
35. Tsuji, T. Physical properties of mononuclear organoeuropium sandwich complexes ligated by cyclooctatetraene and bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraene / T. Tsuji, S. Fukazawa, R. Sugiyama, K. Kawasaki, T. Iwasa, H. Tsunoyama, N. Tokitoh, A. Nakajima // *Chemical Physics Letters*. – 2014. – V. 595-596. – P. 144-150.
36. Kawasaki, K. A designer ligand field for blue-green luminescence of organoeuropium(II) sandwich complexes with cyclononatetraenyl ligands / K. Kawasaki, R. Sugiyama, T. Tsuji, T. Iwasa, H. Tsunoyama, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, A. Nakajima // *Chemical Communications*. – 2017. – V. 53. – P. 6557-6560.

37. Summerscales, O. T. Anti-bimetallic complexes of divalent lanthanides with silylated pentalene and cyclooctatetraenyl bridging ligands as molecular models for lanthanide-based polymers / O. T. Summerscales, S. C. Jones, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock // *Organometallics*. – 2009. – V. 28. – P. 5896-5908.
38. Kühling, M. Investigation of the “bent sandwich-like” divalent lanthanide hydro-tris(pyrazolyl)borates $\text{Ln}(\text{Tp}^{\text{iPr}_2})_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$) / M. Kühling, C. Wickleder, M. J. Ferguson, C. G. Hrib, R. McDonald, M. Suta, L. Hilfert, J. Takats, F. T. Edelmann // *New Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 39. – P. 7617-7625.
39. Kuzyaev, D. M. Hexafluoroisopropoxides of divalent and trivalent lanthanides. Structures and luminescent properties / D. M. Kuzyaev, R. V. Romyantsev, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev // *Russian Chemical Bulletin*. – 2014. – V. 63. – P. 848–853.
40. Kuzyaev, D. M. Synthesis, structure and luminescent properties of lanthanide fluoroalkoxides / D. M. Kuzyaev, T. V. Balashova, M. E. Burin, G. K. Fukin, R. V. Romyantsev, A. P. Pushkarev, V. A. Ilichev, I. D. Grishin, D. L. Vorozhtsov and M. N. Bochkarev // *Dalton Transactions*. – 2016. – V. 45. – P. 3464–3472.
41. Prasad, E. Photoinduced electron transfer reactions by SmI_2 in THF: luminescence quenching studies and mechanistic investigations / E. Prasad, B. W. Knettle, R. A. Flowers II // *Chemistry A European Journal*. – 2005. – V. 11. – P. 3105-3112.
42. Skene, W. G. Fluorescence from samarium(II) iodide and its electron transfer quenching: dynamics of the reaction of benzyl radicals with $\text{Sm}(\text{II})$ / W. G. Skene, J. C. Scaiano, F. L. Cozens // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1996. – V. 61. – P. 7918-7921.
43. Starynowicz, P. Two complexes of $\text{Sm}(\text{II})$ with crown ethers – electrochemical synthesis, structure and spectroscopy / P. Starynowicz // *Dalton Transactions* – 2004. – P. 825-832.
44. Teprovič, J. A. Solvation-controlled luminescence of Sm^{II} complexes / J. A. Teprovič, E. Prasad, R. A. Flowers II // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – V. 46. – P. 1145-1148.

45. Martin, J. E. Chemiluminescence from the reaction of the hydrated electron with tris(bipyridyl)ruthenium(III) / J. E. Martin, E. J. Hart, A. W. Adamson, H. Gafney, J. Halpern // *Journal of the American Chemical Society*. – 1972. – V. 94. – P. 9238-9240.
46. Gareev, B. M. Mechanism of the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ single-bubble sonochemiluminescence in neutral and alkaline aqueous solutions / B. M. Gareev, L. R. Yakshembetova, A. M. Abdrahmanov, G. L. Sharipov // *Journal of Luminescence*. – 2019. – V. 208. – P. 99-103.
47. Sharipov, G. L. Sonochemiluminescence of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ in aqueous solutions. Evidence of the formation of hydrated electrons during the single-bubble sonolysis in a neutral aqueous medium / G. L. Sharipov, L. R. Yakshembetova, A. M. Abdrahmanov, B. M. Gareev // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2019. – V. 58. – 104674.
48. Barnett, N. W. Chemically induced phosphorescence from manganese(II) during the oxidation of various compounds by manganese(III), (IV) and (VII) in acidic aqueous solutions / N. W. Barnett, B. J. Hindson, P. Jones, T. A. Smith // *Analytica Chimica Acta*. – 2002. – V. 451. – P. 181-188.
49. Adcock, J. L. The characteristic red chemiluminescence from reactions with acidic potassium permanganate: further spectroscopic evidence for a manganese(II) emitter / J. L. Adcock, P. S. Francis, T. A. Smith, N. W. Barnett // *Analyst*. – 2008. – V. 133. – P. 49-51.
50. Hindson, C. M. Mechanism of Permanganate Chemiluminescence / C. M. Hindson, P. S. Francis, G. R. Hanson, J. L. Adcock, N. W. Barnett // *Analytical Chemistry*. – 2010. – V. 82. – P. 4174-4180.
51. Tsaplev, Y.B. Chemiluminescence in reactions of manganese(III) reduction by lactic acid: Two-electron mechanism of chemiexcitation / Y. B. Tsaplev, R. F. Vasil'ev, A. V. Trofimov // *High Energy Chemistry*. – 2015. – V. 49. – P. 316-321.
52. Zhang, Q. Sensitive determination of phenolic compounds using high-performance liquid chromatography with cerium(IV)-rhodamine 6G-phenolic compound chemiluminescence detection / Q. Zhang, H. Cui, A. Myint, M. Lian, L. Liu // *Journal of Chromatography A*. – 2005. – V. 1095. – P. 94-101.

53. Jimenez, A. M. Chemiluminescence Methods (Present and Future) / A. M. Jimenez, M. J. Navas // *Grasas y Aceites*. – 2002. – V. 53. – P. 64-75.
54. Bulgakov, R. G. 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 « $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6-C_6H_6-H_2O$ » / R. G. Bulgakov, D. R. Gazeeva, D. I. Galimov // *Journal of Luminescence*. – 2017. – V. 193. – P. 159-165.
55. Yu, J.-Sh. The electrochemistry and thin-layer luminescence spectroelectrochemistry of rhodamine 6G at a 4,4'-bipyridine-modified gold electrode / J.-Sh. Yu, T.-Y. Zhou // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2001. – V. 504. – P. 89-95.
56. Радиолиз водных растворов лантанидов и актининов / А. К. Пикаев, В. П. Шилов, В. И. Спицын; [отв. ред. Н. Н. Крот]. – Москва: Наука, 1983. – 239 с.
57. Herron, J. A. A general framework for the assessment of solar fuel technologies / J. A. Herron, J. Kim, A. A. Upadhye, G. W. Huber, C. T. Maravelias // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – V. 8. – P. 126-157.
58. Hatanaka, S. Sonoluminescence from alkali-earth metal salts in sulfuric acid solutions / S. Hatanaka, K. S. Suslick // *Proceedings of Meetings on Acoustics*. – 2019. – V. 38. – 045029.
59. Xia, S. Electrogenated chemiluminescence of cyclometalated iridium(III) complexes with derived β -acetylacetone as ancillary ligand / S. Xia, D. Han, H. Gao, Y. Zhao, H. Qi, C. Zhang // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2016. – V. 777. – P. 101-107.
60. Tsaplev, Yu. B. Chemiluminescence of Copper Ions during Their Reduction / Yu. B. Tsaplev // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 2004. – V. 78. – P. 2019-2022.
61. Цаплев, Ю. Б. Хемилюминесценция в растворе ионов металлов первого ряда переходных элементов / Ю. Б. Цаплев // *Журнал физической химии*. – 2004. – № 78. – С. 266-269.

62. Yusov, A. B. Curium and Americium chemiluminescence in redox reactions / A. B. Yusov, A. M. Fedoseev // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1991. – V. 14. – P. 201-206.
63. Kulmala, S. X-ray irradiation-induced optical luminescence of terbium(III) chelates in aqueous solutions / S. Kulmala, A. Hakanen, E. Laine, K. Haapakka // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – V. 225. – 279-283.
64. Kulmala, S. Sonoluminescence of chelated terbium(III) in aqueous solution / S. Kulmala, T. Ala-Kleme, M. Latva, K. Haapakka, A. Hakanen // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1996. – V. 92. – P. 2529-2533.
65. Sharipov, G. L. New sonochemiluminescence involving solvated electron in Ce(III)/Ce(IV) solutions / G. L. Sharipov, B. M. Gareev, K. S. Vasilyuk, D. I. Galimov, A. M. Abdrakhmanov // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 70. – 105313.
66. Mamykin, A. V. Generation of Eu(II) excited state during thermolysis of Eu(III) dihydroxyazide / A. V. Mamykin, G. A. Masyagutova, S. S. Ostakhov, S. L. Khursan // *Journal of Luminescence*. – 2022. – V. 244. – 118743.
67. Iman, K. Life sensors: current advances in oxygen sensing by lanthanide complexes / K. Iman, M. Shahid // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – V. 43. – P. 1094-1116.
68. Wang, Q. Minreview: Recent advances in the development of gaseous and dissolved oxygen sensors / Q. Wang, J.-M. Zhang, S. Li // *Instrumentation Science & Technology*. – 2019. – V. 47. – P. 19-50.
69. Wei, Y. Review of dissolved oxygen detection technology: from laboratory analysis to online intelligent detection / Y. Wei, Y. Jiao, D. An, D. Li, W. Li, Q. Wei // *Sensors*. – 2019. – V. 19. – 3995.
70. Chu, C. S. Review on recent developments of fluorescent oxygen and carbon dioxide optical fiber sensors / C. S. Chu, Y. L. Lo, T. W. Sung // *Photonic Sensors*. – 2011. – V. 1. – P. 234-250.
71. Wang, X. Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications / X. Wang, O. Wolfbeis // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – V. 43. – P. 3666-3761.

72. Kautsky, H. Interactions of excited dye molecules and oxygen / H. Kautsky, A. Hirsch // *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B.* – 1931. – V. 64. – P. 2677–2686.
73. Kautsky, H. Nachweis geringster Sauerstoffmengen durch Phosphoreszenztilgung / H. Kautsky, A. Hirsch // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1935. – V. 222. – P. 126-134.
74. Kautsky, H. Quenching of luminescence by oxygen / H. Kautsky // *Transactions of the Faraday Society.* – 1939. – V. 35. – P. 216-219.
75. Quaranta, M. Indicators for optical oxygen sensors / M. Quaranta, S. M. Borisov, I. Klimant // *Bioanalytical Reviews.* – 2012. – V. 4. – P. 115–157.
76. Xiong, Y. An integrated micro-volume fiber-optic sensor for oxygen determination in exhaled breath based on iridium(III) complexes immobilized in fluorinated xerogels / Y. Xiong, Z. Ye, J. Xu, Y. Zhu, C. Chen, Y. Guan // *Analyst.* – 2013. – V. 138. –P. 1819-1827.
77. Estella, J. Fabrication and performance evaluation of highly sensitive hybrid sol–gel-derived oxygen sensor films based on a fluorinated precursor / J. Estella, D. Wencel, J. P. Moore, M. Sourdain, C. McDonagh // *Analytica Chimica Acta.* – 2010. – V. 666. – P. 83-90.
78. Zhao, H. Luminescence ratiometric oxygen sensor based on gadolinium labeled porphyrin and filter paper / H. Zhao, L. Zang, L. Wang, F. Qin, Z. Zhang, W. Cao // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2015. – V. 215. – P. 405-411.
79. Chu, C. S. Optical fiber dissolved oxygen sensor based on Pt(II) complex and core-shell silica nanoparticles incorporated with sol–gel matrix / C. S. Chu, Y. L. Lo // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2010. – V. 151. P. 83-89.
80. Lehner, P. Ultra-sensitive optical oxygen sensors for characterization of nearly anoxic systems / P. Lehner, C. Staudinger, S. M. Borisov, I. Klimant // *Nature Communications.* – 2014. – V. 5. – 4460.
81. Yang, W. Luminescent oxygen-sensing film based on β -diketone-modified Eu(III)-doped yttrium oxide nanosheets / W. Yang, J. Xia, G. Zhou, D. Jiang, Q. Li, S. Wang, X. Zheng, X. Li, X. Li, Y. Shen // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2018. – V. 257. – P. 340-346.

82. Collins G. E. Chemiluminescent Chemical Sensors and Nitrogen Dioxide / G. E. Collins, S. L. Ross-Pehersson // *Analytical Chemistry*. – 1995. – V. 67. – P. 2224-2230.
83. Zhang, L. Reversible oxygen gas sensor based on electrochemiluminescence / L. Zhang, F. Tsow, E. Forzani, N. Tao // *Chemical Communications*. – 2010. – V. 46. – P. 3333-3335.
84. Zheng, R.-J. A dissolved oxygen sensor based on hot electron induced cathodic electrochemiluminescence at a disposable CdS modified screen-printed carbon electrode / R.-J. Zheng, Y.-M. Fang, S.-F. Qin, J. Song, A.-H. Wu, J.-J. Sun // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – V. 157. – P. 488-493.
85. Bulgakov, R. G. Chemiluminescence of Organometallic Compounds / R.G. Bulgakov, V.P. Kazakov, G.A. Tolstikov. – Moscow: Nauka, 1989. – p. 220.
86. Amao, Y. Optical oxygen sensing properties of tris(4,7'-diphenyl-1,10'-phenanthroline)ruthenium(II)-polyacrylic acid complex thin film / Y. Amao, I. Okuba // *Polymer Journal*. – 2000. – V. 32. – P. 452-455.
87. Freeman, T. M. Chemiluminescence fiber optic probe for hydrogen peroxide based on luminol reaction / T. M. Freeman, W. R. Seitz // *Analytical Chemistry*. – 1978. – V. 50. – P. 1242-1246.
88. Freeman, T. M. Oxygen probe based on tetrakis(alkylamino)ethylene chemiluminescence / T. M. Freeman, W. R. Seitz // *Analytical Chemistry*. – 1981. – V. 53. – P. 98-102.
89. Зузлов, А. Н. Люминесцентные и каталитические свойства системы $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -алюминийалкил-трибутилфосфат : дис. ... канд. хим. наук. 02.00.04, 02.00.15 / Зузлов Алексей Николаевич. – Уфа, 2003. – 119 с.
90. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М. : Мир, 1976. – 541 с.
91. Suzuki, K. Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector / K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H.

Ishida, Y. Shiina, S. Oishic, S. Tobita // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11. – P. 9850.

92. Якупова, С. М. Хемилюминесценция двухвалентных ионов – Eu^{2+*} , Sm^{2+*} –, и образование комплексов $\text{LnL}_2 \cdot (\text{THF})_2$, $\text{LnL}_2 \cdot (\text{THF})_2 \text{-Bu}^i_2\text{AlH}$ в системах $\text{LnL}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x \text{-ТГФ-Bu}^i_2\text{AlH-O}_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Sm, Yb}$; $\text{L} = \text{Cl, fod, acac, dpm, Ac}$; $x = 0, 1, 6$; $\text{THF} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Якупова Светлана Михайловна. – Уфа, 2017. – 156 с.

93. Lind, J. Determination of the chemiluminescence quantum yield of luminol in rapid chemical reactions / J. Lind, G. Merényi // *Chemical Physics Letters.* – 1981. – V. 82. – P. 331-334.

94. Seliger, H. H. The Measurement of Light Emitted by Living Cells. In book: *Cell Structure and Function by Microspectrofluorometry* / H. H. Seliger. – Academic Press, 1989. – P. 417-449.

95. 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.

96. 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.

97. Nikitenko, S. I. Toward a new paradigm for sonochemistry: Short review on nonequilibrium plasma observations by means of MBSL spectroscopy in aqueous / S. I. Nikitenko, R. Pflieger // *Ultrasonics Sonochemistry.* – 2017. – V. 35. – P. 623-630.

98. Castellanos, M. M. ESR-spin trapping study on the sonochemistry of liquids in the presence of oxygen. Evidence for the superoxide radical anion formation / M.M. Castellanos, D. Reyman, C. Sieiro, P. Calle // *Ultrasonics Sonochemistry.* – 2001. – V. 8. – P. 17-22.

99. 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.

100. Каменская, А. Н. Растворы диодидов лантанидов в ТГФ / А. Н. Каменская, Н. Б. Михеев, Н. П. Холмогорова // *Журнал неорганической химии*. – 1983. – № 28. – С. 2499-2503.

101. Cataldo, F. Iodine: a ring opening polymerization catalyst for tetrahydrofuran / F. Cataldo // *European Polymer Journal*. – 1996. – V. 32. – P. 1297-1302.

102. Bulgakov, R. G. Chemiluminescence of organometallics in solution / R. G. Bulgakov, V. P. Kazakov, G. A. Tolstikov // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1990. – V. 387. – P. 11-64.

103. Ciscato, L. F. M. L. The chemiluminescent peroxyoxalate system: state of the art almost 50 years from its discovery / L. F. M. L. Ciscato, F. A. Augusto, D. Weiss, F. H. Bartoloni, S. Albrecht, H. Brandl, T. Zimmermann, W. J. Baader // *Arkivoc*. – 2012. – V. 3. – P. 391-430.

104. Roda, A. Chemiluminescence and bioluminescence. Past, present and future / A. Roda. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011. – 590 p.

105. Bulgakov, R. G. Chemiluminescence of lanthanide ions. In book: *A Comprehensive Guide to Chemiluminescence* / R. G. Bulgakov, D. I. Galimov. – New York: Nova Science Publisher, 2019. – P. 97-159.

106. 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.

107. Василюк, К. С. Новый количественный метод определения кислорода в газовой фазе на основе хемилюминесцентной композиции $[\text{EuBr}_2\text{-}^i\text{Bu}_2\text{AlH-TГФ}]$ / 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.

108. Zhigach, A.F. *Alyuminiorganicheskie soedineniya (Organoaluminum compounds)* / A.F. Zhigach. – Moscow: Inostrannaya Literatura, 1962.

109. Galimov, D. I. Effect of coordination environment of Eu^{2+} ion on the 5d-4f luminescence of molecular compounds $\text{EuL}_2(\text{THF})_x$ ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{Ac}, \text{fod}, \text{tmhd},$ and $\text{acac}; x = 0, 2$) / 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.
110. Kunkel, N. Variation of the Eu^{II} Emission Wavelength by Substitution of Fluoride by Hydride in Fluorite-Type Compounds $\text{EuH}_x\text{F}_{2-x}$ ($0.20 \leq x \leq 0.67$) / N. Kunkel, A. Meijerink, H. Kohlmann // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – V. 53. – P. 4800-4802.
111. Galimov, D. I. The first example of fluorescence of the solid individual compounds of Eu^{2+} ion: $\text{EuCl}_2, \text{EuI}_2, \text{EuBr}_2$ / D. I. Galimov, R. G. Bulgakov // *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*. – 2019. – V. 34. – P. 127-129.
112. Sanchez, J. P. Structural, magnetic, and electronic properties of europium dihalides EuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) / J. P. Sanchez, J. M. Friedt, H. Baernighausen, A. J. Duynveldt // *Inorganic Chemistry*. – 1985. – V. 24. – P. 408-415.
113. Emsley, J. *The Elements* / J. Emsley. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1998. – p. 300.
114. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond* / L. Pauling. – Cornell University Press, 1960. – p. 644.
115. Sharipov, A. S. Small atomic clusters: quantum chemical research of isomeric composition and physical properties / Sharipov A. S., Loukhovitski B.I. // *Structural Chemistry*. – 2019. – V. 30. – P. 2057-2084.
116. Laikov, D. N. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing / D. N. Laikov, L. A. Ustynyuk // *Russian Chemical Bulletin*. – 2005. – V. 54. – P. 820-826.
117. Sabirov, D. Sh. Influence of the charge on the volumes of nanoscale cages (carbon and boronnitridefullerenes, Ge_9^{z-} Zintl ions, and cubic Fe_4S_4 clusters) / D. Sh. Sabirov, A. D. Zakirova, A. A. Tukhbatullina, I. M. Gubaydullin, R. G. Bulgakov // *RSC Advances*. – 2013. – V. 3. – P. 1818-1824.

118. Dorenbos, P. Electronic structure engineering of lanthanide activated materials / P. Dorenbos // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – P. 22344-22349.

119. Dorenbos, P. Energy of the first $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds / P. Dorenbos // *Journal of Luminescence*. – 2003. – V. 104. – P. 239-260.