УДК 544.51+535.379+535.35

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.3.8

ЭФФЕКТЫ УСИЛЕНИЯ И ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДВУХВАЛЕНТНОГО ИОНА ЕВРОПИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ С АЛЮМИНИЙАЛКИЛАМИ В СРЕДЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

© Д. И. Галимов^{1*}, С. М. Якупова¹, Р. Г. Булгаков²

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

²Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел./факс: +7 (347) 284 27 50.

*Email: galimovdi@mail.ru

С применением люминесцентных методов изучено влияние природы и концентрации алюминийалкилов $\text{R}_2\text{AlR}'$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Bu}$, $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Bu}$) на кинетические и спектрально-яркостные характеристики фотолюминесценции и хемилюминесценции в системе $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{R}_2\text{AlR}' - \text{тетрагидрофуран} - \text{O}_2$. Измерены спектры, квантовые выходы люминесценции в данных системах. Установлено, что с увеличением начальной концентрации Bu_2AlH интенсивность и светосумма хемилюминесценции увеличиваются прямо пропорционально во всем интервале исследуемых концентраций.

Ключевые слова: двухвалентный ион европия, алюминийалкил, фотолюминесценция, хемилюминесценция, усиление и тушение люминесценции.

Введение

Хемилюминесценция (ХЛ), обусловленная излучением ионов трехвалентных лантанидов Ln^{3+*} , является достаточно хорошо исследованным явлением [1–16]. Детально изучены закономерности и механизмы генерации ионов Ln^{3+*} в растворах с участием органических [6–9; 11], неорганических [10] и металлоорганических [1–5; 14] соединений. В результате многолетних исследований также установлены закономерности влияния на спектрально-яркостные характеристики ХЛ природы лантанида, лиганда, координированного с ионом Ln^{3+} , различных усилителей и тушителей ХЛ [1–16 и ссылки в них]. Наряду с фотолюминесценцией (ФЛ) ионов лантанидов в устойчивой трехвалентной форме, хорошо изученной является ФЛ соединений двухвалентных ионов Ln^{2+} , допированных в твердые матрицы [17]. В растворах люминесцентные свойства ионов Ln^{2+} исследована в гораздо меньшей степени, чем ионов Ln^{3+} , а ХЛ с излучением Ln^{2+*} обнаружена только недавно [18–19]. Действительно, первые сообщения о регистрации ХЛ, обусловленной генерацией и излучением электронно-возбужденного состояния Ln^{2+} в химической реакции, появились лишь в 2013–2015 гг. [18–20]. Ярκο-голубая ХЛ, хорошо видимая глазом даже при дневном свете, зарегистрирована при взаимодействии кристаллогидрата европия $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ в среде тетрагидрофурана (ТГФ) в присутствии даже следовых количеств кислорода. Благодаря высокой реакционной способности этой системы по отношению к кислороду и высокой яркости ХЛ, она перспективна для создания хемилюминесцентного метода определения сверхмалых количеств кислорода в газах и растворах. В связи с

этим, целью настоящей работы явилось изучение влияния природы и концентраций алюминийалкилов $\text{R}_2\text{AlR}'$ на спектрально-яркостные характеристики ХЛ и ФЛ в системе $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{ТГФ} - \text{R}_2\text{AlR}' - \text{O}_2$ (где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Bu}$, $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Bu}$).

Экспериментальная часть

В работе использованы гексагидрат трихлорида европия $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ХЧ», который для удаления адсорбированной воды предварительно держали в вакууме в течение 1 ч (~1 мм.рт.ст.) при комнатной температуре. Свежеперегнаный ТГФ марки «ХЧ» применяли после кетильной очистки [21]. Алюминийалкилы использовали в виде коммерческих растворов: Me_3Al (97%, Aldrich), Et_3Al (93%), Bu_3Al (93%), ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ (73%) в толуоле без дополнительной очистки. Количество Al-С связей в АОС устанавливали измерением с помощью волюмометрической установки объема газов, выделяющихся при гидролизе алюминийалкилов. Количество алкоксигрупп OR (где R – алкил) в алюминийалкилах, которое определяли по данным ЯМР ${}^1\text{H}$ спектроскопии (по площади сигналов в области 3.45–3.70 м.д., соответствующих протонам в OR), не превышало 0.5%. Промежуточные растворы алюминийалкилов готовили разбавлением в ТГФ в сосуде Шленка.

Для изучения влияния концентрации ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ на интенсивность голубой ХЛ в системе $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{ТГФ} - {}^i\text{Bu}_2\text{AlH} - \text{O}_2$ хемилюминесцентную кювету-реактор продували аргоном в течение 20 мин. Затем вносили в реактор 0.05 мл 1 М раствора кристаллогидрата $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в метаноле и добавляли 4.2–4.9 мл ТГФ, насыщенного сухим воздухом. Реактор герметично закрывали и помещали в хемилюминесцентную камеру. Через пени-

циллиновую пробку на шлифе реактора вносили шприцем концентрированный (73%) раствор ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ в толуоле разного объема ($0.0125 \div 0.7$ мл). Увеличение объема реакционного раствора не превышало 20%. Изучение влияния концентрации ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ на интенсивность ХЛ было проведено в интервале концентраций $0.01 \div 2.4$ М.

Спектры ФЛ, возбуждения ФЛ и времена жизни возбужденного состояния иона Eu^{2+*} в исходном $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и полученных соединениях двухвалентного европия измеряли с применением спектрофлуориметра FluoroLog-3 Horiba Jobin Yvon (модель FL-3-22). Спектры низкоинтенсивной ХЛ регистрировали при помощи набора стеклянных граничных светофильтров. Обработку данных проводили по известной методике [22–23]. Спектры яркой ХЛ снимали с применением регистрирующего узла спектрофлуориметра FluoroLog-3.

Обсуждение полученных результатов

Исходный кристаллогидрат трихлорида европия $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ мало растворим в ТГФ и при концентрации выше $5 \cdot 10^{-4}$ М образуют в этом растворителе взвесь. При добавлении алюминийалкила $\text{R}_2\text{AlR}'$ ($\text{R} = \text{Me, Et, } {}^i\text{Bu, R}' = \text{H, Me, Et, } {}^i\text{Bu}$) к взвеси $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.02 ммоль) в ТГФ при комнатной температуре наблюдается бурное выделение газа (RH , а также H_2 при применении ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$) и быстрое исчезновение твердой фазы с образованием гомогенных растворов. При этом реакционные растворы приобретают характерную для Eu(II) соломенно-желтую окраску. ГЖХ и волнометрический анализ выделяющихся газов свидетельствуют о полном удалении кристаллизационной воды из кристаллогидрата $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кроме изменения цвета, факт восстановления ионов Eu(III) до Eu(II) подтверждает существенное отличие спектров ФЛ полученных гомогенных растворов от спектра $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1). Спектр ФЛ исходного $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит максимумы, характерные для $f-f$ -излучательных переходов в ионе Eu(III) [17].

Рис. 1. Спектры ФЛ $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) и реакционных растворов (2–5), полученных при взаимодействии $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.02 ммоль) с $\text{R}_2\text{AlR}'$ (0.8 ммоль) в ТГФ (2 мл). $\text{R}_2\text{AlR}'$: ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ (2), Me_3Al (3), Et_3Al (4), ${}^i\text{Bu}_3\text{Al}$ (5). $\lambda_{\text{возб}} = 394$ (1), 410 (2), 389 (3), 385 (4), 365 (5) нм. $T = 298$ К.

После взаимодействия $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с $\text{R}_2\text{AlR}'$ узкие максимумы ФЛ Eu(III) исчезают и появляются новые диффузные полосы $f-d$ -люминесценции Eu(II) (рис. 1). Положения широких максимумов иона Eu^{2+} в спектрах ФЛ реакционных растворов в присутствии разных алюминийалкилов $\text{R}_2\text{AlR}'$ практически совпадают (450 ± 4 нм), положение которых совпадает с известными из литературы максимумами иона Eu^{2+} в других системах [24–26]. Спектры возбуждения ФЛ, измеренные для этих же реакционных растворов, содержат два широких максимума при $280 \div 335$ нм и $360 \div 410$ нм. Изучение кинетики восстановления Eu(III) до Eu(II) по изменению интенсивности максимумов ФЛ показало, что время полной дегидратации и восстановления зависят от природы алюминийалкила. Так, в случае применения диизобутилалюминий гидрида ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ время восстановления составляет 7 мин., для других, оно больше: Me_3Al – 12 минут, Et_3Al – 12 минут, ${}^i\text{Bu}_3\text{Al}$ – 60 мин.

Факт восстановления Eu(III) до Eu(II) также подтверждают измеренные времена жизни европия в реакционных растворах, полученных для разных $\text{R}_2\text{AlR}'$, и находящихся в наносекундном диапазоне, характерном для иона Eu^{2+*} (${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ – 229, Me_3Al – 135, Et_3Al – 156, ${}^i\text{Bu}_3\text{Al}$ – 239 нс). Мы предполагаем, что различия времен жизни Eu^{2+*} для разных $\text{R}_2\text{AlR}'$ связаны с различными люминесцентными свойствами сложных комплексов иона двухвалентного европия с $\text{R}_2\text{AlR}'$, имеющих четырехцентровую структуру.

При окислении ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ в ТГФ кислородом возникает ХЛ (далее фоновая ХЛ – ФХЛ), спектр которой содержит широкую полосу излучения триплетно-возбужденного изомасляного альдегида (${}^3\text{Me}_2\text{CHC(H)=O}^*$) в синей области спектра с $\lambda_{\text{max}} = 430 \pm 20$ нм [18]. Из-за низкой интенсивности спектр ФХЛ может быть измерен лишь с помощью граничных светофильтров. При загрузке в ТГФ твердого кристаллогидрата $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и добавлении избытка ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ европий переходит в раствор и восстанавливается до Eu(II) [18]. Одновременно наблюдается очень яркая сине-голубая ХЛ (далее ХЛ-Eu), видимая не вооруженным глазом и обусловленная излучением иона Eu^{2+*} ($\lambda_{\text{max}} = 465$ нм). Благодаря высокой яркости спектр ХЛ-Eu удается измерить с помощью регистрирующего узла спектрофлуориметра, а соотношение интенсивностей ХЛ-Eu/ФХЛ составляет около 7 порядков [18].

Учитывая, что первичный эмиттер ХЛ – изомасляный альдегид – генерируется в системе $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –ТГФ– ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ – O_2 при окислении ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом, то скорость реакции и соответственно интенсивность ХЛ-Eu, зависят от концентрации ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$. При изучении влияния концентрации $[{}^i\text{Bu}_2\text{AlH}]_0$ на интенсивность ХЛ ($I_{\text{ХЛ}}$) и ее светосумму ХЛ-Eu ($S_{\text{ХЛ}}$) в интервале $0.01 \div 2.4$ М установлено, что с увеличением $[{}^i\text{Bu}_2\text{AlH}]_0$ в диапазоне

концентраций $0.01 \div 0.56$ М ($[Eu]/[{}^iBu_2AlH] = 1/1 \div 1/56$) наблюдаются прямые зависимости как светосуммы, так и интенсивности ХЛ (рис. 2).

Рис. 2. Зависимость светосуммы S_{XL} (1) и интенсивности I_{XL} (2) ХЛ от концентрации $[{}^iBu_2AlH]_0$ при взаимодействии $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.02 ммоль) с iBu_2AlH в ТГФ (5 мл). $[{}^iBu_2AlH]_0 = 0.01 \div 2.4$ М. $T = 298$ К.

Увеличение интенсивности ХЛ-Eu с ростом концентрации iBu_2AlH связано с увеличением скорости окисления iBu_2AlH кислородом, и, следовательно, концентрации первичного эмиттера ХЛ – триплетно-возбужденного изомасляного альдегида. В то же время, увеличение I_{XL} и S_{XL} , начиная с $[{}^iBu_2AlH]_0 = 0.56$ М и выше, происходит более плавно, хотя и без выхода на плато насыщения. Можно предположить, что наблюдаемые отклонения концентрационных зависимостей I_{XL} и S_{XL} от линейности, связаны с тушением возбужденного иона Eu^{2+*} очень большим избытком iBu_2AlH . Действительно, при аналогичном увеличении $[{}^iBu_2AlH]_0$, интенсивность ФЛ иона Eu^{2+} в реакционном растворе уменьшается (рис. 3).

Рис. 3. Влияние концентрации $[{}^iBu_2AlH]_0$ на ФЛ реакционного раствора после взаимодействия $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.02 ммоль) с iBu_2AlH в ТГФ. $\lambda_{возб} = 401$ нм, $[{}^iBu_2AlH]_0 = 0.03$ (1), 0.12 (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.6 (5) М, $V = 5$ мл. $T = 298$ К.

Кроме того, наблюдается коротковолновый сдвиг положения максимума ФЛ от 449 до 434 нм. В спектрах возбуждения ФЛ с увеличением $[{}^iBu_2AlH]_0$ наблюдаются аналогичные изменения, а именно, уменьшение интенсивности ФЛ и сдвиг максимумов от 401 до 406 нм (рисунок не приво-

дится). Также нами обнаружено тушение ФЛ $Eu(II)$ по уменьшению времени жизни (τ) возбужденного состояния Eu^{2+*} в зависимости от содержания iBu_2AlH в реакционном растворе (табл.).

Таблица

Влияние $[{}^iBu_2AlH]_0$ на $\tau(Eu^{2+*})$ в растворе при взаимодействии $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.02 ммоль) с iBu_2AlH в ТГФ. $\lambda_{ФЛ} = 450$ нм, $\lambda_{возб} = 401$ нм.

$[{}^iBu_2AlH]_0$	0.03	0.06	0.12	0.2	0.4	0.6
τ , нс	332	305	297	258	229	131
$\tau_0/\tau - 1$	0 ^a	0.09	0.12	0.29	0.45	1.53

^a За нулевую точку принято время жизни Eu^{2+*} при $[{}^iBu_2AlH]_0 = 0.03$ М в растворе.

На основании полученных данных по уменьшению интенсивности ФЛ Eu^{2+} и времени жизни Eu^{2+*} от концентрации $[{}^iBu_2AlH]_0$ были получены штерн-фольмеровские зависимости (рис. 4) в соответствии со следующими уравнениями

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} \cdot \tau_0 \cdot [{}^iBu_2AlH];$$

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV} \cdot \tau_0 \cdot [{}^iBu_2AlH]$$

Из рис. 4 видно, что в координатах $(\tau_0/\tau - 1)$ от $[{}^iBu_2AlH]_0$ соблюдается линейная зависимость, из тангенса наклона которой была рассчитана константа Штерна-Фольмера ($K_{SV} = 0.23 \pm 0.06$ М⁻¹, $R = 0.99$), а из уравнения $k_{bim} = K_{SV}/\tau_0$ ($\tau_0 = 3.32 \cdot 10^{-7}$ с) рассчитана бимолекулярная константа скорости тушения k_{bim} , равная $(6.8 \pm 0.2) \cdot 10^5$ М⁻¹·с⁻¹.

Рис. 4. Штерн-фольмеровские зависимости $(I_0/I - 1)$ и $(\tau_0/\tau - 1)$ от $[{}^iBu_2AlH]_0$.

В координатах $(I_0/I - 1) - [{}^iBu_2AlH]$ также соблюдается линейность, но с большим разбросом экспериментальных точек ($R = 0.97$). Тем не менее, из наклона этой зависимости мы определили константу $K_{SV} = 0.52 \pm 0.04$ М⁻¹. Ее величина близка к значению K_{SV} , полученной по уменьшению времени жизни Eu^{2+*} , что согласно [22] свидетельствует о динамическом характере тушения донора энергии акцептором.

Выводы

Таким образом, для эффективного одnoreакторного синтеза комплексов двухвалентного европия из доступного кристаллогидрата $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ могут быть успешно использованы все доступные коммерческие алюминийалкилы. Установлено, что увеличение начальных концентраций ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ приводит к увеличению интенсивности и светосуммы ярко-голубой ХЛ, обусловленной излучением двухвалентного иона европия. Между тем, при очень большом избытке ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ по отношению к Eu(II) происходит частичное тушение люминесценции Eu^{2+*} . В связи с общим характером механизма окисления алюминийалкилов обнаруженный эффект усиления и тушения ХЛ несомненно будет проявляться и при окислении других алюминийалкилов.

Исследование проведено в соответствии с бюджетными темами ИНК УФИЦ РАН, ИФМК УФИЦ РАН и грантом РФФИ №18-33-00201 мол.а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булгаков Р. Г., Кулешов С. П., Хандожко В. Н., Белецкая И. П., Толстиков Г. А., Казаков В. П. Хемилюминесценция при окислении кислородом и фотолюминесценция бис-, трисциклопентадиметилных соединений Sm и Eu // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. №8. С. 1937.
2. Elbanowski M., Paetz M., Sawinski J. Chemiluminescent reactions of the systems: $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ – ATP or ADP, AMP, c-AMP – H_2O_2 of biological interest // In Rare Earths Spectroscopy. 1985. P. 443.
3. Elbanowski M., Paetz M., Sawinski J., Ciesla L. Chemiluminescence and fluorescence of the europium ions-adenine nucleotides system and its possible biological significance // J. Photochem. Photobiol. 1988. Vol. 47. P. 463–466.
4. Paetz M., Elbanowski M. Chemiluminescence and mechanism of the reactions in the (Eu (II)-Eu (III))-deoxyribonucleic acid- H_2O_2 system // J. Photochem. Photobiol., A. 1990. Vol. 55. P. 63.
5. Elbanowski M., Paetz M. Chemiluminescence of nicotinamide adenine dinucleotide reduced disodium salt-europium ions-hydrogen peroxide system // J. Photochem. Photobiol., A. 1991. Vol. 62. P. 27–31.
6. Wildes P. D., White E. H. The Dioxetane-sensitized chemiluminescence of lanthanide chelates. A chemical source of “monochromatic” light // J. Am. Chem. Soc. 1971. Vol. 93. P. 6286–6288.
7. Benedict B. L., Ellis A. B. Zeolite supported tetraketoxyl-1,2-dioxetaner new pathways to chemiluminescence // Tetrahedron. 1987. Vol. 43. P. 1625.
8. Trofimov A. V., Vasil'ev R. F., Mielke K., Adam W. Energy transfer-enhanced chemiluminescence of adamantanone (n, π^*) and ester (π, π^*) singlet and triplet excited states in the thermolysis spiroadamantyl dioxetanest of silyloxyaryl-substituted // J. Photochem. Photobiol. 1995. Vol. 62. P. 35–43.
9. Nazarov A. M. Chemiluminescence activated by β -diketonate complexes of Eu^{3+} in the thermolysis of diphenyldiazomethane in the presence of oxygen // High Energy. Chem. 2000. V. 34. P. 301–303.
10. Булгаков Р. Г., Казаков В. П., Паршин Г. С., Дмитриева Е. В. Хемилюминесценция редкоземельных ионов (Dy^{3+} , Tb^{3+}) в концентрированной H_2SO_4 под действием озона // Химия высоких энергий. 1974. Т. 8. №1. С. 85–86.
11. Беляков В. А., Васильев Р. Ф., Федорова Г. Ф. Хемилюминесценция в реакциях жидкофазного окисления органических соединений // Химия высоких энергий. 1978. Т. 12. №3. С. 247.
12. Sharov V. S., Suslova T. B., Deev A. I., Vladimirov Yu. A. Activation of chemiluminescence in lipid peroxidation by the Eu-T complex // Biofizika 1980. Vol.25. P. 923–925.
13. Zhang X. R., G. Baeyens W. R., Van Der Weken G., Calokeinos A. C., Nakashima K. Chemiluminescence determination of captopril based on a rhodamine B sensitized cerium (IV) method // Anal. Chim. Acta. 1995. Vol. 303 P. 121–125.
14. Булгаков Р. Г., Кулешов С. П., Ахмадеев Р. Г. Хемилюминесценция и фотолюминесценция Tb^{III} в каталитической системе $\text{TbCl}_3 \cdot 3\text{Bu}_3\text{PO} \cdot \text{Bu}^i_3\text{Al} \cdot \text{C}_5\text{H}_8$ в толуоле // Изв. АН. Сер. хим. 1994. №9. С. 1682.
15. Булгаков Р. Г., Кулешов С. П., Махмутов А. Р. Ионы лантанида Ln^{3+} – люминесцентный и каталитически активный центр реакции конденсации анилина с масляным альдегидом // Изв. АН. Сер. хим. 2007. №3. С. 429–431.
16. Булгаков Р. Г., Кулешов С. П., Махмутов А. Р., Джемилев У. М. О механизме хемилюминесцентной реакции конденсации анилина с масляным альдегидом, катализируемой $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. №4. С. 558–565.
17. Rubio J. O. Doubly-valent rare-earth ions in halide crystals // J. Phys. Chem. Solids. 1991. Vol. 52. P.101–174.
18. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. The first observation of emission of electronically-excited states of the divalent Eu^{2+*} ion in the new chemiluminescent system $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Bu}^i_2\text{AlH} \cdot \text{O}_2$ and the energy transfer from Eu^{2+*} ion to the trivalent ion, Tb^{3+} // J. Lumin. 2013. Vol. 136. P. 95–99.
19. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. The first example of generation and emission of divalent Sm^{2+*} ion in a liquid-phase chemiluminescence in the system $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{THF} \cdot \text{Bu}^i_2\text{AlH} \cdot \text{O}_2$ // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2015. Vol. 300. P. 1–5.
20. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. The first registration of a green liquid-phase chemiluminescence of the divalent Eu^{2+*} ion in interaction of β -diketonate complexes $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{fod})_3$ and $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with Bu^i_2AlH in THF with the participation of oxygen // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 52132–52140.
21. Гордон А., Форд Р., Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 541.
22. Беляков В. А., Васильев Р. Ф., Молекулярная фотоника, Л.: Наука, 1970, С. 70.
23. Васильев Р. Ф. Хемилюминесценция в растворах. I. Методы идентификации возбужденных состояний // Оптика и спектроскопия. 1965. Т. 18. С. 238–244.
24. Bulgakov R. G., Masyagutova G. A., Mamykin A. V., Ostakhov S. S., Galimov D. I., Khursan S. L. Redox-chemiluminescence of the Eu^{3+*} ion and Xe^* atom generated in the solid-phase interaction of EuSO_4 and XeF_2 , // J. Lumin. 2017. Vol. 192. P. 801–807.
25. Jiang J., Higashiyama N., Machida K.-I., Adachi G.-Y. The luminescent properties of divalent europium complexes of crown ethers and cryptands // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 170. P. 1–29.
26. Galimov D. I., Bulgakov R. G., The first example of fluorescence of the solid individual compounds of Eu^{2+} ion: EuCl_2 , EuI_2 , EuBr_2 , *Luminescence* 2019. Vol. 34. P. 127–129.

Поступила в редакцию 04.09.2019 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.3.8

**ENHANCEMENT AND QUENCHING OF LUMINESCENCE
OF DIVALENT EUROPIUM ION AT INTERACTION OF $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
WITH ALUMINIUM ALKYL IN TETRAHYDROFURAN**

© D. I. Galimov^{1*}, S. M. Yakupova¹, R. G. Bulgakov²

¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 284 27 50.

*Email: galimovdi@mail.ru

Due to its ability to emit bright luminescence in solid matrices, the divalent europium ion Eu^{2+} is widely used in the production of phosphors, displays, light sources, luminescent paints, etc. At the same time, the first report on the chemical generation and emission of Eu^{2+*} in solutions appeared only in 2013 by the example of bright blue chemiluminescence (CL), which is clearly visible by the eye in daylight, and which was found at the interaction of $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystalline hydrate with $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ in THF in the presence of oxygen. Due to the high brightness of CL and its extraordinary sensitivity to even trace amounts of oxygen, it is promising for creating a chemiluminescent method for determination of ultra-low amounts of oxygen in solutions and gases. In this regard, studies on the effect of a number of experimental conditions on the parameters of this CL are relevant. In this work, the authors applied luminescent methods to study the effect of the nature and concentration of aluminum alkyls $\text{R}_2\text{AlR}'$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Bu}$, $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Bu}$) on the kinetic and spectral-brightness CL characteristics, as well as on photoluminescence (PL) in the system $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{R}_2\text{AlR}' - \text{THF} - \text{O}_2$. The spectra and quantum yields of CL and PL in this system were measured. It was found that the reduction of Eu(III) to Eu(II) occurs for all aluminum alkyls. The time of complete dehydration of $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and reduction of europium strongly depends on the nature of aluminum alkyl and varies from 7 to 60 minutes. In the present work, it was shown for the first time that all commercial aluminum alkyls can be successfully used for the effective one-pot synthesis of soluble complexes of divalent europium from the available crystalline hydrate $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. It was found that with an increase in the initial concentration of $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$, the CL intensity and light sum increase in direct proportion to a wide concentration range from 0.01 to 0.56 M. However, with a very large excess of $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ ($> 1.5 \text{ M}$) with respect to Eu(II) , partial quenching of the luminescence of Eu^{2+*} occurs.

Keywords: divalent europium ion, aluminium alkyl, photoluminescence, chemiluminescence, enhancement of luminescence, quenching of luminescence.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Bulgakov R. G., Kuleshov S. P., Khandozhko V. N., Beletskaya I. P., Tolstikov G. A., Kazakov V. P. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.* 1988. No. 8. Pp. 1937.
2. Elbanowski M., Paetz M., Sawinski J. In *Rare Earths Spectroscopy*. 1985. Pp. 443.
3. Elbanowski M., Paetz M., Sawinski J., Ciesla L. J. *Photochem. Photobiol.* 1988. Vol. 47. Pp. 463–466.
4. Paetz M., Elbanowski M. J. *Photochem. Photobiol.*, A. 1990. Vol. 55. Pp. 63.
5. Elbanowski M., Paetz M. J. *Photochem. Photobiol.*, A. 1991. Vol. 62. Pp. 27–31.
6. Wildes P. D., White E. H. J. *Am. Chem. Soc.* 1971. Vol. 93. Pp. 6286–6288.
7. Benedict B. L., Ellis A. B. *Tetrahedron*. 1987. Vol. 43. Pp. 1625.
8. Trofimov A. V., Vasil'ev R. F., Mielke K., Adam W. J. *Photochem. Photobiol.* 1995. Vol. 62. Pp. 35–43.
9. Nazarov A. M. *High Energ. Chem.* 2000. Vol. 34. Pp. 301–303.
10. Bulgakov R. G., Kazakov V. P., Parshin G. S., Dmitrieva E. V. *Khimiya vysokikh energii*. 1974. Vol. 8. No. 1. Pp. 85–86.
11. Belyakov V. A., Vasil'ev R. F., Fedorova G. F. *Khimiya vysokikh energii*. 1978. Vol. 12. No. 3. Pp. 247.
12. Sharov V. S., Suslova T. B., Deev A. I., Vladimirov Yu. A. *Biofizika* 1980. Vol. 25. Pp. 923–925.
13. Zhang X. R., G. Baeyens W. R., Van Der Weken G., Calokerinos A. C., Nakashima K. *Anal. Chim. Acta*. 1995. Vol. 303 Pp. 121–125.
14. Bulgakov R. G., Kuleshov S. P., Akhmadeev R. G. *Izv. AN. Ser. khim.* 1994. No. 9. Pp. 1682.
15. Bulgakov R. G., Kuleshov S. P., Makhmutov A. R. *Izv. AN. Ser. khim.* 2007. No. 3. Pp. 429–431.

16. Bulgakov R. G., Kuleshov S. P., Makhmutov A. R., Dzhemilev U. M. *Kinetika i kataliz*. 2010. Vol. 51. No. 4. Pp. 558–565.
17. Rubio J. O. J. *Phys. Chem. Solids*. 1991. Vol. 52. P.101–174.
18. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. *J. Lumin.* 2013. Vol. 136. Pp. 95–99.
19. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2015. Vol. 300. Pp. 1–5.
20. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. Pp. 52132–52140.
21. Gordon A., Ford R., *Sputnik khimika*. Moscow: Mir, 1976. Pp. 541.
22. Belyakov V. A., Vasil'ev R. F., *Molekulyarnaya fotonika*, Leningrad: Nauka, 1970, Pp. 70.
23. Vasil'ev R. F. *Optika i spektroskopiya*. 1965. Vol. 18. Pp. 238–244.
24. Bulgakov R. G., Masyagutova G. A., Mamykin A. V., Ostakhov S. S., Galimov D. I., Khursan S. L. *J. Lumin.* 2017. Vol. 192. Pp. 801–807.
25. Jiang J., Higashiyama N., Machida K.-I., Adachi G.-Y. *Coord. Chem. Rev.* 1998. Vol. 170. Pp. 1–29.
26. Galimov D. I., Bulgakov R. G., The first example of fluorescence of the solid individual compounds of Eu²⁺ ion: EuCl₂, EuI₂, EuBr₂, *Luminescence* 2019. Vol. 34. Pp. 127–129.

Received 04.09.2019.