

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

**ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ЕВРОПИЯ И
САМАРИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ С
УЧАСТИЕМ АЛЮМИНИЙАЛКИЛОВ И СОЛЬВАТИРОВАННОГО
ЭЛЕКТРОНА**

Направление 04.06.01 – Химические науки
02.00.04 – Физическая химия

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Уфа – 2022

Работа выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель: Шарипов Глюс Лябибович

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Рецензенты:

Хурсан Сергей Леонидович

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией химической физики, заместитель директора по науке Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Борисов Иван Михайлович

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Защита научно-квалификационной работы (диссертации) состоится «14» сентября 2022 года в 10-00 часов на заседании аттестационной комиссии в Уфимском институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, г. Уфа, проспект Октября, 71.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Хемилюминесценция (ХЛ) – это свечение, эмиттеры которого генерируются в результате протекания химической реакции. До середины XX века ХЛ считали редким, экзотическим явлением. Затем, благодаря появлению эффективных фотоэлектронных методов регистрации, ХЛ обнаружили во многих «обычных» реакциях: в 1958 г. в СССР [Васильев Р.Ф., Карпухин О.Н., Шляпинтох В.Я., *ДАН СССР*, 1959, 125, 1, 106], в 1959-1962 гг. и позже – в Канаде, Швеции, США и ФРГ. 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 лазеров и т.д. Исследование закономерностей ХЛ также важно для понимания процессов преобразования энергии в химических реакциях и установления их механизмов.

Традиционно, из-за способности к яркой люминесценции, в качестве эмиттеров ХЛ используют ионы трехвалентных лантанидов. В отличие от них, ХЛ с генерацией возбужденных состояний двухвалентных ионов лантанидов исследована в гораздо меньшей степени. Например, первое сообщение о регистрации жидкофазной ХЛ с излучением света ионами Ln^{2+} появилось лишь в 2013 году на примере европия. Этот факт является удивительным, учитывая широкое применение соединений двухвалентных лантанидов при производстве дисплеев, новых источников света и других люминесцентных материалов. Таким образом, выявление способности ионов Ln^{2+} к генерации излучательных электронно-возбужденных состояний в химических реакциях представляет собой актуальную задачу.

Работа выполнена в соответствии с планами Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН) по теме «Электронно-возбужденные состояния в термически и механоактивируемых гетерогенных реакциях комплексов ионов переходных металлов и фуллеренов» № госрегистрации АААА-А19-119022290005-5, поддержана грантом РФФИ

«Аспиранты» 20-33-90199 «Механизмы окислительно-восстановительной генерации и дезактивации электронно-возбужденных состояний Eu^{2+} и Ce^{3+} – перспективных металлокомплексных катализаторов гидрогенолиза углеводов» (2020-2022 гг.).

Степень разработанности темы. Анализ литературных данных, проведенный в рамках научно-квалификационной работы, показал, что подавляющая часть люминесцентных исследований с участием ионов двухвалентных лантанидов посвящена соединениям Ln^{2+} , допированным в твердые матрицы. Это обусловлено более высокой стабильностью иона Ln^{2+} в твердой фазе и широким практическим применением в качестве допантов при создании люминесцентных материалов. Люминесцентные свойства ионов двухвалентных лантанидов в индивидуальном виде и жидкой фазе исследованы в гораздо меньшей степени. В частности, это касается и хемилюминесценции с участием соединений лантанидов при их окислительно-восстановительных превращениях.

Целью работы является разработка новых подходов к химической генерации возбужденных состояний ионов двухвалентных лантанидов в окислительно-восстановительных реакциях с участием реагентов, обеспечивающих высокую экзотермичность этих реакций: алюминийалкилов и сольватированного электрона.

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

1. Установление основных закономерностей хемилюминесценции в химических реакциях, протекающих без или с восстановлением Ln^{3+} до Ln^{2+} , выявление элементарных стадий, приводящих к возникновению хемилюминесцентного свечения;

2. Идентификация эмиттеров свечения и установление механизма генерации $^* \text{Ln}^{2+}$;

3. Выявление количественных характеристик ХЛ, в том числе квантовых выходов ХЛ;

4. Изучение влияния экспериментальных условий (концентрация и природа реагирующих веществ, природа растворителя, температура и т.д.) на закономерности ХЛ;

5. Установление оптимальных по спектрально-яркостным характеристикам хемиллюминесцентных систем и определение возможности их применения.

Научная новизна. Обнаружены три новые хемиллюминесцентные реакции, обусловленные генерацией возбуждённых ионов $*Eu^{2+}$ и $*Sm^{2+}$ с последующей излучательной дезактивацией.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработан новый подход к химической генерации возбуждённых ионов двухвалентных европия и самария, и изучены некоторые закономерности процесса сонохимического восстановления Ln^{3+} до Ln^{2+} . Учитывая, что возбуждённые ионы европия и самария обладают высокими восстанавливающими свойствами ($E_{ок} \leq -2.9$ В), способность Ln^{2+} к соногенерируемому свечению предопределяет возможность использования этого явления в многочисленных реакциях органического синтеза и катализе.

Зарегистрирована и изучена яркая ХЛ, возникающая при автоокислении диизобутилалюминий гидрида примесным кислородом в присутствии дигалогенидов европия. Обнаруженная ХЛ является самой яркой и продолжительной среди всех известных хемиллюминесцентных реакций с участием ионов лантанидов. Благодаря высокой чувствительности к кислороду, она перспективна для создания нового хемиллюминесцентного метода определения молекулярного кислорода в инертных газах с пределом обнаружения равным 0,18 ppm.

Методология и методы исследования. Основным методом исследования в работе является хемиллюминесценция. 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 функционала плотности РВЕ/3ζ, реализованной в программе Priroda 11.

Положения, выносимые на защиту:

- Обнаружены три новые хемилюминесцентные реакции, обусловленные генерацией возбуждённых ионов двухвалентного европия и самария и излучением ими света;
- Эмиттеры ХЛ – $^*Eu^{2+}$ и $^*Sm^{2+}$ – образуются в ходе двух процессов: в элементарном акте сонохимического восстановления ионов Eu^{3+} и Sm^{3+} сольватированным в этиленгликоле электроном, и в результате безызлучательного переноса энергии возбуждения от первично-возбужденного продукта реакции окисления алкилгидрида iBu_2AlH кислородом на ион Eu^{2+} ;
- Для хемилюминесцентной реакции окисления iBu_2AlH кислородом в присутствии EuL_2 ($L = Cl, Br, I$) выявлено влияние различных экспериментальных условий на кинетические и спектрально-яркостные характеристики обнаруженной ХЛ; определены квантовые выходы ХЛ;
- Обнаружен батохромный сдвиг люминесценции иона Eu^{2+} в составе твердых дигалогенидов европия EuL_2 ($L = Cl, Br, I$), обусловленный нефелоксетическим эффектом;
- Предложен новый хемилюминесцентный метод количественного определения молекулярного кислорода в инертных газах с нижним пределом обнаружения, равным 0,18 ppm.

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 журналах.

Апробация работы. Результаты работы доложены или представлены на Всероссийской конференции «Российский день редких земель» (Новосибирск, 2020; Казань, 2022), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов»

(Москва, 2020; Москва, 2021), XXXIII Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2021), XVI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2019), Всероссийской молодёжной научной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2020) и других научных конференциях.

Публикации. По результатам выполнения научно-квалификационной работы (НКР) опубликовано 6 статей в зарубежных и отечественных журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 18 докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Объём и структура НКР. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (103 наименований). Объём НКР составляет 88 страниц, включая 47 рисунков, 7 таблиц, 5 схем.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В литературном обзоре рассмотрены и систематизированы спектрально-люминесцентные свойства соединений Eu^{2+} и Sm^{2+} в жидкой фазе. Особое внимание уделено известным примерам химической генерации электронно-возбуждённых состояний ионов лантанидов и других металлов переменной валентности в элементарном акте их восстановления. В обзоре также приведены общие представления о люминесцентных методах определения молекулярного кислорода в газах и растворах.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В главе приведены методики очистки исходных соединений, газов, растворителей; проведения экспериментов и люминесцентных измерений с описанием экспериментального оборудования.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Влияние природы аниона на *df*-люминесценцию соединений EuL_2 ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в растворе и твердом виде

Анализ литературных данных, проведенный в рамках научно-квалификационной работы, показал, что подавляющая часть люминесцентных исследований с участием ионов двухвалентных лантанидов посвящена соединениям Ln^{2+} , допированным в твердые матрицы. Это обусловлено более высокой стабильностью иона Ln^{2+} в твердой фазе и широким практическим применением в качестве допантов при создании люминесцентных материалов. Люминесценция ионов двухвалентных лантанидов в индивидуальном виде и в растворе исследована в гораздо меньшей степени. В этой связи, выявление способности Ln^{2+} к генерации излучательных электронно-возбужденных состояний представляет собой актуальную задачу. Для решения поставленной задачи была изучена фотолюминесценция (ФЛ) ионов двухвалентного европия в составе его базовых соединений – дигалогенидов европия EuL_2 ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в растворе и твёрдом виде.

Спектры ФЛ кристаллических образцов EuL_2 состоят из одиночной широкой полосы в синей области спектра (рисунок 1), обусловленной разрешенным излучательным *df*-переходом в ионе Eu^{2+} . Причем, положение максимумов в спектрах ФЛ сильно зависит от природы аниона. Для дихлорида европия наблюдается наиболее коротковолновое излучение с максимумом при 409 нм (3,18 эВ, 25650 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 в спектрах возбуждения ФЛ в соответствии со следующим рядом: 375 (Cl^-) > 380 (Br^-) > 395 нм (I^-).

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

ионный характер связи Eu–L уменьшается в ряду Eu–Cl (62 %) > Eu–Br (52 %) > Eu–I (42 %), т.е. ковалентный характер связи увеличивается.

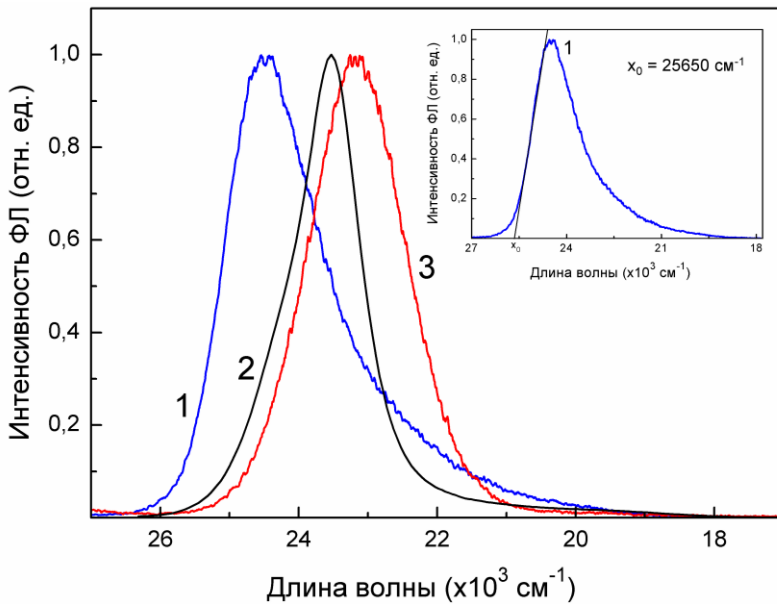


Рисунок 1 – Спектры ФЛ твердых образцов EuL_2 , где $L = \text{Cl}$ (1), Br (2), I (3). $\lambda_{\text{возб}} = 350 \text{ нм}$. На вставке – пример оценки энергии излучательного $4f^65d^1$ -уровня иона Eu^{2+} по точке пересечения касательной линии с осью абсцисс.

Хорошо известно, что важной характеристикой реакционной способности химических соединений является их способность к поляризации под воздействием внешнего электрического поля. Поэтому для объяснения обнаруженного эффекта были рассчитаны величины поляризуемости (α) анионов Cl^- , Br^- и I^- методом функционала плотности PBE/3 ζ (программа Priroda 11). Путем сопоставления измеренных и рассчитанных величин найдена прямая корреляция положения максимумов в спектрах ФЛ, то есть энергии излучательного $4f^65d^1$ -уровня иона Eu^{2+} , и поляризуемости анионов L^- : $\text{I}^- (4,57 \text{ \AA}^3) > \text{Br}^- (3,12 \text{ \AA}^3) > \text{Cl}^- (1,79 \text{ \AA}^3)$, а также известных длин связи Eu–L: $\text{Eu–I} (3,337 \text{ \AA}) > \text{Eu–Br} (3,163 \text{ \AA}) > \text{Eu–Cl} (3,095 \text{ \AA})$.

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 представляют собой широкие полосы с максимумами при 417 (3,19 эВ) и 482 нм (2,80 эВ). Фотолюминесценцию EuI_2 в растворе ТГФ нам зарегистрировать не удалось, что обусловлено эффектом внутреннего фильтра.

На основании полученных корреляционных зависимостей установлено, что батохромный сдвиг максимумов в спектрах ФЛ и возбуждения ФЛ обусловлен нефелоксетическим эффектом, а именно увеличением степени ковалентности связи Eu–L, приводящей к уменьшению (в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$) энергетической

щели между валентной зоной, образованной 3p-уровнями анионов L^- , и зоной проводимости, образованной 5d-уровнями Eu^{2+} . 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.

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

С целью разработки новых подходов к химической генерации возбужденных ионов двухвалентных лантанидов были изучены закономерности процесса восстановления ионов европия, самария, иттербия и тулия при сонолизе их растворов. Предпосылкой для положительного результата явилась работа [Sharipov G.L. et al., *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 70, 105313], в которой впервые показана возможность генерации сонохемилюминесценции (СХЛ), возникающей при сонолизе растворов соединений церия в воде и этиленгликоле. Эмиттер СХЛ – электронно-возбужденный ион трехвалентного церия – образуется в результате восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} сольватированным электроном e_s .

Изучение соногенерируемого свечения проводили при воздействии на растворы $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln = Eu, Sm, Yb, Tm$) в воде и этиленгликоле ультразвука с частотой ~ 26 кГц. На этой частоте в резонаторе возникала стоячая волна с пучностью в его центре, где левитирует пульсирующий светящийся пузырек. При акустическом давлении $p_a = 1.2$ бар он неподвижен (рисунок 2, 1) и наблюдается однопузырьковая сонолюминесценция (ОПСЛ). При $p_a = 1.32$ бар пузырек движется возле центра стабилизации (рисунок 2, 2). В этом случае наблюдается ОПСЛ в режиме движения (ОПСЛ-РД).

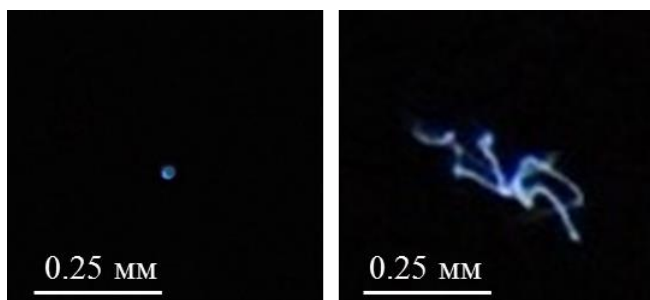


Рисунок 2 – Фотографии неподвижного (1) и движущегося (2) пузырька.

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 ($[\text{Ln}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$) 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 3) и при 750 нм в случае самария (рисунок 4).

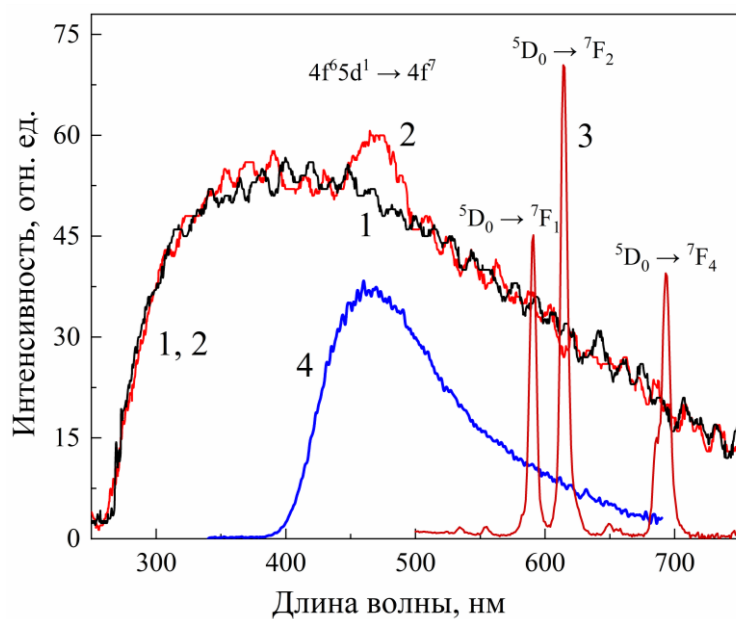


Рисунок 3 – Спектры: ОПСЛ-РД этиленгликоля (1) и $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле (2) при $p_a = 1.36$ бар, 3 – спектр ФЛ $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле ($\lambda_{\text{возб}} = 393$ нм), 4 – спектр ХЛ в системе EuCl_2 - ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ -ТГФ- O_2 . $[\text{Eu}] = 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$ (2, 3), 10^{-2} моль \cdot л $^{-1}$ (4).

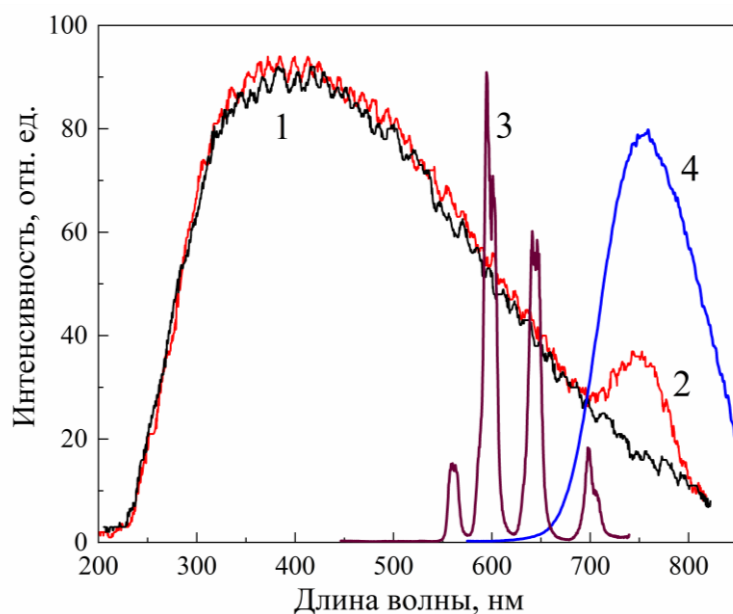


Рисунок 4 – Спектры ОПСЛ-РД этиленгликоля (1) и $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле (2); спектры ФЛ $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3) в этиленгликоле и $\text{SmCl}_2 \cdot (\text{THF})_2$ (4) в ТГФ. $[\text{Sm}] = 10^{-3}$ (2, 3), 10^{-2} моль \cdot л $^{-1}$ (4). $\lambda_{\text{возб}}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

В случае иттербия и тулия изменения в спектрах ОПСЛ и ОПСЛ-РД не обнаружены. На основании близости положений максимумов в спектрах СХЛ, ХЛ при окислении алюминийорганических соединений (АОС) кислородом в присутствии EuCl_2 , SmCl_2 и ФЛ $\text{EuCl}_2 \cdot (\text{THF})_2$, $\text{SmCl}_2 \cdot (\text{THF})_2$ сделан вывод, что

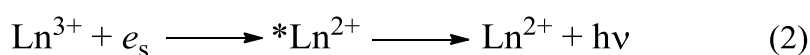
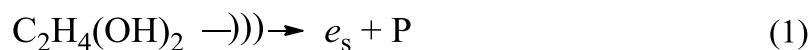
эмиттерами обнаруженной СХЛ являются возбужденные ионы двухвалентного европия и самария, соответственно. Данный факт свидетельствует о том, что в ходе сонолиза растворов $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле движущимся пузырьком имеют место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

Для интерпретации механизма генерации $^*\text{Eu}^{2+}$ 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 ($0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) полностью тушит обнаруженную СХЛ Eu^{2+} и Sm^{2+} , хотя при такой концентрации добавка кислоты не влияет на квантовый выход их ФЛ. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что $^*\text{Eu}^{2+}$ и $^*\text{Sm}^{2+}$ образуются в результате сонохемилюминесцентной реакции восстановления $\text{Ln}^{3+} + e_s \rightarrow ^*\text{Ln}^{2+}$.

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} ($E^0 = -2,9 \text{ В}$), 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). Полученные с учетом влияния среды (0.2 эВ) значения ΔG (+1,95, +1,55, +2,75 и +0,83 эВ для иттербия, самария, европия и тулия соответственно) позволяют спрогнозировать генерацию ХЛ в реакции 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 при восстановлении Ln^{3+} сольватированным электроном не наблюдается.

На основании известных литературных данных и полученных результатов предложена вероятная схема генерации СХЛ (1). На первой стадии (1) процесса однопузырькового сонолиза этиленгликоля, наряду с другими первичными продуктами, образуется сольватированный электрон. Последний за счет высокого потенциала восстановления ($E_{\text{ок}} = -2,9 \text{ В}$) восстанавливает ионы Eu^{3+} и Sm^{3+} до Eu^{2+} и Sm^{2+} , некоторая часть которых образуется в электронно-возбужденном состоянии (2). В присутствии источника протонов, который является

эффективным акцептором сольватированного электрона, идет конкурирующая реакция (3). При этом образующийся в ходе сонолиза атом водорода также способен восстанавливать ионы Eu^{3+} и Sm^{3+} по реакции (4). Однако, несмотря на термодинамическую вероятность протекания реакции восстановления ($\Delta G = -0,95$ эВ), энергетический запас для генерации $^*\text{Eu}^{2+}$ и $^*\text{Sm}^{2+}$ по реакции 4 (а также по другим возможным реакциям с восстановительными частицами) не достаточен. Поэтому добавка серной кислоты в исследуемые системы приводит к тушению СХЛ.



$\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$; 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 1 – Предполагаемый механизм генерации $^*\text{Ln}^{2+}$ при восстановлении Ln^{3+} сольватированным электроном.

Таким образом, обнаружена и изучена новая сонохемилюминесценция, возникающая при ультразвуковом облучении растворов $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле в режиме движения одиночного пузырька. Эмиттеры СХЛ – $^*\text{Eu}^{2+}$ и $^*\text{Sm}^{2+}$ – генерируются в элементарном акте одноэлектронного восстановления ионов Eu^{3+} и Sm^{3+} сольватированным электроном. Можно предположить, что обнаруженное свойство – генерация и излучение иона лантанида $^*\text{Ln}^{n+}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Sm}$; $n = 2, 3$) при восстановлении $\text{Ln}^{(n+1)+}$ сольватированным электроном при условии энергетической достаточности реакции восстановления, является общим для ионов лантанидов и, возможно, для других переходных металлов.

3.3. 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 [Bulgakov R.G. et al.

J. Lumin., 2013, 136, 95] при окислении алюминийорганических соединений кислородом (АОС) в тетрагидрофуране (ТГФ) в присутствии трихлорида европия $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эмиттер голубой ХЛ – ${}^3\text{Eu}^{2+}$ – образуется в системе *in situ*, в результате одновременно протекающих процессов 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+} . Эти процессы требуют определенного времени (более 5-7 мин), что не позволяет быстро достичь максимальной концентрации ионов двухвалентного европия в реакционном растворе и соответственно приводят к уменьшению яркости ХЛ.

С целью разработки новых ярких хемилюминесцентных композиций изучены закономерности генерации ХЛ в системе $\text{EuL}_2\text{-АОС-ТГФ-O}_2$ ($\text{L} = \text{Cl, Br, I}$; $\text{АОС} = \text{Me}_3\text{Al, Et}_3\text{Al, } {}^i\text{Bu}_3\text{Al, } {}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$), где в качестве исходных соединений европия взяты дигалогениды EuL_2 , содержащие «готовый» ион двухвалентного европия. В результате установлено, что продолжительность, яркость и цвет ХЛ в системе $\text{EuL}_2\text{-АОС-ТГФ-O}_2$ существенно зависят от природы аниона L^- , связанного с ионом Eu^{2+} , и АОС. При окислении диалкилгидрида ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ молекулярным кислородом в ТГФ в присутствии EuI_2 наблюдается ярко-зеленая ХЛ (далее ХЛ-I) с максимумом в спектре ХЛ при 530 нм. В присутствии EuCl_2 и EuBr_2 возникает ярко-голубая ХЛ с $\lambda_{\text{max}} = 468$ (ХЛ-Cl) и 470 нм (ХЛ-Br) соответственно (рисунок 5). 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 синеголубая 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.

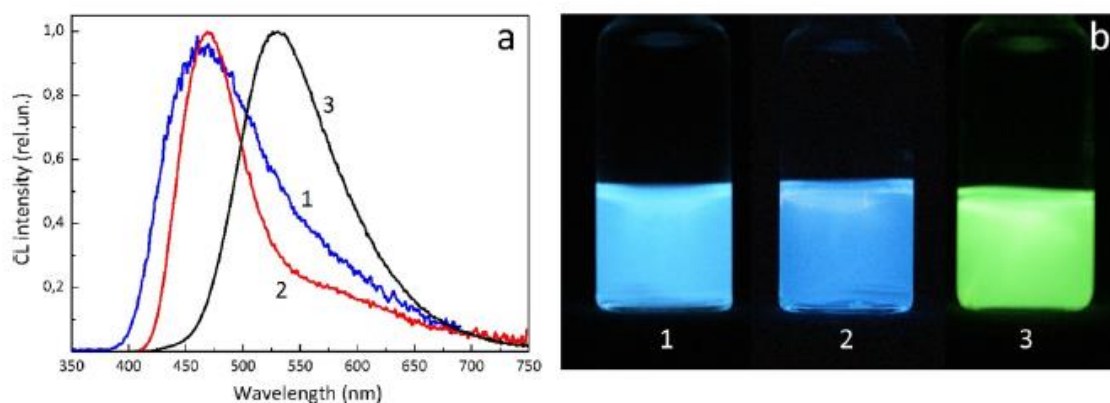


Рисунок 5 – Спектры ХЛ (а) и фотографии (б) ХЛ-Cl (1), ХЛ-Br (2) и ХЛ-I (3), возникающие после добавления ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ (0,2 мл, 0,8 ммоль) к растворам EuL_2 (0,02 ммоль) в ТГФ (2 мл), насыщенных воздухом.

Эмиттером синей и зеленой ХЛ в исследуемых системах EuL_2 - ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ -ТГФ- 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, форма измеренных спектров ХЛ (рисунок 5) представляют собой широкие бесструктурные максимумы, характерные для люминесценции иона Eu^{2+} . Во-вторых, измеренные времена жизни возбужденного состояния Eu^{2+} в реакционных растворах находятся в наносекундном диапазоне ($\tau = 185,7\text{--}249,3$ нс), характерном для ${}^*\text{Eu}^{2+}$.

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

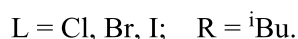
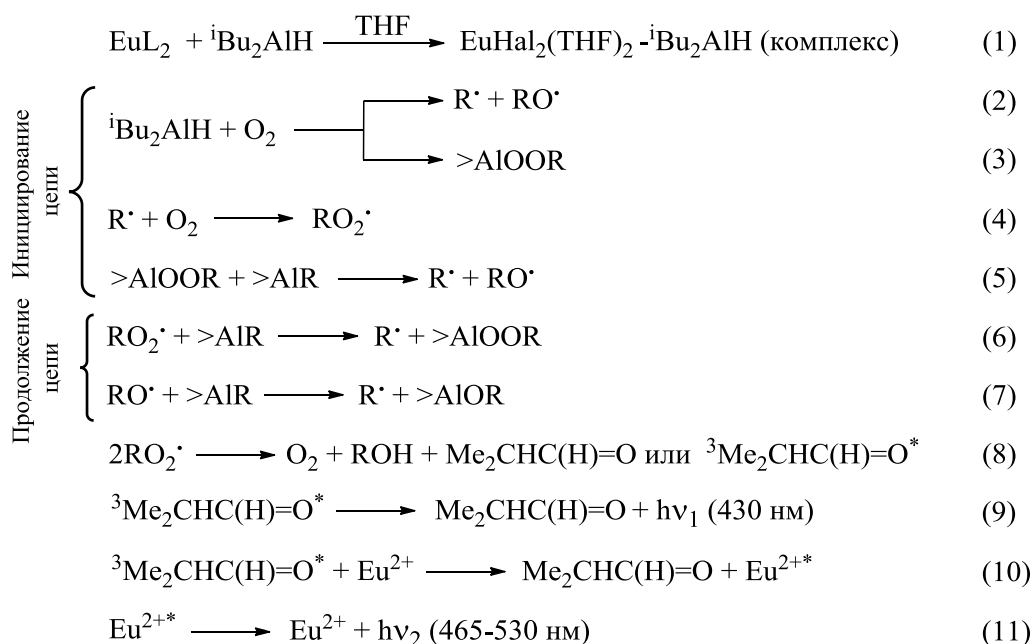


Схема 2 – Предполагаемый механизм генерации электронно-возбужденных состояний ионов европия ${}^*\text{Eu}^{2+}$ при окислении ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом в присутствии EuL_2 (L = Cl, Br, I).

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

Кинетика ХЛ в системах $\text{EuL}_2\text{-}{}^i\text{Bu}_2\text{AlH-TГФ-O}_2$ ($L = \text{Cl, Br, I}$) также сильно зависит от природы аниона при катионе европия (рисунок 9). Время достижения максимальной интенсивности ХЛ для всех трех галогенид-анионов примерно одинакова и составляет 2-3 с.

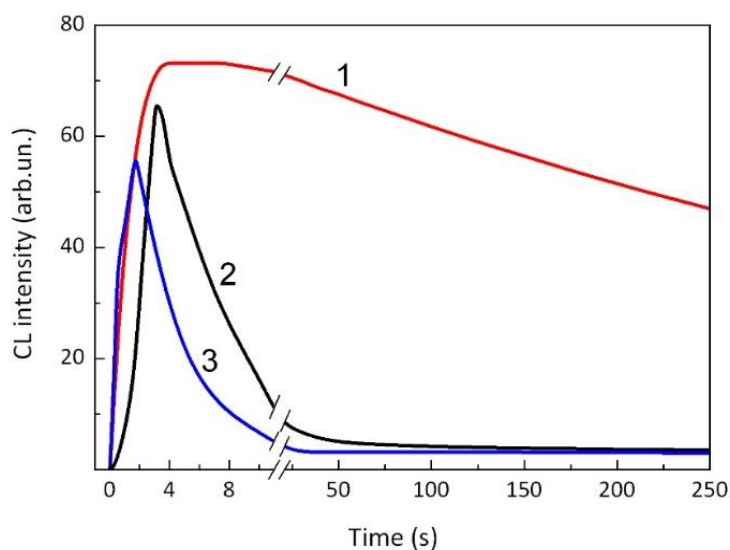


Рисунок 9 – Кинетика ХЛ в системе $\text{EuL}_2\text{-}{}^i\text{Bu}_2\text{AlH-TГФ-O}_2$, где $L = \text{I}$ (1), Cl (2), Br (3). $T = 298 \text{ K}$.

Хемилюминесцентные системы с загрузкой дихлорида и дибромида европия характеризуются быстроспадающими кинетическими кривыми (время высвечивания около 20 минут). Спады кинетических кривых при их линеаризации в координатах обратной интенсивности ХЛ от времени соответствуют уравнению реакции второго порядка, что указывает на классический механизм окисления алюминийорганических соединений в присутствии этих соединений. Для ХЛ с загрузкой диодида европия наблюдается гораздо более продолжительное свечение (при ограниченном доступе кислорода 2-3 суток). В случае EuI_2 спад кинетической кривой при её линеаризации описывается уравнением реакции нулевого порядка.

Квантовые выходы ХЛ ($\phi_{\text{ХЛ}}$), определенные с помощью стандарта – реакции окисления люминола пероксидом водорода в присутствии гемина, также зависят от природы галогенид-аниона согласно следующему ряду: $0,48\% (\text{ХЛ-I}) > 0,027\%$

(ХЛ-Cl) > 0,015% (ХЛ-Br). Полученное значение квантового выхода для системы ХЛ-I (0,48%) сравнимо с квантовым выходом (1,28%) «люминольной» ХЛ, но гораздо ниже $\Phi_{\text{хл}}$ для рекордно яркой пероксооксолатной ХЛ (1-23%). В любом случае обнаруженная ХЛ является самой яркой и продолжительной среди известных хемилюминесцентных реакций, эмиттерами которых являются ионы лантанидов.

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

Как оказалось, обнаруженные яркие хемилюминесцентные системы $\text{EuL}_2\text{-}^i\text{Bu}_2\text{AlH-TГФ-O}_2$ также сильно зависят 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 10).

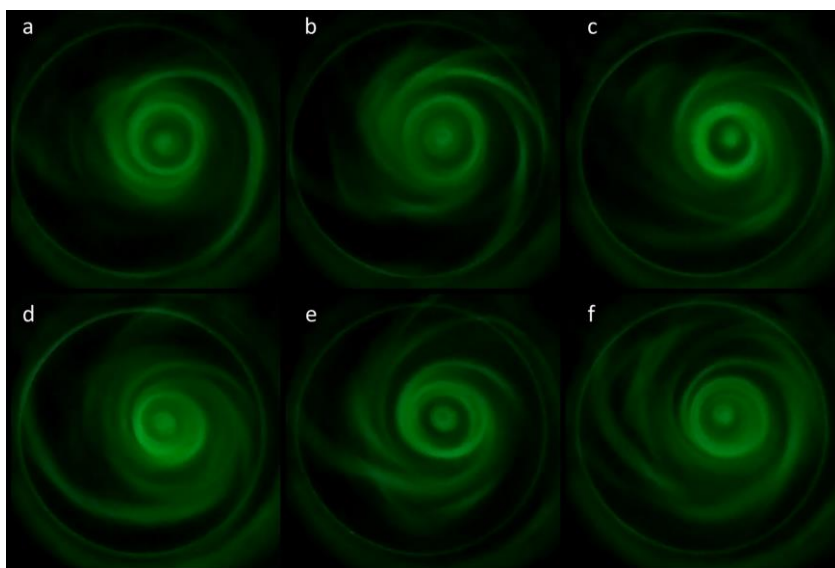


Рисунок 10 – Фотографии ХЛ-I, возникающей при добавлении 0,8 ммоль $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ к раствору EuI_2 (0,02 ммоль) в ТГФ (2 мл).

Такая высокая чувствительность исследуемых систем даже к следовым количествам кислорода предопределяет возможность использования этой ХЛ для создания количественного метода определения сверхмалых количеств 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 низких концентраций молекулярного кислорода, было изучено влияние на параметры ХЛ

ряда экспериментальных условий с применением оригинальной установки (рисунок 11).

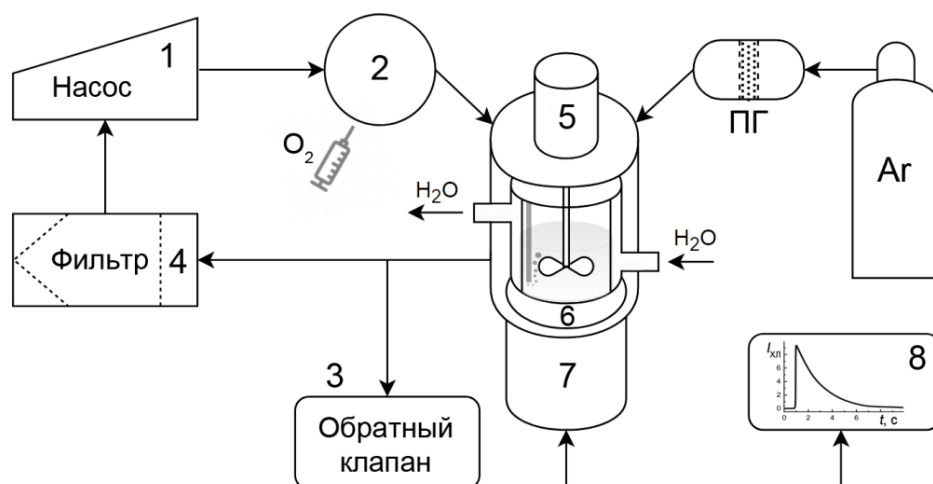


Рисунок 11 – Блок-схема экспериментальной установки для количественного определения концентрации кислорода методом ХЛ. 1 – циркуляционный насос, 2 – устройство для ввода газообразной пробы, 3 – обратный клапан мембранного типа, 4 – фильтр для очистки от органических газов и паров, 5 – механическая мешалка, 6 – фотодиод Hamamatsu H10720-110 в составе счетчика фотонов PCU-100 (7), 8 – персональный компьютер.

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

Изучение зависимости интенсивности ХЛ от концентрации кислорода проведено с использованием искусственных смесей аргон-кислород с содержанием кислорода от 0,18 до 179,00 ppm при комнатной температуре (293 К)

и атмосферном давлении (101,3 кПа). Введение аналита в систему приводит к скачкообразному возникновению ХЛ, которая затем затухает. Независимо от скорости перемешивания раствора и формы кинетической кривой ХЛ, интегральная площадь под кривой прямо пропорциональна количеству введенного кислорода. На основании этих кинетических экспериментов построены зависимости интенсивности и светосуммы ХЛ от концентрации кислорода (рисунок 12), которые могут служить калибровочными кривыми для определения концентрации кислорода в инертных газах. Установлено, что применение всех трех модельных систем позволяет определять концентрацию кислорода в интервале от 0,18 ppm до 44,68 ppm. Введение в системы кислорода в количестве выше этого значения приводит к отклонению от линейной зависимости.

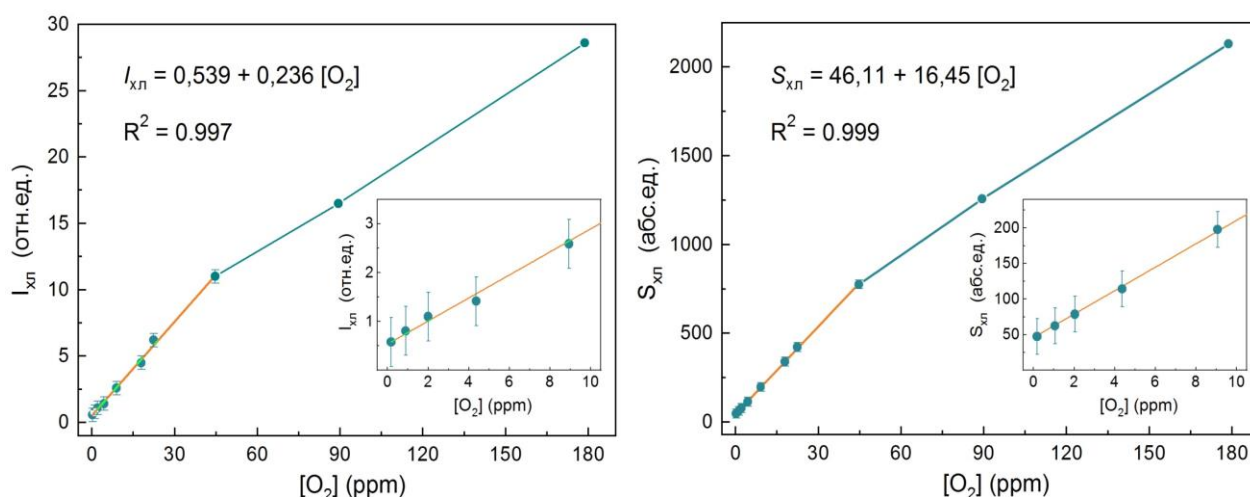


Рисунок 14 – Зависимость интенсивности и светосуммы ХЛ в системе $[EuBr_2 - {}^iBu_2AlH - TGF - O_2]$ от концентрации кислорода. $[EuBr_2] = 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, $[{}^iBu_2AlH]_0 = 0,4$ моль·л $^{-1}$, $V = 1,8$ мл, $T = 298$ К.

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

ВЫВОДЫ

1. Обнаружены три новые хемилюминесцентные реакции, обусловленные генерацией возбуждённых ионов двухвалентного европия и самария и излучением ими света;
2. Эмиттеры ХЛ – $*Eu^{2+}$ и $*Sm^{2+}$ – образуются в ходе двух процессов:
 - в элементарном акте сонохимического восстановления ионов трехвалентного европия Eu^{3+} и самария Sm^{3+} сольватированным в этиленгликоле электроном;
 - в результате безызлучательного переноса энергии возбуждения от первично-возбужденного продукта реакции окисления диизобутилалюминий гидроксида iBu_2AlH кислородом на ион Eu^{2+} .
3. Для хемилюминесцентной реакции окисления диизобутилалюминий гидроксида iBu_2AlH кислородом в присутствии дигалогенидов европия EuL_2 ($L = Cl, Br, I$) выявлено влияние различных экспериментальных условий (концентрация и природа реагирующих веществ, природа растворителя, температура и т.д.) на кинетические и спектрально-яркостные характеристики обнаруженной ХЛ; определены квантовые выходы ХЛ.
4. Обнаружен батохромный сдвиг люминесценции иона Eu^{2+} в составе твердых дигалогенидов европия EuL_2 ($L = Cl, Br, I$), обусловленный нефелоксетическим эффектом.
5. Предложен новый хемилюминесцентный метод количественного определения молекулярного кислорода в инертных газах с нижним пределом обнаружения, равным 0,18 ppm.

ОСНОВНОЙ СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Sharipov, G. L. Generation of excited Sm^{2+} ion and luminescence during sonochemical reduction of Sm^{3+} by solvated electron / G. L. Sharipov, B. M. Gareev, **K. S. Vasilyuk**, D. I. Galimov, A. M. Abdrakhmanov // Journal of Luminescence. – 2022. – V. 246. – 118859.

2. Galimov, D. I. Bright two-color halogen-dependent chemiluminescence of Eu^{2+*} ions at the oxidation of organoaluminium compounds by oxygen in the presence of europium dihalides / D. I. Galimov, S. M. Yakupova, **K. S. Vasilyuk**, R. G. Bulgakov // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2020. – V. 397. –112587.
3. Galimov, D. I. Effect of coordination environment of Eu^{2+} ion on the 5d-4f luminescence of molecular compounds $\text{EuL}_2(\text{THF})_x$ ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{Ac}, \text{fod}, \text{tmhd},$ 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.
4. Гареев, Б. М. Хемилюминесценция ионов лантанидов $\text{Ln}^{(n-1)+}$ при восстановлении Ln^{n+} сольватированным электроном / Б. М. Гареев, **К. С. Василюк**, Д. И. Галимов, Г. Л. Шарипов, У. М. Джемилев // Доклады Академии наук. – 2020. – Т. 494. – С. 61 - 65.
5. Galimov, D. I. A novel gas assay for ultra-small amounts of molecular oxygen based on the chemiluminescence of divalent europium / D. I. Galimov, S. M. Yakupova, **K. S. Vasilyuk**, R. G. Bulgakov // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2021. Vol. 418. 113430.
6. **Василюк, К. С.** Новый количественный метод определения кислорода в газовой фазе на основе хемилюминесцентной композиции $[\text{EuBr}_2\text{-}^i\text{Bu}_2\text{AlH-TTF}]$ / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова, Д. Р. Газеева, Д. И. Галимов, Р. Г. Булгаков // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26. – № 3. – С. 670-672.
7. Якупова, С. М. Новый подход к измерению следовых количеств кислорода в инертных газах и растворах с применением метода хемилюминесценции / С. М. Якупова, Д. Р. Газеева, **К. С. Василюк** // XII Международная научно-практическая конференция молодых специалистов «Актуальные проблемы науки и техники – 2019». – г. Уфа. – 2019. – С. 194-196.
8. Бурангулова, Н. Ф. Влияние координационного окружения на люминесценцию двухвалентного европия / Н. Ф. Бурангулова, С. М. Якупова, **К. С. Василюк**, Д. И. Галимов // XVI Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». – г. Туапсе. – 2019. – С. 256-257.

9. Гайсина, А. Р. Эффекты усиления и тушения df -люминесценции иона Eu^{2+} при взаимодействии $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с алюминийалкилами в среде тетрагидрофурана / А. Р. Гайсина, С. М. Якупова, **К. С. Василюк**, Д. И. Галимов // VI Всероссийская конференция с международным участием «VI Российский день редких земель». – г. Новосибирск. – 2020. – С. 50.
10. Галимов, Д. И. Электронно-возбужденные состояния лантанидов в термически активированных реакциях: Варьирование координационного окружения – эффективный способ регулирования спектральных характеристик df -люминесценции двухвалентного иона Eu^{2+} / Д. И. Галимов, С. М. Якупова, **К. С. Василюк**, Д. Ш. Сабиров // VI Всероссийская конференция с международным участием «VI Российский день редких земель». – г. Новосибирск. – 2020. – С. 38.
11. **Василюк, К. С.** Новая яркая хемилюминесценция в системе $\text{EuHal}_2\text{-}^i\text{Bu}_2\text{AlH-O}_2\text{-ТГФ}$ и перспективы её применения / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова, Д. Р. Газеева, Д. И. Галимов // XIX Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». – г. Санкт-Петербург. – 2020. – С. 187-190.
12. **Василюк, К. С.** Влияние природы аниона на $5d$ -люминесценцию иона Eu^{2+} в кристаллических дигалогенидах европия EuHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова, Д. Р. Газеева // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». Второе издание: переработанное и дополненное [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2020. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
13. **Василюк, К. С.** Химическая генерация возбужденных ионов церия $^* \text{Ce}^{3+}$ в элементарном акте восстановления Ce^{4+} сольватированным электроном / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2021. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
14. **Василюк, К. С.** Нефелоксетический эффект в кристаллических дигалогенидах европия EuL_2 ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова, Д. Р. Газеева // XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера «Химия и химическая

технология в XXI веке», посвященная 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. – г. Томск. – 2021. – Т. 1. – С. 277-278.

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

16. **Василюк, К. С.** Новый количественный метод определения кислорода в газовой фазе на основе хемилюминесцентной композиции [EuBr₂-¹Bu₂AlH-THF] / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова, Д. Р. Газеева, Д. И. Галимов, Р. Г. Булгаков // II Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых», посвященная 70-летию Уфимского Института химии УФИЦ РАН и 70-летию Уфимского федерального исследовательского центра РАН. – г. Уфа. – 2021. – С. 98-100.

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

18. **Василюк, К. С.** Химическая генерация возбужденных 5d¹-состояний ионов лантанидов в окислительно-восстановительных реакциях. / **К. С. Василюк**, Б. М. Гареев, С. М. Якупова, Д. Р. Газеева, Д. И. Галимов, А. М. Абрахманов, Г. Л. Шарипов // XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика». – г. Туапсе. – 2021. – С. 60.

19. **Василюк, К. С.** Генерация и люминесценция возбуждённых ионов лантанидов *Ln⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ при сонохимическом восстановлении Lnⁿ⁺ сольватированным электроном / **К. С. Василюк**, Д. И. Галимов, С. М. Якупова, Б. М. Гареев, А. М. Абдрахманов, Г. Л. Шарипов // Всероссийская конференция «VII Российский день редких земель». – г. Казань. –2022. – С. 47.

20. Галимов, Д. И. Влияние поляризации галоид-анионов, координированных с трехвалентным ионом церия, на фотолюминесценцию его соединений в растворе и твердом виде / Д. И. Галимов, Д. Р. Газеева, С. М. Якупова, **К. С. Василюк**, Р. Г. Булгаков // Всероссийская конференция «VII Российский день редких земель». – г. Казань. –2022. – С. 104.
21. Yakupova, S. M. Activation of the Sm (III) \rightarrow Sm (II) reduction process under the combined action of a chemical reductant and UV irradiation / S. M. Yakupova, **K. S. Vasilyuk**, D. I. Galimov, R. G. Bulgakov // Всероссийская конференция «VII Российский день редких земель». – г. Казань. –2022. – С. 137.
22. **Василюк, К. С.** Эффективный способ активации процесса восстановления Sm(III) \rightarrow Sm(II) при совместном действии химического восстановителя и УФ-облучения / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова // XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке». – г. Томск. – 2022. – Т. 1. – С. 46-48.
23. **Василюк, К. С.** Новая сонохемилюминесценция при восстановлении ионов европия(III) сольватированным электроном / **К. С. Василюк**, Б. М. Гареев, С. М. Якупова // XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке». – г. Томск. – 2022. – Т. 1. – С. 325-326.
24. **Василюк, К. С.** Влияние концентрации кислорода на яркостные характеристики хемилюминесцентной композиции $[\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-}^i\text{Bu}_2\text{AlH-TTF-O}_2]$ / **К. С. Василюк**, С. М. Якупова, Д. И. Галимов // XXXII Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 110-летию со дня рождения проф. А. А. Тагер. – г. Екатеринбург. – 2022 г. – С. 73.