

Д. И. Галимов (к.ф.-м.н., с.н.с.)¹, К. С. Василюк (м.н.с.)¹,
С. М. Якупова (к.х.н., м.н.с.)¹, Р. Г. Булгаков (д.х.н., в.н.с.)²

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО КОМПЛЕКСА ДВУХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ С КОРИЧНОЙ КИСЛОТОЙ $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ ($\text{L} = \text{ЛИГАНД-АНИОН } \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO}^-$)

¹ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория химии высоких энергий и катализа
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: galimovdi@mail.ru

² Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН
450075, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: profbulgakov@yandex.ru

D. I. Galimov¹, K. S. Vasilyuk¹, S. M. Yakupova¹, R. G. Bulgakov²

SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF A NEW DIVALENT EUROPIUM COMPLEX $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ ($\text{L} = \text{LIGAND ANION } \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO}^-$)

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Ufa Federal Research Center of the RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: galimovdi@mail.ru

² Institute of Molecule and Crystal Physics of the Ufa Federal Research Center of the RAS
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: profbulgakov@yandex.ru

Впервые получен новый люминесцирующий комплекс двухвалентного европия $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ ($\text{L} = \text{лиганд-анион коричной кислоты } \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO}^-$) при взаимодействии кристаллогидрата циннамата европия(III) $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с диизобутилалюминий-гидридом ($(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$, ДИБАГ) в тетрагидрофуране (ТГФ) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Комплекс $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ выделен в твердом виде и охарактеризован с применением комплексо- метрического титрования (Eu^{2+}) и элементного анализа (С, Н, О). Выход комплекса $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ составил 68%. Измерен квантовый выход фотолюминесценции (ФЛ) комплекса ($\phi_{\text{ФЛ}} = 0.05$), спектры ФЛ и возбуждения ФЛ, а также время жизни ($\tau = 377$ нс) возбужденного состояния Eu^{2+*} в составе комплекса. ФЛ комплекса $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ обусловлена интерконфигурационным переходом $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ и проявляется в виде широкой полосы в зеленой области спектра ($\lambda_{\text{ФЛ}} = 515$ нм) и наносекундного времени жизни возбужденных ионов Eu^{2+*} . Полученный комплекс $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$, обладающий яркой, видимой глазом ФЛ может быть использован в качестве люминофора при создании новых материалов с заданными фотофизическими свойствами.

Ключевые слова: европий(II); люминофор; синтез комплекса европия(II); фотолюминесценция.

For the first time, a new luminescent complex of divalent europium $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ ($\text{L} = \text{ligand-anion } \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO}^-$) has been obtained by the interaction of crystalline hydrate of europium(III) cinnamate $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with diisobutylaluminum hydride ($(i\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$, DIBAH) in tetrahydrofuran (THF) at room temperature and atmospheric pressure. The $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ complex was isolated in solid form and characterized using complexometric titration (Eu^{2+}) and elemental analysis (C, H, O). The yield of the $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ complex was 68%. The quantum yield of photoluminescence (PL) of the complex ($\phi_{\text{PL}} = 0.05$), PL and PL excitation spectra, as well as the lifetime ($\tau = 377$ ns) of the excited state of Eu^{2+*} in the complex were measured. The PL of the $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ complex is caused by the interconfiguration transition $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ and manifests itself in the form of a broad band in the green region of the spectrum ($\lambda_{\text{PL}} = 515$ nm) and a nanosecond lifetime of excited Eu^{2+*} ions. The resulting $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ complex, which has a bright, visible PL, can be used as a phosphor to create new materials with specified photophysical properties.

Key words: europium(II); phosphor; photoluminescence; synthesis of the europium(II) complex.

Дата поступления 12.10.23

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (№гос. регистрации FMRS-2022-0077).

В настоящее время большой интерес к соединениям лантанидов обусловлен разнообразием их практического применения для визуализации физиологических процессов в медицине ¹, катализаторов в органической химии ², в электронике, лазерных материалах, люминофорах, приборах цветного телевидения, радиолокационных устройствах, приборах ночного видения и других отраслях. В частности, соединения как трех-, так и двухвалентных лантанидов широко используются как преобразователи УФ-излучения в видимый свет при создании материалов для плазменных дисплеев и электроники, высокоэффективных энергоэкономичных источников света, конвертеров солнечных батарей ^{3–7}. Чаще всего в люминофорах в качестве излучающих ионов применяются ионы европия Eu^{3+} ^{6, 8–12} и Eu^{2+} ^{12–19}, обладающие высоким квантовым выходом люминесценции.

Синтез соединений двухвалентного европия в большинстве случаев проводят путем восстановления безводных галогенидов трехвалентного европия ^{13, 14, 18, 19} или окисления металлического европия Eu^0 под действием галогеналканов ^{15, 17, 18}. Эти способы характеризуются длительностью процесса (3–24 ч), применением высоких температур (600–1500 °С), использованием в качестве лантанидного прекурсора относительно дорогого металлического европия, а также специального оборудования и часто токсичных реагентов. Известен также разработанный нами способ синтеза, отличающийся использованием наиболее дешевых лантанидных прекурсоров – кристаллогидратов разных солей трехвалентных лантанидов, и реакционноспособных алюминийалкилов в качестве восстановителей. Этот способ характеризуется мягкими условиями синтеза (комнатная температура, атмосферное давление) и малой длительностью (7–15 мин) ^{20, 21}. Следует отметить, что интерес к люминесцирующим молекулярным соединениям европия(II) особенно возрос в последнее десятилетие в связи с синтезом ярко люминесцирующих комплексов иона Eu^{2+} с криптатами ^{22–25} и алюминийалкилами ^{20, 21, 26–28}, которые проявили свою эффективность в качестве фотокатализаторов ²² и сенсоров для определения ультра-малых количеств кислорода в инертных газах ²⁸.

Таким образом, синтез новых люминофоров на основе соединений двухвалентного европия, обладающих необходимыми функциональными

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Federal Research Center of the RAS, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state registration number FMRS-2022-0077).

фотофизическими характеристиками, с применением эффективных и малозатратных методов является актуальной задачей. В развитие ранее разработанного нами способа ^{20, 21} в настоящей работе показана возможность синтеза в мягких условиях первого люминесцирующего комплекса европия(II) с коричной кислотой при взаимодействии кристаллогидрата циннамата европия(III) $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с ДИБАГ в среде апротонного координирующего растворителя (ТГФ).

Материалы и методы исследования

В качестве лантанидного прекурсора использован комплекс трехвалентного европия - кристаллогидрат циннамата европия(III) $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученный по известной методике, смешиванием кристаллогидрата $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «хч» с коричной кислотой марки «хч» (мольное соотношение 1/3) в 80%-ном этаноле и доведением показателя pH 10%-ным раствором аммиака до 6.0 ²⁹. Для удаления адсорбированной воды порошок $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ предварительно выдерживали в вакууме (~1 мм рт. ст.) в течение 1 ч при комнатной температуре. ДИБАГ фирмы Sigma Aldrich применяли без дополнительной очистки. В качестве растворителя использовали ТГФ марки «хч», который подвергали ступенчатой очистке путем выдержки и кипячения над $\text{KOH} \rightarrow \text{CaH}_2 \rightarrow \text{Na}^0 \rightarrow \text{LiAlH}_4$ согласно известной методике ³⁰. Аргон из баллона марки «А» (чистота не менее 99.99%, объемная доля кислорода не более 0.0002% и водяного пара не более 0.0003%) доочищали от примесей воды и кислорода пропусканием через прибор «Поглотитель газов».

Стандартная процедура синтеза $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ в атмосфере аргона заключалась в следующем. В пирексовый сосуд Шленка ($V = 10$ мл), установленный на магнитной мешалке, помещали навеску $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.02 ммоль, 12.20 мг) и 2 мл свежеперегнанного ТГФ. Затем при перемешивании добавляли ДИБАГ (0.8 ммоль, 0.2 мл). Реакционную взвесь после завершения восстановления $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ (15–20 мин) перемешивали еще 1 час и центрифугировали для разделения жидкой и твердой фаз. Из жидкой фазы проводили выделение комплекса путем удаления избытка растворителя в вакууме (~1 мм рт. ст.) с последующим высаживанием комплекса и его отмывкой

гексаном (3×5 мл). Сушку твердого остатка проводили в вакууме (~1 мм рт. ст.) в течение 1 ч. Состав полученного комплекса установили по результатам элементного анализа (С, Н, О) и комплексометрического титрования (Eu^{2+}). Найдено, %: Eu – 21.28; Н – 6.73; С – 54.92; О – 17.07. Вычислено, %: Eu – 20.71; Н – 6.27; С – 55.59; О – 17.43. Следовательно, состав полученного комплекса соответствует брутто-формуле $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$. Выход комплекса составил 68% (5.24 мг).

Проводили изучение фотофизических свойств как выделенного комплекса $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$, так и реакционной взвеси, полученной после добавления ДИБАГ. Спектры возбуждения и ФЛ, а также времена жизни (τ) ионов Eu^{2+} в реакционном растворе и твердом $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ регистрировали с применением спектрофлуориметра FluoroLog-3 Horiba (FL-3-22) в герметичных кварцевых герметичных кюветках ($l = 0.5; 1$ см). Спектры ФЛ твердых образцов $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ снимали, помещая их между кварцевыми покровными стеклами держателя (FL-1933) под углом 60° к возбуждающему свету.

Квантовый выход ФЛ ($\phi_{\text{ФЛ}}$) полученного комплекса $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ в растворе ТГФ был рассчитан по формуле:

$$\frac{\phi_x}{\phi_{st}} = \frac{A_{st} n_x^2 D_x}{A_x n_{st}^2 D_{st}}$$

где ϕ_x и ϕ_{st} – квантовые выходы ФЛ образца и стандарта (в качестве стандарта использовали $2.0 \cdot 10^{-5}$ М раствор антрацена сцинтилляционной чистоты в EtOH с известным квантовым выходом ФЛ $\phi_{\text{ФЛ}} = 0.28$ ³¹);

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 EtOH;

D_x и D_{st} – интегральные площади спектров люминесценции образца и стандарта.

Результаты и их обсуждение

Синтез комплекса $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$. Исходный розовый, порошкообразный кристаллогидрат циннамата европия(III) $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ТГФ заметно не растворим. При добавлении ДИБАГ к взвеси $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ТГФ в результате реакции ДИБАГ с молекулами кристаллизационной воды выделялись газообразные изобутан и водород^{20, 21}. Объем выделившегося газа ($V = 0.92$ мл) соответствовал полному удалению молекулы кристаллизационной воды из координационной сферы кристаллогидрата $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Отметим, что, в отличие от кристаллогидратов $\text{EuX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$,

I, NO_3)^{21, 26}, в случае $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ полного исчезновения твердой фазы после добавления ДИБАГ не наблюдалось. Однако гравиметрический и комплексометрический анализы показали, что большая часть загружаемого комплекса $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (~61–65 %) все же переходила в реакционный раствор. Кроме дегидратации комплекса $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, под действием избытка ДИБАГ протекало восстановление ионов Eu^{3+} до Eu^{2+} . По истечении 10 мин после добавления ДИБАГ наблюдалось изменение окраски реакционной взвеси от розовой до желто-зеленой, характерной для ионов Eu^{2+} в составе других комплексов двухвалентного европия $\text{EuX}_2 \cdot (\text{THF})_x$ ($X = \text{acac}, \text{tmhd}, \text{Fod}$)²¹. После центрифугирования реакционной взвеси из полученной жидкой фазы добавлением гексана был высажен твердый остаток, которому по данным элементного и комплексометрического анализов соответствует брутто-формула $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$.

Люминесцентные свойства комплекса $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$. Процесс восстановления ионов Eu^{3+} до Eu^{2+} при взаимодействии $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с ДИБАГ в ТГФ помимо изменения окраски хорошо контролируется по изменению спектра ФЛ реакционной взвеси (рис. 1).

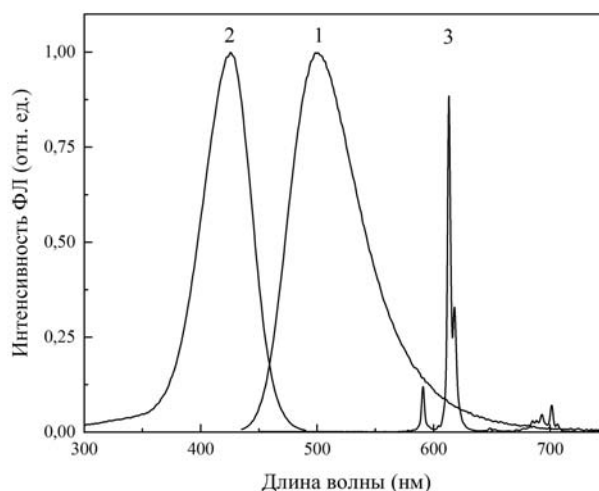


Рис. 1. Спектры: 1 – ФЛ; 2 – возбуждения ФЛ реакционного раствора, полученного при взаимодействии $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с ДИБАГ в ТГФ; 3 – спектр ФЛ исходного кристаллического комплекса $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Действительно, спектр ФЛ реакционного раствора, полученного при взаимодействии $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с ДИБАГ в ТГФ, содержит один широкий диффузный максимум в зеленой области при 515 нм. Этот широкий спектр кардинально отличается от линейчатого спектра ФЛ исходного комплекса трехвалентного иона Eu^{3+} (586, 613, 615, 703 нм), обусловленного запрещенными интраконфигурационными f–f переходами^{9–12}. Положение максимума при 515 нм в спектре ФЛ полу-

ченного комплекса $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ практически совпадает с положением известных ²¹ полос комплексов Eu^{2+} (530–565 нм) с другими органическими лигандами, например, с бета-дикетонатами $\text{EuX}_2 \cdot (\text{THF})_x$ ($X = \text{acac}, \text{tmhd}, \text{Fod}$).

Исходя из времени достижения максимальной интенсивности зеленой ФЛ реакционного раствора, установлено, что процесс полного восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} протекает за 15–20 мин после добавления ДИБАГ.

Квантовый выход зеленой ФЛ Eu^{2+} в реакционном растворе (отделенном от твердой фазы реакционной смеси), измеренный по методике ³¹, равен 5%. Время жизни (τ) возбужденного европия Eu^{2+*} (377 нс) в этом же растворе находится в ха-

рактерной для fd-люминесценции Eu^{2+} наносекундной области. Эта величина хорошо коррелирует с временами жизни комплексов Eu^{2+} с другими органическими лигандами $\text{EuX}_2 \cdot (\text{THF})_x$ ($X = \text{acac}, \text{tmhd}, \text{Fod}$) ²¹.

Таким образом, в данной работе при взаимодействии $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с ДИБАГ в ТГФ в атмосфере аргона при комнатной температуре получен и охарактеризован первый комплекс двухвалентного европия с коричневой кислотой $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$. Полученный комплекс обладает яркой, видимой глазом зеленой ФЛ и имеет перспективу практического применения в качестве люминофора при создании материалов с заданными фотофизическими свойствами.

Литература

1. Corbin B.A., Basal L.A., White S.A., Shen Y., Haacke E.M., Fishbein K.W., Allen M.J. Screening of ligands for redox-active europium using magnetic resonance imaging // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*.– 2018.– V.26, №19.– Pp.5274-5279.
2. Hou W., Wang G., Wu X., Sun Sh., Zhao Ch., Liu W.-Sh., Pan F. Lanthanide clusters as highly efficient catalysts regarding carbon dioxide activation // *New Journal of Chemistry*.– 2020.– V.44.– Pp.5019-5022.
3. Bakhmet'ev V.V., Malygin V.V., Lebedev L.A., Keskinova M.V., Sychev M.M. Synthesis of finely dispersed $\text{NaBaPO}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ phosphors and structural investigation of their centers of luminescence // *Journal of Optical Technology*.– 2017.– V.84.– Pp.642-646.
4. Liang X., Yuan S., Yang Y., Chen G. The luminescence properties of Er^{3+} -doped and Er^{3+} - Tm^{3+} -co-doped phosphate glasses for white light emitting diode // *Journal of Luminescence*.– 2010.– V.130.– Pp.429-433.
5. Мурашкевич А. Н. Технология неорганических люминофоров.– Минск: БГТУ, 2021.– 112 с.
6. Tessitore G., Mandl G.A., Maurizio S.L., Kaur M., Capobianco J.A. The role of lanthanide luminescence in advancing technology // *Royal Society of Chemistry Advances*.– 2023.– V.13.– Pp.17787-17811.
7. El Ouenzerfi R., Goutaudier C., Cohen-Adad M.T., Panczer G., Boulon G. Luminescent properties of rare-earth (Eu^{3+} , Eu^{2+} and Ce^{3+}) doped apatitic oxyphosphosilicates // *Journal of Luminescence*.– 2003.– V.102-103.– Pp.426-433.
8. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials // *Chemical Reviews*.– 2009.– V.109.– Pp.4283-4374.
9. Cardinaels T., Hirai Y., Hanabusa K., Binnemans K., Kato T. Europium(III)-doped liquid-crystalline physical gels // *Journal of Materials Chemistry*.– 2010.– V.20.– Pp.8571.
10. Papan J., Jovanovic D.J., Vukovic K., Smits K., Dordevic V., Dramicanin M. Europium(III)-doped $\text{A}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) nanoparticles: Influence of annealing temperature, europium(III) concentration and host cation on the luminescent properties // *Optical Materials*.– 2016.– V.61.– Pp.68-76.
11. Steudel F., Johnson J., Johnson C., Schweizer S. Characterization of luminescent materials with ¹⁵¹Eu Mossbauer spectroscopy // *Materials*.– 2018.– V.11.– P.828.

References

1. Corbin B.A., Basal L.A., White S.A., Shen Y., Haacke E.M., Fishbein K.W., Allen M.J. [Screening of ligands for redox-active europium using magnetic resonance imaging]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2018, vol.26, no.19, pp.5274-5279.
2. Hou W., Wang G., Wu X., Sun Sh., Zhao Ch., Liu W.-Sh., Pan F. [Lanthanide clusters as highly efficient catalysts regarding carbon dioxide activation]. *New Journal of Chemistry*, 2020, vol.44, pp.5019-5022.
3. Bakhmet'ev V.V., Malygin V.V., Lebedev L.A., Keskinova M.V., Sychev M.M. [Synthesis of finely dispersed $\text{NaBaPO}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ phosphors and structural investigation of their centers of luminescence]. *Journal of Optical Technology*, 2017, vol.84, pp.642-646.
4. Liang X., Yuan S., Yang Y., Chen G. [The luminescence properties of Er^{3+} -doped and Er^{3+} - Tm^{3+} -co-doped phosphate glasses for white light emitting diode]. *Journal of Luminescence*, 2010, vol.130, pp.429-433.
5. Murashkevich A.N. *Tekhnologiya neorganicheskikh lyuminoforov* [Technology of inorganic phosphors]. Minsk, BGTU Publ., 2021, 131 p.
6. Tessitore G., Mandl G.A., Maurizio S.L., Kaur M., Capobianco J.A. [The role of lanthanide luminescence in advancing technology]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2023, vol.13, pp.17787-17811.
7. El Ouenzerfi R., Goutaudier C., Cohen-Adad M.T., Panczer G., Boulon G. [Luminescent properties of rare-earth (Eu^{3+} , Eu^{2+} and Ce^{3+}) doped apatitic oxyphosphosilicates]. *Journal of Luminescence*, 2003, vol.102-103, pp.426-433.
8. Binnemans K. [Lanthanide-based luminescent hybrid materials]. *Chemical Reviews*, 2009, vol.109, pp.4283-4374.
9. Cardinaels T., Hirai Y., Hanabusa K., Binnemans K., Kato T. [Europium(III)-doped liquid-crystalline physical gels]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, vol.20, pp.8571.
10. Papan J., Jovanovic D.J., Vukovic K., Smits K., Dordevic V., Dramicanin M. [Europium(III)-doped $\text{A}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) nanoparticles: Influence of annealing temperature, europium(III) concentration and host cation on the luminescent properties]. *Optical Materials*, 2016, vol.61, pp.68-76.
11. Steudel F., Johnson J., Johnson C., Schweizer S. [Characterization of luminescent materials with ¹⁵¹Eu Mossbauer spectroscopy]. *Materials*, 2018, vol.11, p.828.

12. Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Ustinov A.Y., Medkov M.A. Synthesis and luminescent properties of europium(III,II) phosphates // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*.– 2019.– V.64, №2.– Pp.179-184.
13. Worku S.A., Sahoo S.S., Allen M.J., Maity S. Solution-phase tuning of emission of divalent europium // *Inorganic Chemistry*.– 2023.– V.8.– P.e202301424.
14. Jenks T.C., Bailey M.D., Corbin B.A., Kuda-Wedagedara A.N.W., Martin P.D., Schlegel H.B., Rabuffetti F.A., Allen M.J. Photophysical characterization of a highly luminescent divalent-europium-containing azacryptate // *Chemical Communications*.– 2018.– V.54.– Pp.4545-4548.
15. Corbin B.A., Hovey J.L., Thapa B., Schlegel H.B., Allen M.J. Luminescence differences between two complexes of divalent europium // *Journal of Organometallic Chemistry*.– 2018.– V.857.– Pp.88-93.
16. Qiao J., Zhou G., Zhou Y., Zhang Q., Xia Z. Divalent europium-doped near-infrared-emitting phosphor for light-emitting diodes // *Nature Communications*.– 2019.– V.10.– Pp.1-7.
17. Acharjya A., Corbin B.A., Prasad E., Allen M.J., Maity S. Solvation-controlled emission of divalent europium salts // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.– 2022.– V.429.– P.113892.
18. Kunkel N., Rudolph D., Meijerink A., Rommel S., Weihrich R., Kohlmann H. Schleid T. Green luminescence of divalent europium in the hydride chloride EuHCl // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*.– 2015.– V.641.– Pp.1220-1224.
19. Radzhabov E.A., Shendrik R.Y. Anomalous europium luminescence in LaF₃ // *Radiation Measurements*.– 2016.– V.90.– Pp.80-83.
20. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. The first observation of emission of electronically-excited states of the divalent Eu²⁺ ion in the new chemiluminescent system EuCl₃·6H₂O·Buⁱ₂AlH·O₂ and the energy transfer from Eu²⁺ ion to the trivalent ion, Tb³⁺ // *Journal of Luminescence*.– 2013.– V.136.– Pp. 95-99.
21. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. The first registration of a green liquid-phase chemiluminescence of the divalent Eu²⁺ ion in interaction of β-diketonate complexes Eu(acac)₃·H₂O, Eu(dpm)₃, Eu(fod)₃ and Eu(CH₃COO)₃·6H₂O with Buⁱ₂AlH in THF with the participation of oxygen // *Royal Society of Chemistry Advances*.– 2015.– V.5.– Pp.52132-52140.
22. Jenks T.C., Bailey M.D., Hovey J.L., Fernando S., Basnayake G., Cross M.E., Li W., Allen M.J. First use of a divalent lanthanide for visible-light-promoted photoredox catalysis // *Chemical Science*.– 2018.– V.9.– Pp.1273-1278.
23. Jenks T.C., Bailey M.D., Corbin B.A., Kuda-Wedagedara A.N.W., Martin P.D., Schlegel H.B., Rabuffetti F.A., Allen M.J. Photophysical characterization of a highly luminescent divalent-europium-containing azacryptate // *Chemical Communications*.– 2018.– V.54.– Pp.4545-4548.
24. Basal L.A., Kajjam A.B., Bailey M.D., Allen M.J. Systematic Tuning of the Optical Properties of Discrete Complexes of EuII in Solution Using Counterions and Solvents // *Inorganic Chemistry*.– 2020.– V.59.– Pp.9476-9480.
25. Rashid M.M., Corbin B.A., Jella P., Ortiz C.J., Samee M.A.H., Pautler R.G., Allen M.J. Systemic Delivery of Divalent Europium from Ligand Screening with Implications to Direct Imaging of Hypoxia // *Journal of*
12. Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Ustinov A.Y., Medkov M.A. [Synthesis and luminescent properties of europium(III,II) phosphates]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, vol.64, no.2, pp.179-184.
13. Worku S.A., Sahoo S.S., Allen M.J., Maity S. [Solution-phase tuning of emission of divalent europium]. *Inorganic Chemistry*, 2023, vol.8, p.e202301424.
14. Jenks T.C., Bailey M.D., Corbin B.A., Kuda-Wedagedara A.N.W., Martin P.D., Schlegel H.B., Rabuffetti F.A., Allen M.J. [Photophysical characterization of a highly luminescent divalent-europium-containing azacryptate]. *Chemical Communications*, 2018, vol.54, pp.4545-4548.
15. Corbin B.A., Hovey J.L., Thapa B., Schlegel H.B., Allen M.J. [Luminescence differences between two complexes of divalent europium] *Journal of Organometallic Chemistry*, 2018, vol. 857, pp. 88-93.
16. Qiao J., Zhou G., Zhou Y., Zhang Q., Xia Z. [Divalent europium-doped near-infrared-emitting phosphor for light-emitting diodes]. *Nature Communications*, 2019, vol.10, pp.1-7.
17. Acharjya A., Corbin B.A., Prasad E., Allen M.J., Maity S. [Solvation-controlled emission of divalent europium salts]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, vol.429, p.113892.
18. Kunkel N., Rudolph D., Meijerink A., Rommel S., Weihrich R., Kohlmann H. Schleid T. [Green luminescence of divalent europium in the hydride chloride EuHCl] *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2015, vol. 641, pp. 1220-1224.
19. Radzhabov E.A., Shendrik R.Y. [Anomalous europium luminescence in LaF₃] *Radiation Measurements*, 2016, vol. 90, pp. 80-83.
20. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. [The first observation of emission of electronically-excited states of the divalent Eu²⁺ ion in the new chemiluminescent system EuCl₃·6H₂O·Buⁱ₂AlH·O₂ and the energy transfer from Eu²⁺ ion to the trivalent ion, Tb³⁺]. *Journal of Luminescence*, 2013, vol.136, pp.95-99.
21. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. [The first registration of a green liquid-phase chemiluminescence of the divalent Eu²⁺ ion in interaction of β-diketonate complexes Eu(acac)₃·H₂O, Eu(dpm)₃, Eu(fod)₃ and Eu(CH₃COO)₃·6H₂O with Buⁱ₂AlH in THF with the participation of oxygen]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2015, vol.5, pp.52132-52140.
22. Jenks T.C., Bailey M.D., Hovey J.L., Fernando S., Basnayake G., Cross M.E., Li W., Allen M.J. [First use of a divalent lanthanide for visible-light-promoted photoredox catalysis]. *Chemical Science*, 2018, vol.9, pp.1273-1278.
23. Jenks T.C., Bailey M.D., Corbin B.A., Kuda-Wedagedara A.N.W., Martin P.D., Schlegel H.B., Rabuffetti F.A., Allen M.J. [Photophysical characterization of a highly luminescent divalent-europium-containing azacryptate]. *Chemical Communications*, 2018, vol.54, pp.4545-4548.
24. Basal L.A., Kajjam A.B., Bailey M.D., Allen M.J. [Systematic Tuning of the Optical Properties of Discrete Complexes of EuII in Solution Using Counterions and Solvents]. *Inorganic Chemistry*, 2020, vol.59, pp.9476-9480.
25. Rashid M.M., Corbin B.A., Jella P., Ortiz C.J., Samee M.A.H., Pautler R.G., Allen M.J. [Systemic Delivery of Divalent Europium from Ligand Screening with Implications to Direct Imaging of Hypoxia]. *Journal of*

- of the American Chemical Society.– 2022.– V.144.– Pp.23053-23060.
26. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. Peculiarities of bright blue liquid-phase chemiluminescence of the Eu^{2+} ion generated at interactions in the systems $\text{EuX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{THF} \cdot \text{R}_{3-n}\text{AlH}_n \cdot \text{O}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$; $\text{R} = \text{Bu}^i$, Et and Me ; $n = 0, 1$) // *Journal of Luminescence*.– 2016.– V.172.– Pp.71-82.
 27. Galimov D.I., Yakupova S.M., Vasilyuk K.S., Bulgakov R.G. Bright two-color halogen-dependent chemiluminescence of Eu^{2+} ions at the oxidation of organoaluminium compounds by oxygen in the presence of europium dihalides // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.– 2020.– V.397.– P.112587.
 28. Galimov D.I., Yakupova S.M., Vasilyuk K.S., Bulgakov R.G. A novel gas assay for ultra-small amounts of molecular oxygen based on the chemiluminescence of divalent europium // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.– 2021.– V.418.– P.113430.
 29. Карасев В.Е., Калиновская И.В., Зайцева Н.Н., Лифарь Л.И. Синтез и свойства хиальдинатов некоторых редкоземельных металлов // *Журнал неорганической химии*.– 1987.– Т.32, №4.– С.910-913.
 30. Galimov D.I., Yakupova S.M., Bulgakov R.G. Divalent Eu^{2+} ion – effective inorganic mediator of energy transfer from the primary chemiluminescence emitter $3\text{Me}_2\text{CHC}(\text{H})=\text{O}^*$ on the Tb^{3+} and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ions // *Luminescence*.– 2018.– V.33.– Pp.1365-1370.
 31. Suzuki K., Kobayashi A., Kaneko S., Takehira K., Yoshihara T., Ishida H., Shiina Y., Oishic S., Tobita S. Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector // *Physical Chemistry Chemical Physics*.– 2009.– V.11.– Pp.9850-9860.
 26. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. [Peculiarities of bright blue liquid-phase chemiluminescence of the Eu^{2+} ion generated at interactions in the systems $\text{EuX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{THF} \cdot \text{R}_{3-n}\text{AlH}_n \cdot \text{O}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$; $\text{R} = \text{Bu}^i$, Et and Me ; $n = 0, 1$)]. *Journal of Luminescence*, 2016, vol.172, pp.71-82.
 27. Galimov D.I., Yakupova S.M., Vasilyuk K.S., Bulgakov R.G. [Bright two-color halogen-dependent chemiluminescence of Eu^{2+} ions at the oxidation of organoaluminium compounds by oxygen in the presence of europium dihalides]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, vol. 397, p.112587.
 28. Galimov D.I., Yakupova S.M., Vasilyuk K.S., Bulgakov R.G. [A novel gas assay for ultra-small amounts of molecular oxygen based on the chemiluminescence of divalent europium]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, vol. 418, p.113430.
 29. Karasev V.E., Kalinovskaya I.V., Zaitseva N.N., Lifar L.I. *Sintez i svoystva khinal'dinats nekotorykh redkozemel'nykh metallov* [Synthesis and properties of quinaldinates of some rare earth metals]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1987, vol.32, no.4, pp.910-913.
 30. Galimov D.I., Yakupova S.M., Bulgakov R.G. [Divalent Eu^{2+} ion – effective inorganic mediator of energy transfer from the primary chemiluminescence emitter $3\text{Me}_2\text{CHC}(\text{H})=\text{O}^*$ on the Tb^{3+} and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ions]. *Luminescence*, 2018, vol.33, pp.1365-1370.
 31. Suzuki K., Kobayashi A., Kaneko S., Takehira K., Yoshihara T., Ishida H., Shiina Y., Oishic S., Tobita S. [Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, vol.11, pp.9850-9860.