

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

**КОМПЛЕКС $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ С $\text{R}_x\text{AlH}_{3-x}$ ($x = 3, 2$) –
ЭФФЕКТИВНЫЙ УСИЛИТЕЛЬ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ,
ВОЗНИКАЮЩЕЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ
АЛЮМИНИЙАЛКИЛОВ КИСЛОРОДОМ В РАСТВОРЕ**

¹ Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, лаборатория фотоэлектронной спектроскопии
450054 г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: profbulgakov@yandex.ru

² Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория химии высоких энергий и катализа
450075 г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: galimovdi@mail.ru

R. G. Bulgakov¹, K. S. Vasilyuk², S. M. Yakupova², D. I. Galimov²

**THE $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ COMPLEX WITH $\text{R}_x\text{AlH}_{3-x}$ ($x = 3, 2$) –
AN EFFICIENT ENHANCER OF CHEMILUMINESCENCE
ARISING FROM OXIDATION OF ALUMINUM ALKYL
BY OXYGEN IN SOLUTION**

¹ 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

² Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Ufa Federal Research Center of the RAS
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: galimovdi@mail.ru

В результате исследования спектрально-яркостных характеристик хемилюминесценции, возникающей при взаимодействии в системе кристаллогидрат $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –алюминийалкил–кислород, предложен новый количественный метод определения рутения в среде органических растворителей. В качестве алюминийалкилов взяты триэтилалюминий, триизобутилалюминий и диизобутилалюминийгидрид. Эмиттером красного свечения является триплетно-возбужденный катион $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ в составе комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ с алюминийалкилом. Установлены линейные зависимости интенсивности хемилюминесценции, от концентрации алюминийалкила и рутения ($[\text{Ru}] = 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Полученные линейные зависимости могут использоваться как калибровочные для количественного определения рутения. Поверочные измерения концентрации рутения в эталонных водных растворах с последующим переводом рутения в органическую фазу подтверждают применимость метода для анализа соединений рутения в водных средах.

Ключевые слова: алюминийалкилы; дипиридилный комплекс; диизобутилалюминийгидрид; кислород; окисление; рутений; триэтилалюминий; триизобутилалюминий; фотолюминесценция; хемилюминесценция.

Based on the investigation of spectral-brightness characteristics of chemiluminescence arising from the interaction in the $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –aluminum alkyl–oxygen system, a new quantitative method for determining ruthenium in organic solvents is proposed. Triethylaluminum, triisobutylaluminum, and diisobutylaluminum hydride are taken as aluminum alkyls. The emitter of red glow is the triplet-excited cation $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ in the $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ complex with aluminum alkyl. Linear dependences of the chemiluminescence intensity on the concentration of aluminum alkyl and ruthenium ($[\text{Ru}] = 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) were established. The obtained linear dependences can be used as calibration for the quantitative determination of ruthenium. Verification measurements of the ruthenium concentration in standard aqueous solutions with the subsequent transfer of ruthenium into the organic phase were carried out, which confirms the practical applicability of the method for the analysis of ruthenium compounds in aqueous media.

Key words: aluminum alkyls; bipyridyl complex; chemiluminescence; diisobutylaluminum hydride; oxygen; oxidation; photoluminescence; ruthenium; triethylaluminum; triisobutylaluminum.

Дата поступления 17.09.25

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Института физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН и Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

В связи с широким применением соединений рутения в разных областях науки и техники: в катализе, электронике, медицине, аналитической химии и в качестве потенциальных противоопухолевых агентов^{1–3}, актуальной задачей является разработка высокочувствительных методов определения низких концентраций рутения^{4–6}. Все известные люминесцентные методы определения рутения проводятся в два этапа: сначала анализируемое соединение рутения переводится в комплексную форму, а именно, в $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ (bpy – 2,2'-дипиридил), который затем вовлекается в хемилюминесцентную реакцию, интенсивность которой пропорциональна содержанию рутения в виде $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$. В большинстве случаев такая хемилюминесценция (ХЛ) наблюдается в водной среде. Поэтому актуально изучение возможности применения метода ХЛ в среде органических растворителей. В этой связи, перспективной для этих целей представляется реакция окисления алюминийалкилов (ААЛ) в присутствии комплексов рутения $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ –ААЛ^{7,8}.

В настоящей работе впервые изучено влияние концентрации рутения и ААЛ на яркостные характеристики ХЛ, возникающей в результате автоокисления ряда ААЛ, и предложен новый метод количественного определения рутения в растворах, основанный на измерении интенсивности ХЛ в системе $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –ААЛ– CH_2Cl_2 – O_2 .

Материалы и методы исследования

В работе использованы без дополнительной очистки коммерческие реагенты: гексагидрат трис(2,2'-бипиридина)рутения(II) хлорида $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «хч» и растворы алюминийалкилов (ААЛ) в толуоле: 93% триэтилалюминий (C_2H_5)₃Al (ТЭА), 93% триизобутилалюминий (*изо*- C_4H_9)₃Al (ТИБА) и 73% диизобутилалюминий гидрид (*изо*- C_4H_9)₂AlH (ДИБАГ). Растворитель – дихлорметан CH_2Cl_2 марки «хч» очищали от воды и кислорода согласно стандартной методике⁹. Для приготовления водных растворов использовали дистиллированную воду. Для удаления следовых количеств воды аргон из баллона (высший сорт ГОСТ 10157-2016; содержание Ar не менее 99.993%) пропускали через прибор «Поглотитель газов». Кислород очищали пропусканием через систему последовательно соединенных колонок, заполненных концентриро-

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Physics of Molecules and Crystals of the UFRС of the RAS and the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFRС of the RAS.

ванной H_2SO_4 , твердыми гранулами NaOH и молекулярными ситами марки 4 А.

Регистрация ХЛ, возникающей при окислении кислородом комплексов $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ –ААЛ, проводилась по нижеследующей методике.

В стеклянную кювету для измерений ХЛ в атмосфере аргона загружали навеску $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 10 мл CH_2Cl_2 . Кювета с полученной взвесью устанавливалась в светонепроницаемую камеру и подвергалась барботированию аргоном (15 мин) для удаления остатков кислорода. Затем шприцем вводилась аликвота ААЛ (0.2 мл). Камера закрывалась, и во взвесь через барботер подавался постоянный ток O_2 через ротаметр. Кинетику ХЛ, возникающей при подаче кислорода, регистрировали на оригинальном хемилюминиметре, используя в качестве светового детектора фотоумножитель ФЭУ-39. Для измерения спектров поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) реакционных растворов, а также времени жизни (τ) возбужденных состояний применяли спектрофотометр Shimadzu UV-1800 и спектрофлуориметр FluoroLog-3 Horiba Jobin Yvon, соответственно.

Для проведения проверочных опытов по определению содержания рутения в водных растворах готовили эталонные растворы ($[\text{Ru}] = 10^{-4}$ или 10^{-3} моль/л) растворением навески кристаллогидрата $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде и последующим разбавлением растворов до нужной концентрации. Аликвота эталонного водного раствора $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 мл) помещалась в стеклянную кювету для ХЛ измерений. Для удаления воды кювету с раствором нагревали на песчаной бане (150 °С) до образования на дне кюветы сухого остатка. К полученному остатку добавляли CH_2Cl_2 . Затем шприцем вводилась аликвота ААЛ и во взвесь через барботер подавался кислород.

Результаты и их обсуждения

Кристаллогидрат $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (далее КГ) мало растворим в CH_2Cl_2 ($<10^{-4}$ моль/л). После 20 мин перемешивания и отстоя гетерогенной системы $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – CH_2Cl_2 над осадком образуется светло-желтый раствор (далее раствор А). Мы полагаем, что рутений в этом растворе находится в виде кристаллосольвата $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}_{6-x}\cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_x$.

При введении ААЛ во взвесь $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в CH_2Cl_2 наблюдается быстрое

исчезновение твердой фазы, сопровождающееся газовой выделением, и образование гомогенного раствора оранжевого цвета (раствор Б). Согласно данным газохроматографического анализа, выделяющийся газ является алканом в случае ТЭА и ТИБА, а в случае ДИБАГ это алкан и водород. Как и при взаимодействии ААЛ с кристаллогидратами солей лантанидов^{10,11}, указанные продукты образуются в реакции ААЛ с кристаллизационной водой соли рутения. При введении ААЛ в раствор А наблюдается менее интенсивное газовыделение, обусловленное более низким содержанием кристаллизационной воды в кристаллосольвате по сравнению с исходным кристаллогидратом. Поскольку ААЛ берется в большом избытке по отношению к исходной соли рутения ($[AA]/[Ru] \geq 10^3$), изменение концентрации ААЛ в реакции с кристаллизационной водой составляет $\leq 1\%$, т.е. окисление ведется практически при одинаковой начальной концентрации $[AA]_0$ в реакционном растворе ($1.4 \cdot 10^{-1}$ моль/л). Отметим, что 20-минутное перемешивание взвеси КГ в CH_2Cl_2 не является обязательным, т.к. аналогичные результаты получаются и при введении ААЛ сразу при загрузке реагентов.

Спектры поглощения растворов до и после введения ДИБАГ (рис. 1) содержат две наиболее интенсивные полосы при 288 и 452 нм, которые хорошо коррелируют с полосами при 286 и 451 нм в спектре поглощения раствора $Ru(bpy)_3Cl_2$ в пиридине, измеренном в работе¹².

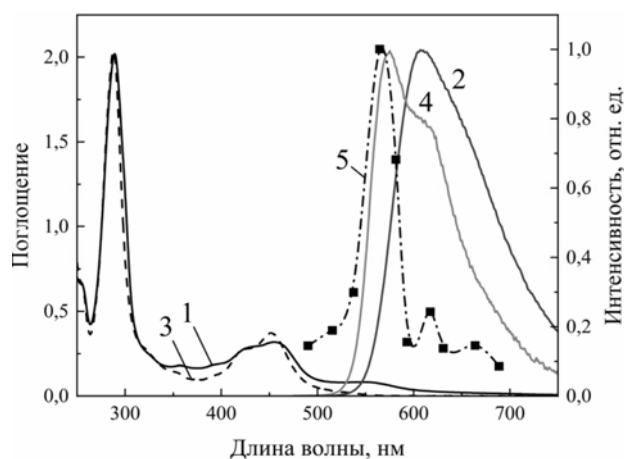


Рис. 1. Результаты измерений: 1 – спектр поглощения и 2 – спектр ФЛ жидкой фазы после перемешивания и отстоя гетерогенной системы $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6H_2O - CH_2Cl_2$ (раствор А); 3 – спектр поглощения и 4 – спектр ФЛ гомогенного раствора Б, образующегося после введения ДИБАГ; 5 – спектр ФЛ, возникающей при окислении кислородом раствора ДИБАГ в присутствии комплекса $Ru(bpy)_3Cl_2 - AA$. $N(Ru(bpy)_3^{2+}) = 0.6$ ммоль, $N(ДИБАГ) = 0.8$ ммоль, $\lambda_{возб} = 454$ нм (2 и 4), $l = 0.1$ (3) и 1 см (1, 2, 4, 5), $T = 298$ К.

Две близкие полосы поглощения (290 и 450 нм) ранее регистрировались и в водных растворах $Ru(bpy)_3Cl_2$ ^{13–17} и были идентифицированы¹⁸ как полосы переноса заряда от d -орбиталей иона рутения Ru^{2+} на антисвязывающие орбитали бипиридинового лиганда. Отмеченные корреляции спектров поглощения позволяют заключить, что спектры поглощения растворов А и Б так же обусловлены аналогичным внутримолекулярным переносом электрона $Ru^{2+} \rightarrow bpy^-$. Нормализованные спектры ФЛ растворов до и после введения ДИБАГ (рис. 1) представлены широкими полосами с максимумами при 606 и 575 нм, соответственно, характерными для обратного переноса заряда с лиганда на рутений $*bpy^- \rightarrow Ru^{3+}$.

Максимум при 606 нм сдвинут в область коротких волн по сравнению с максимумом при 630 нм известного спектра ФЛ водного раствора $Ru(bpy)_3Cl_2$ ^{15,16}. Мы полагаем, что причиной сдвига является частичное замещение молекул воды, координированных с рутением на молекулы CH_2Cl_2 в кристаллосольвате $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot H_2O_{6-x} \cdot (CH_2Cl_2)_x$. Реакция кристаллогидрата и кристаллосольвата с ААЛ вызывает еще больший коротковолновый сдвиг (до 575 нм), а также появление перегиба при 615 нм (рис. 1), что свидетельствует об образовании комплекса $Ru(bpy)_3Cl_2 - AA$. Кроме образования этого комплекса, в данной работе впервые установлено, что ААЛ тушат ФЛ катиона $Ru(bpy)_3^{2+}$. Тушение наглядно проявляется в том, что в присутствии ДИБАГ уменьшаются (от $7.3 \cdot 10^5$ до $1.2 \cdot 10^5$ фотон) как интенсивности ФЛ $Ru(bpy)_3^{2+}$ (рис. 2), так и время жизни возбужденного состояния $*Ru(bpy)_3^{2+}$ от 326.7 до 148.5 нс, соответственно (рис. 3). Измеренное время жизни раствора А (326.7 нс) хорошо коррелирует с данными работы¹⁶, где τ измеряли в водном растворе (358 нс).

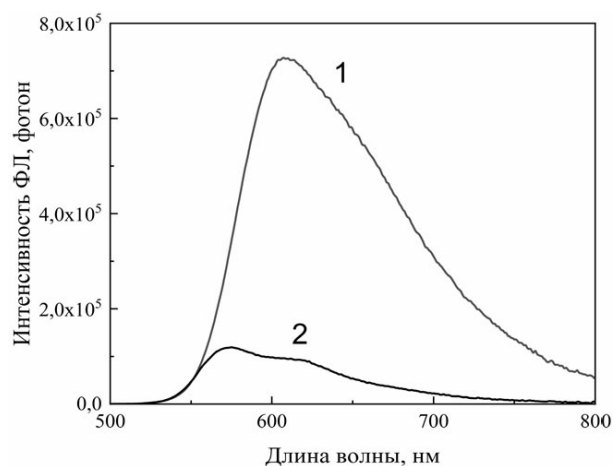


Рис. 2. Спектры ФЛ: 1 – жидкой фазы после перемешивания и отстоя системы $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6H_2O - CH_2Cl_2$ (раствор А); 2 – гомогенного раствора Б (2), образующегося после введения ДИБАГ в раствор А. $N(Ru(bpy)_3^{2+}) = 0.6$ ммоль, $N(ДИБАГ) = 0.8$ ммоль, $\lambda_{возб} = 454$ нм

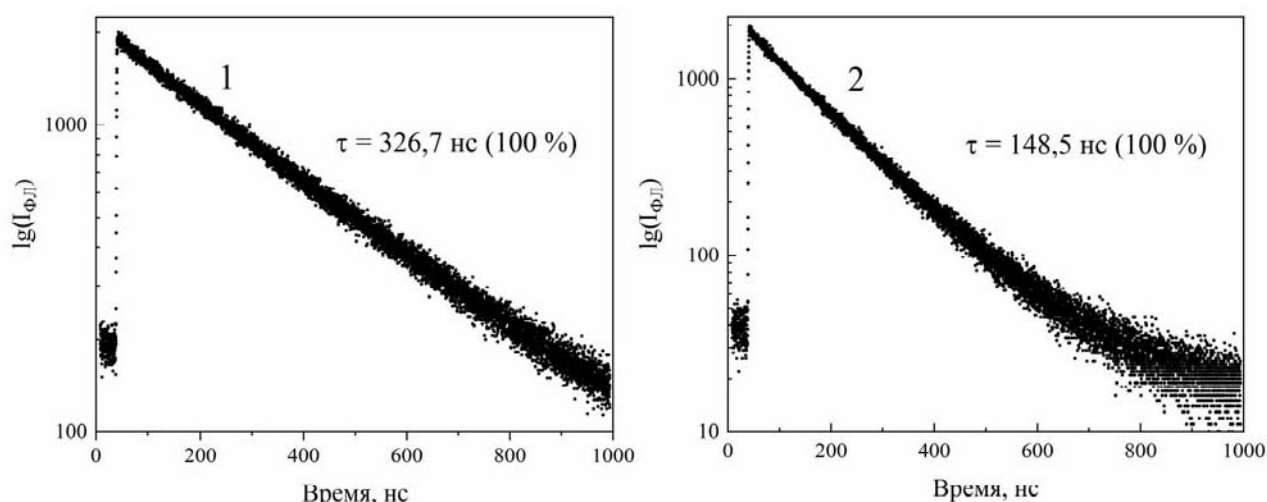


Рис. 3. Кривые затухания ФЛ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$: 1 – в растворе А до введения ДИБАГ; 2 – в растворе Б после введения ДИБАГ. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $V(\text{ДИБАГ}) = 0.2$ мл

При окислении кислородом растворов ААЛ в присутствии комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ –ААЛ происходит возбуждение этого комплекса за счет энергии, выделяющейся в реакции окисления ААЛ, и наблюдается яркая ХЛ в красной области спектра с максимумом при 570 нм (рис. 1, кривая 5), видимая даже невооруженным глазом. Совпадение спектра ХЛ со спектром ФЛ (рис. 1, кривые 4 и 5) реакционного раствора свидетельствует о том, что эмиттером ХЛ является возбужденный комплекс $(\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\text{–ААЛ})^*$.

Высокая яркость красной ХЛ инициировала нас на изучение возможности применения ХЛ для определения содержания рутения в растворах. С целью установления оптимальных условий возбуждения обнаруженной ХЛ впервые было изучено влияние на интенсивность ХЛ концентрации исходных реагентов. Интенсивность ХЛ измерялась в максимумах кинетических зависимостей ХЛ. Увеличение содержания в системе ТЭА в интервале концентраций от $1.0 \cdot 10^{-1}$ до $6.75 \cdot 10^{-1}$ моль/л приводит к линейному росту интенсивности ХЛ (рис. 4).

Увеличение количества загружаемой соли $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ также приводит к росту интенсивности ХЛ. Построенные зависимости интенсивности ХЛ от концентрации рутения (рис. 5) носят линейный характер для всех ААЛ в следующих интервалах концентраций рутения: при окислении ТЭА – от 10^{-7} до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($R^2 = 0.990$), ТИБА – от 10^{-7} до 10^{-4} моль/л ($R^2 = 0.999$), ДИБАГ – от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($R^2 = 0.984$). Измерение концентрации рутения в каждой точке проводилось не менее трех раз. Погрешность измерений составляла не более 5%. Полученные графики могут служить калибровочными кривыми для определения малых концентраций рутения в среде органических растворителей.

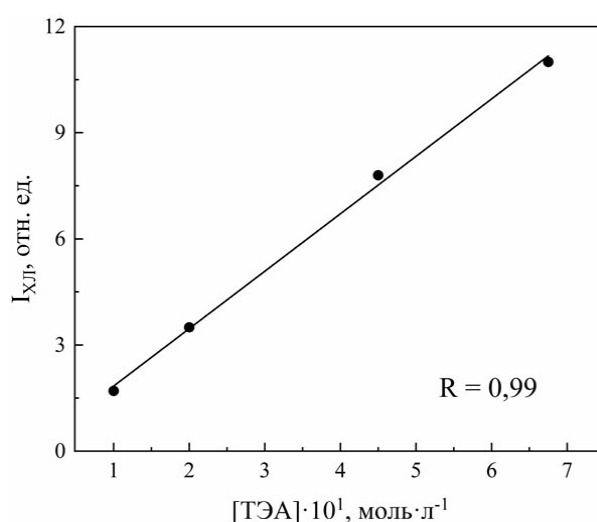


Рис. 4. Зависимость интенсивности ХЛ, возникающей при окислении ТЭА в присутствии $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ –ТЭА, от концентрации ТЭА. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{ТЭА}] = 1.0 \cdot 10^{-1} - 6.75 \cdot 10^{-1}$ моль/л

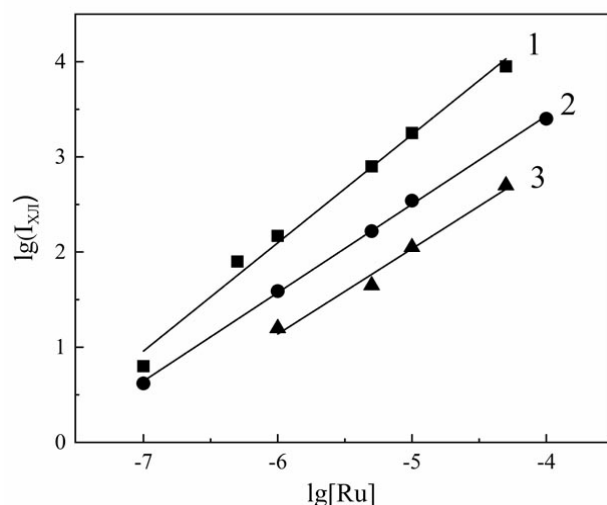


Рис. 5. Зависимость интенсивности ХЛ, возникающей при окислении кислородом в присутствии комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ –ААЛ, от концентрации рутения: 1 – ТЭА; 2 – ТИБА; 3 – ДИБАГ

Для тестирования предлагаемого ХЛ-метода определения рутения были использованы эталонные водные растворы с известными концентрациями рутения. После процедуры пробоподготовки, включающей перевод рутения в органическую фазу в соответствии с методикой, описанной в разделе «Материалы и методы исследования», выполняли хемилюминесцентные измерения. Результаты этих испытаний сведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты поверочных измерений концентрации рутения в модельных водных растворах с последующим переводом рутения в органическую фазу ($P = 0.95$, $n = 5$)

Взято рутения, моль/л	Найдено рутения, моль/л	Относительное стандартное отклонение
Окисление ТЭА		
$1.0 \cdot 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	0.06
$1.0 \cdot 10^{-6}$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	0.03
$1.0 \cdot 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	0.03
Окисление ТИБА		
$2.0 \cdot 10^{-6}$	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	0.03

Литература

1. Kanaoujiya R., Meenakshi, Srivastava S., Singh R., Mustafa G. Recent advances and application of ruthenium complexes in tumor malignancy // *Materials Today Proceedings*.– 2022.– V.72.– Pp.1-6.
2. Kannan N., Radhakrishnan V., Sinha A. Unveiling the anticancer activity of ruthenium and iron complexes // *Inorganic Chemistry Communications*.– 2024.– V.165.– P.112512.
3. Bhowmik R., Panwar A., Bag G., Roy M. Exploring photophysical, photochemical, and photobiological dynamics of binuclear transition metal complexes// *Coordination Chemistry Reviews*.– 2025.– V.537.– P.216689.
4. Roda A. Chemiluminescence and bioluminescence. Past, present and future.– Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011.– 590 p.
5. Dragutan I., Dragutan V., Démonceau A. Editorial of Special Issue Ruthenium Complex: The Expanding Chemistry of the Ruthenium Complexes // *Molecules*.– 2015.– V.20.– Pp.17244-17274.
6. Gorman B. A., Francisa P. S., Barnett N. W. Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) chemiluminescence // *Analyst*.– 2006.– V.131.– Pp.616-639.
7. Булгаков Р. Г., Казаков В. П., Минксер С. К., Джемилев У. М., Толстиков Г. А. Образование комплексов алюминийорганических соединений с $Ru(bipy)_3Cl_2$. Хемилюминесценция при их взаимодействии с O_2 // Доклады АН СССР.– 1983.– Т.273, №3.– С.617-619.
8. Толстиков Г. А., Булгаков Р. Г., Казаков В. П. Хемилюминесценция металлоорганических соединений // Успехи химии.– 1985.– Т. 54, №11.– С.1789-1813.
9. Гордон А., Форд Р.– Спутник химика.–М.: Мир, 1976.– 541 с.
10. 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 $EuX_3 \cdot 6H_2O - THF - R_{3-n}AlH_n - O_2$ ($X = Cl, NO_3$; $R =$

Успешная апробация предложенного подхода, включающая пробоподготовку водных образцов с последующим переводом рутения в органическую фазу, подтверждает практическую применимость методики для анализа рутения и в водных средах. Таким образом, результаты настоящего исследования демонстрируют высокий потенциал хемилюминесцентного метода для разработки нового универсального метода обнаружения и количественного определения малых количеств рутения как в среде органических растворителей, так и в водных растворах.

References

1. Kanaoujiya R., Meenakshi, Srivastava S., Singh R., Mustafa G. [Recent advances and application of ruthenium complexes in tumor malignancy]. *Materials Today Proceedings*, 2022, vol.72, pp.1-6.
2. Kannan N., Radhakrishnan V., Sinha A. [Unveiling the anticancer activity of ruthenium and iron complexes]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, vol.165, p.112512.
3. Bhowmik R., Panwar A., Bag G., Roy M. [Exploring photophysical, photochemical, and photobiological dynamics of binuclear transition metal complexes]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025, vol.537, p.216689.
4. Roda A. [Chemiluminescence and bioluminescence. Past, present and future]. Cambridge, Royal Society of Chemistry Publ., 2011, 590 p.
5. Dragutan I., Dragutan V., Démonceau A. [Editorial of Special Issue Ruthenium Complex: The Expanding Chemistry of the Ruthenium Complexes]. *Molecules*, 2015, vol.20, pp.17244-17274.
6. Gorman B. A., Francisa P. S., Barnett N. W. [Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) chemiluminescence]. *Analyst*, 2006, vol.131, pp.616-639.
7. Bulgakov R. G., Kazakov V. P., Minkser S. K., Dzhemilev U. M., Tolstikov G. A. *Obrazovaniye kompleksov alyuminiyorganicheskikh soyedineniy s $Ru(bipy)_3Cl_2$. Khemilyuminestsentsiya pri ikh vzaimodeystvii s O_2* [Formation of complexes between organoaluminum compounds and $Ru(bipy)_3Cl_2$. Chemiluminescence upon their interaction with O_2]. *Doklady Akademii Nauk SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1983, vol.273, no.3, pp.617-619.
8. Tolstikov G. A., Bulgakov R. G., Kazakov V. P. *Khemiyluminestsentsiya metallorganicheskikh soyedineniy* [Chemiluminescence of organometallic compounds]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 1985, vol.54, pp.1789-1813.

- Bui, Et and Me; $n = 0, 1$) // *Journal of Luminescence*. – 2016. – V. – 172. – Pp.71-82.
11. Булгаков Р. Г., Елисеева С. М., Галимов Д. И. Восстановление Ln^{III} до Ln^{II} в реакции $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}$) с Bu^i_2AlH в ТГФ с образованием растворимых люминесцирующих комплексов $\text{LnCl}_2 \cdot x\text{THF}$ // *Известия АН. Сер. хим.* – 2013. – №11. – С.2345-2348.
12. He W. J., Cao R., Huang B. Q., Wei X. F., Liang L. J. Enhanced Red Fluorescence Emissions of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ in DNA Complexes // *Key Engineering Materials*. – 2020. – V.842. – Pp.145-152.
13. Wang Y., Felder P.S., Mesdom P., Blacque O., Mindt T.L., Cariou K., Gasser G. Towards Ruthenium(II)–Rhenium(I) Binuclear Complexes as Photosensitizers for Photodynamic Therapy // *ChemBioChem*. – 2023. – V.24. – P.e202300467.
14. Lachish U., Infelta P. P., Gratzel M. Optical absorption spectrum of excited ruthenium tris-bipyridyl ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) // *Chemical Physics Letters*. – 1979. – V.62. – Pp.317-319.
15. Kalyanasundaram K. Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)-ruthenium(II) and its analogues // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1982. – V.46. – Pp.159-244.
16. Demas J. N., DeGraff A. Design and Applications of Highly Luminescent Transition Metal Complexes // *Analytical Chemistry*. – 1991. – V.63. – Pp.829A-837A.
17. Sciuto E. L., Santangelo M. F., Villaggio G., Sinatra F., Bongiorno C., Nicotra G., Libertino S. Photo-physical characterization of fluorophore $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ for optical biosensing applications // *Sensing and Bio-Sensing Research*. – 2015. – V.6. – Pp.67-71.
18. Paris J. P., Brandt W. W. Charge Transfer luminescence of a ruthenium(II) chelate // *Journal of the American Chemical Society*. – 1959. – V.81, №18. – Pp.5001-5002.
9. Gordon A. J., Ford R. A. *Sputnik khimika* [The Chemist's Companion]. Moscow, Mir Publishers, 1976, 541 p.
10. 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 $\text{EuX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -THF- $\text{R}_3\text{-nAlHn-O}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$; $\text{R} = \text{Bui}, \text{Et}$ and Me ; $n = 0, 1$) // *Journal of Luminescence*, 2016, V. 172, pp.71-82.
11. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. [Reduction of Ln^{III} to Ln^{II} in reactions of $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}$) with Bu^i_2AlH in THF. The formation of soluble luminescent complexes $\text{LnCl}_2 \cdot x\text{THF}$]. *Russian Chemical Bulletin*, 2013, vol.62, no.11, pp.2345-2348.
12. He W. J., Cao R., Huang B. Q., Wei X. F., Liang L. J. [Enhanced Red Fluorescence Emissions of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ in DNA Complexes]. *Key Engineering Materials*, 2020, vol.842, pp.145-152.
13. Wang Y., Felder P.S., Mesdom P., Blacque O., Mindt T.L., Cariou K., Gasser G. [Towards Ruthenium(II)–Rhenium(I) Binuclear Complexes as Photosensitizers for Photodynamic Therapy]. *ChemBioChem*, 2023, vol.24, p.e202300467.
14. Lachish U., Infelta P. P., Gratzel M. [Optical absorption spectrum of excited ruthenium tris-bipyridyl ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)]. *Chemical Physics Letters*, 1979, V. 62, pp.317-319.
15. Kalyanasundaram K. [Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)-ruthenium(II) and its analogues]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1982, vol.46, pp.159-244.
16. Demas J. N., DeGraff A. [Design and Applications of Highly Luminescent Transition Metal Complexes]. *Analytical Chemistry*, 1991, vol.63, pp.829A-837A.
17. Sciuto E. L., Santangelo M. F., Villaggio G., Sinatra F., Bongiorno C., Nicotra G., [Libertino S. Photo-physical characterization of fluorophore $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ for optical biosensing applications]. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2015, vol.6, pp.67-71.
18. Paris J. P., Brandt W. W. [Charge Transfer luminescence of a ruthenium(II) chelate]. *Journal of the American Chemical Society*, 1959, vol.81, no.18, pp.5001-5002.