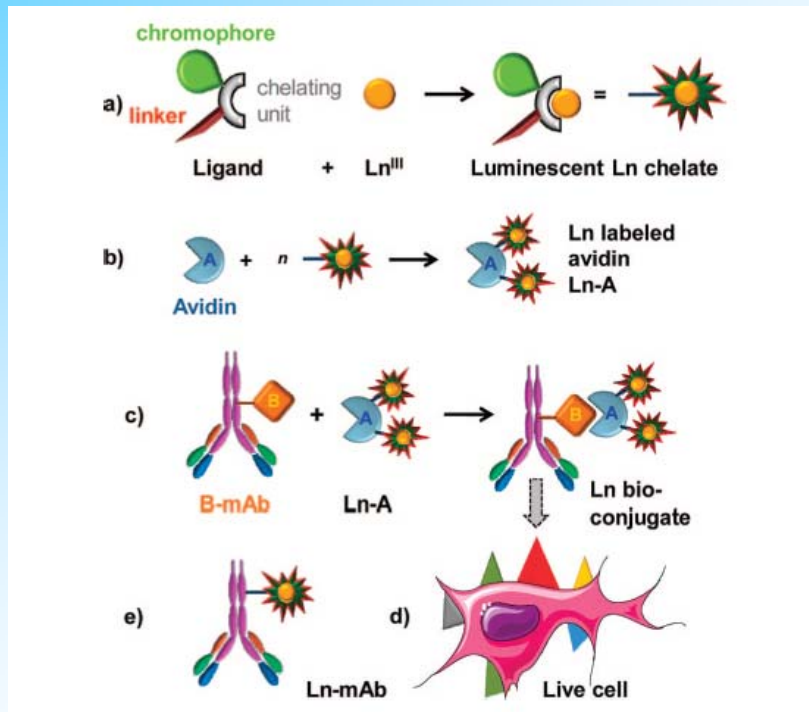


**ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ  
ЛАНТАНОИДОВ  
В РЕАКЦИЯХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСИДАМИ**

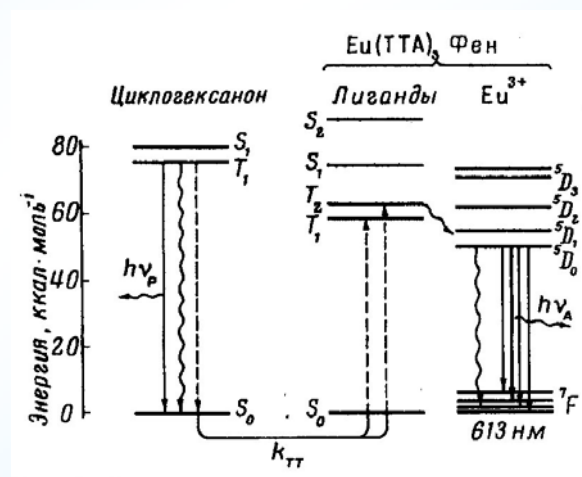
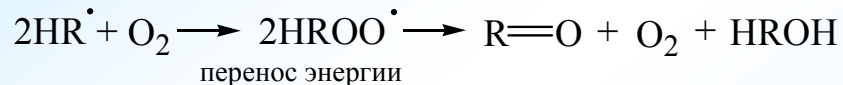
**Казаков Д.В., Сафаров Ф.Э.**

**ИОХ УНЦ РАН, г. Уфа**

## Люминесцентная метка



## Окисление орг. соединений



## Распад диоксетанов



# Хемилюминесценция в реакции диметилдиоксирана 3 с $\beta$ -дикетонатными комплексами европия

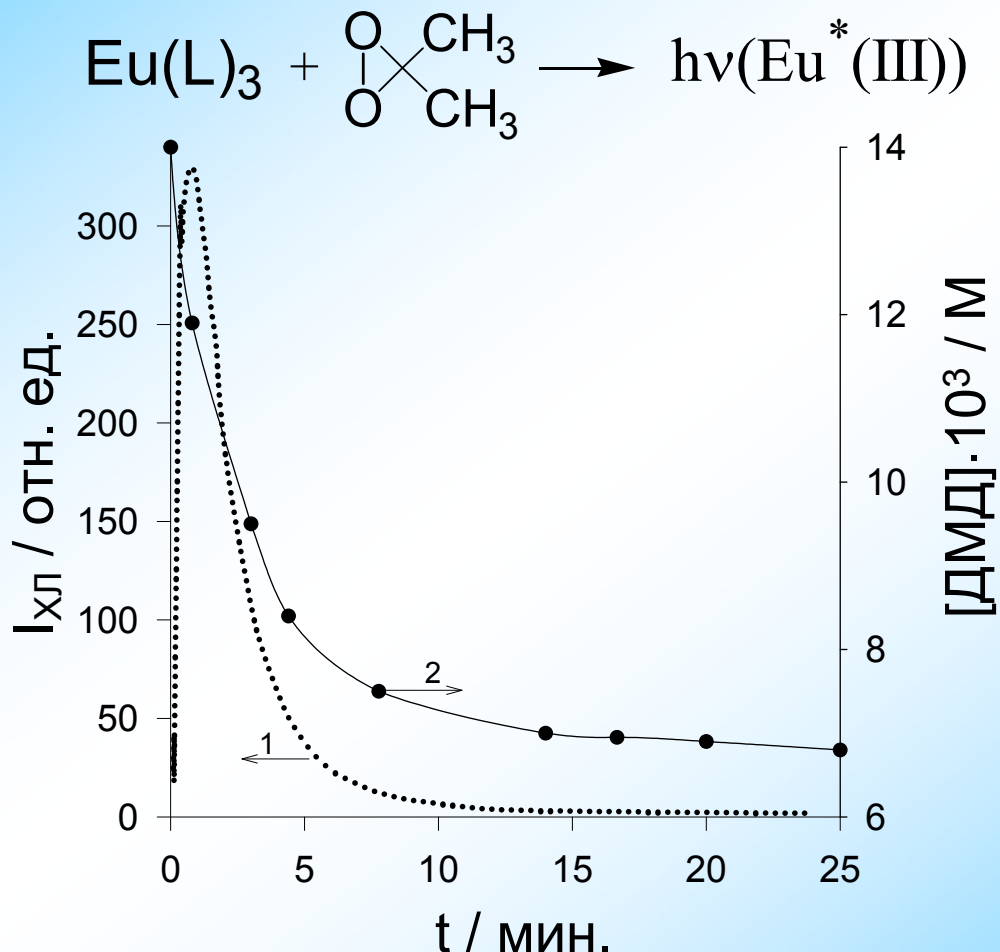


Рис. 1. Кинетика затухания ХЛ (1) и расходования диметилдиоксирана (2) в реакции с  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ . (ацетон, 20 °С,  $[\text{Eu}(\text{FOD})_3] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{ДМД}] = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\text{N}_2$ ).

**FOD - 2.2 - диметил-6.6.7.7.8.8.8-гептафтор-3.5-октандион**

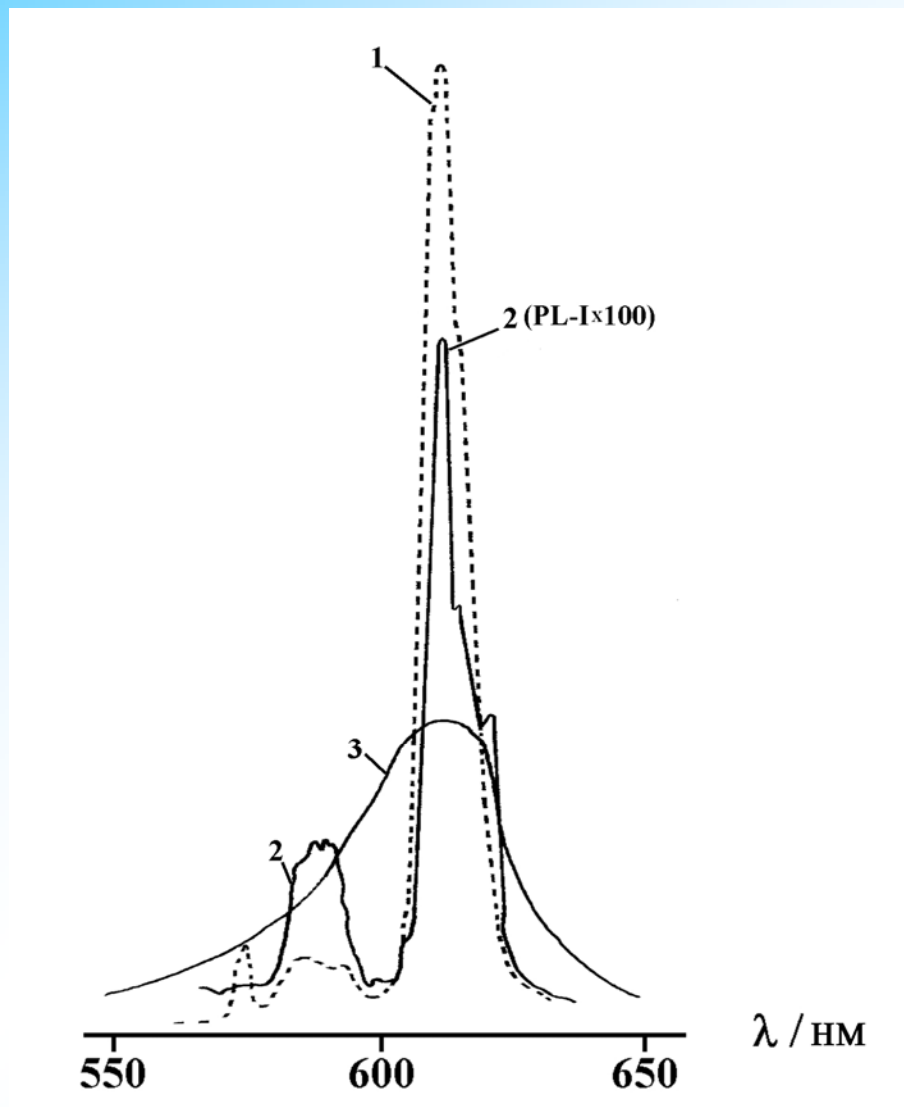


Рис. 2. 1 - Спектр люминесценции  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  (ацетон, 20 °С,  $\lambda_{\text{возб.}}=390$  нм). 2 - Спектр люминесценции продуктов реакции  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  с ДМД (ацетон, 20 °С,  $[\text{Eu}(\text{FOD})_3]=3 \cdot 10^{-3}$  М,  $[\text{ДМД}]_0=3 \cdot 10^{-2}$  М,  $\lambda_{\text{возб.}}=390$  нм). 3 - Спектр ХЛ, записанный в реакции ДМД с  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  (ацетон, 50 °С,  $[\text{Eu}(\text{FOD})_3]_0=5.0 \cdot 10^{-3}$  М,  $[\text{ДМД}]_0=1.2 \cdot 10^{-2}$  М,  $\text{N}_2$ ).

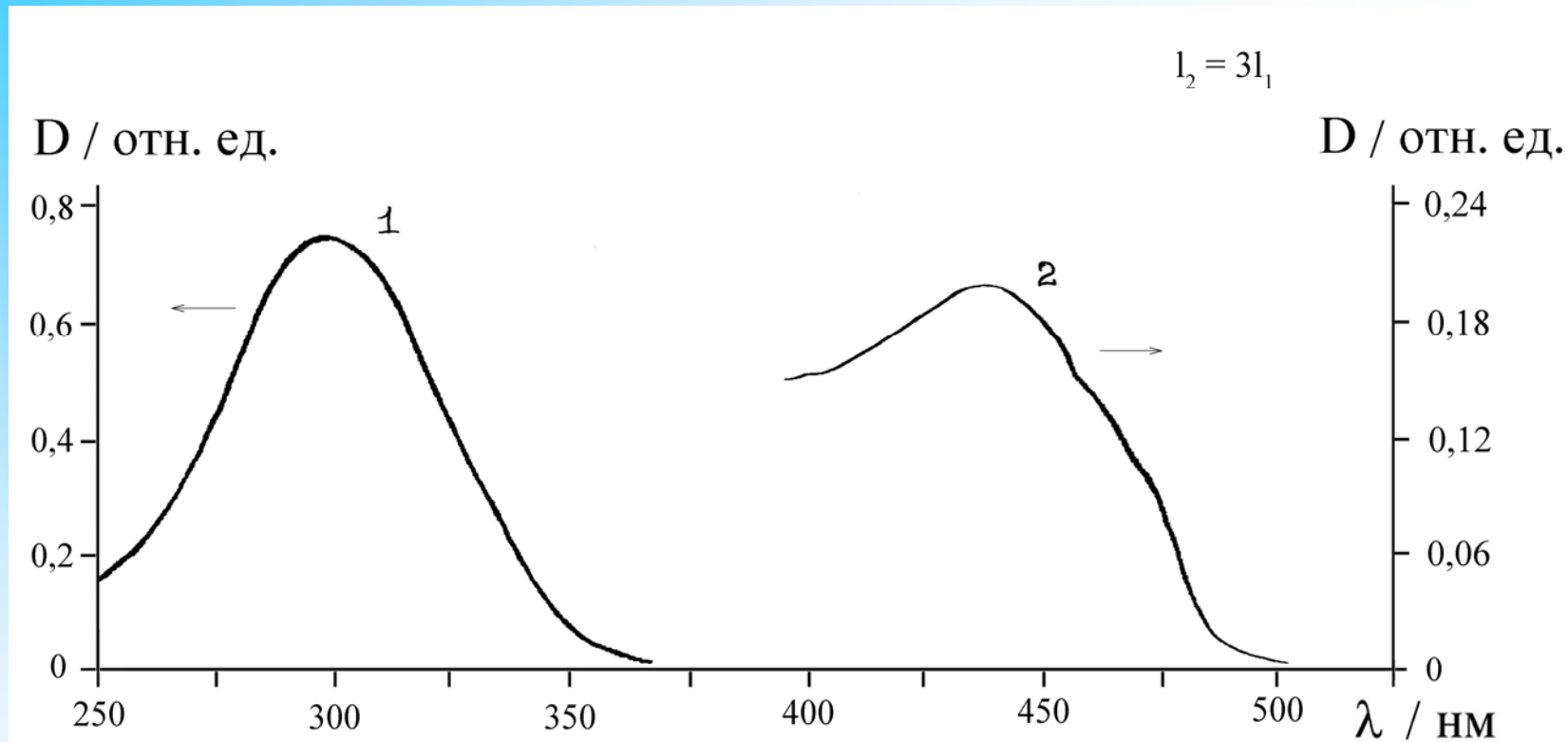


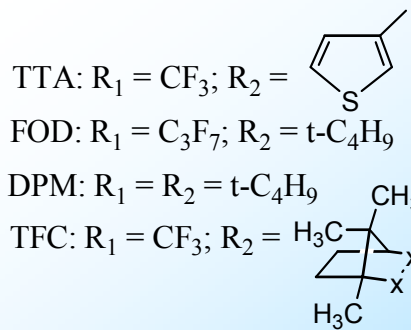
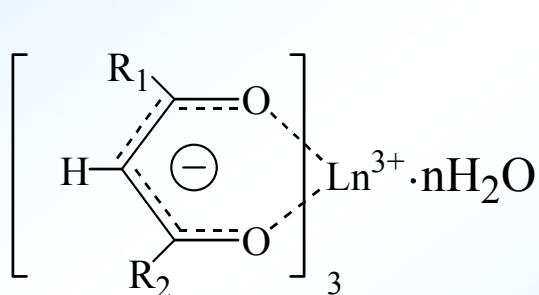
Рис. 3. 1 - Спектр поглощения исходного  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ . 2 – Спектр поглощения реакционной смеси, записанный после реакции  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  с ДМД ( $\text{CCl}_4$ , 20 °С,  $[\text{Eu}(\text{FOD})_3]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  М,  $[\text{ДМД}]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$  М,  $\text{N}_2$ ).

Таблица 1. Количество ДМД, прореагировавшего в ХЛ реакции с  $\text{Eu}(\text{L})_3$  (ацетон, 20 °С,  $[\text{Eu}(\text{L})_3]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ,  $\text{N}_2$ ).

$\text{Eu}(\text{L})_3$	Начальная концентрация ДМД $[\text{ДМД}]_0 \cdot 10^3, \text{ М}$	Прореагировавший пероксид $[\text{ДМД}] \cdot 10^3, \text{ М}$	Соотношение ДМД/ $\text{EuL}_3$
$\text{Eu}(\text{FOD})_3$	6.0	5.9	5.9/1
	10.0	6.1	6.1/1
	20.0	6.5	6.5/1
$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	6.0	5.9	5.9/1
	10.0	5.9	5.9/1
	15.0	6.1	6.1/1
$\text{Eu}(\text{TТА})_3$	8.0	6.0	6.0/1
	12.0	5.9	5.9/1
	15.0	6.1	6.1/1
$\text{Eu}(\text{TFC})_3$	6.0	3.0	3.0/1

Таблица 2. Хемилюминесцентные характеристики в реакции ДМД с  $\text{Eu}(\text{L})_3$ .  
(ацетон, 20 °С,  $[\text{Eu}(\text{L})_3]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{ДМД}]_0 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{N}_2$ ).

$\text{Eu}(\text{L})_3$	Светосумма, фотон/мл	Выход ХЛ, эйнштейн·моль <sup>-1</sup>	Максимальная интенсивность, фотон·с/мл
$\text{Eu}(\text{FOD})_3$	$2.17 \cdot 10^{12}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	$8.01 \cdot 10^{11}$
$\text{Eu}(\text{TТА})_3$	$1.37 \cdot 10^{10}$	$3.8 \cdot 10^{-9}$	$7.15 \cdot 10^9$
$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	$1.32 \cdot 10^{11}$	$3.6 \cdot 10^{-8}$	$6.74 \cdot 10^{10}$
$\text{Eu}(\text{TFC})_3$	$1.76 \cdot 10^{12}$	$4.9 \cdot 10^{-7}$	$2.09 \cdot 10^{11}$



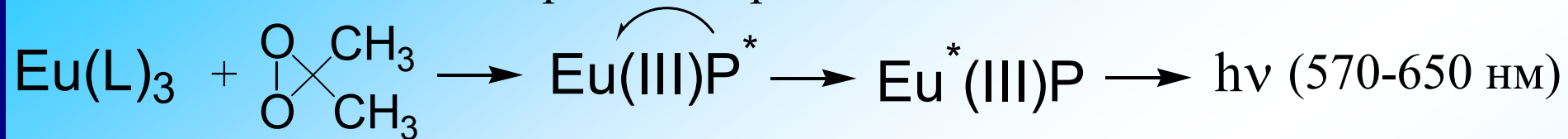
2 - теноилтрифторацетон

2.2 - диметил-6.6.7.7.8.8.8-гептафтор-3.5-октандион

дипивавоилметан (2.2.6.6-тетраметил-3.5-гептандион)

3-(трифторметилгидроксиметил)камфорат

перенос энергии



L - лиганд (TTA, FOD, DPM, TFC)

P - продукт окисления лиганда ДМД

➤ Предложен новый тип хемилюминесценции лантаноидов, согласно которому возбуждение европия происходит за счет энергии, выделяющейся при окислении лигандов комплекса.

— отличие спектров поглощения исходного комплекса и продукта реакции с ДМД

— отличие спектров флуоресценции исходного комплекса и продукта реакции с ДМД

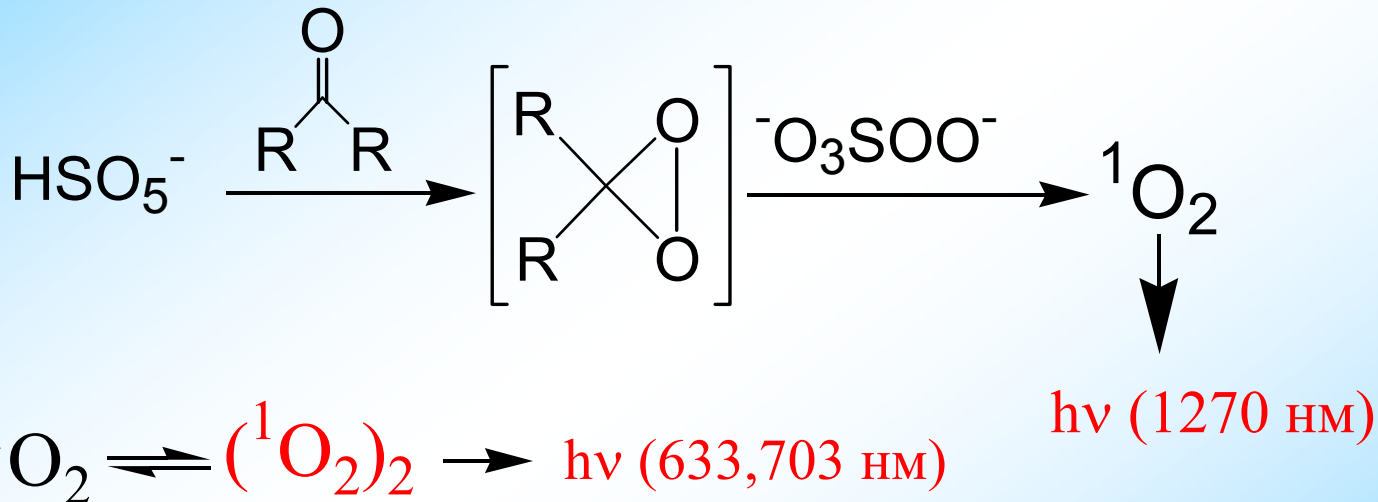
— отличие спектров ЯМР и ИК исходного комплекса и продукта реакции с ДМД

— кинетика хемилюминесценции



# Хемилюминесценция в системе: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 / \text{KHSO}_5 / \text{ацетон}$

➡ Распад кислоты Каро<sup>1</sup> в растворе сопровождается хемилюминесценцией в ближней инфракрасной и видимой области спектра.



➡ Интенсивность хемилюминесценции в видимом спектральном диапазоне в реакции  $\text{KHSO}_5$  с ацетоном в водном растворе, очень мала, а выход ХЛ, даже в присутствии активатора свечения – нитрата европия, составляет менее чем:

$$\eta_{\text{ХЛ}} < 1.0 \times 10^{-11} \text{ эйнштейн/моль.}$$

<sup>1</sup> Источник  $\text{KHSO}_5$  – оксон:  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$



В твердой фазе хемилюминесценция может наблюдаться невооруженным глазом:

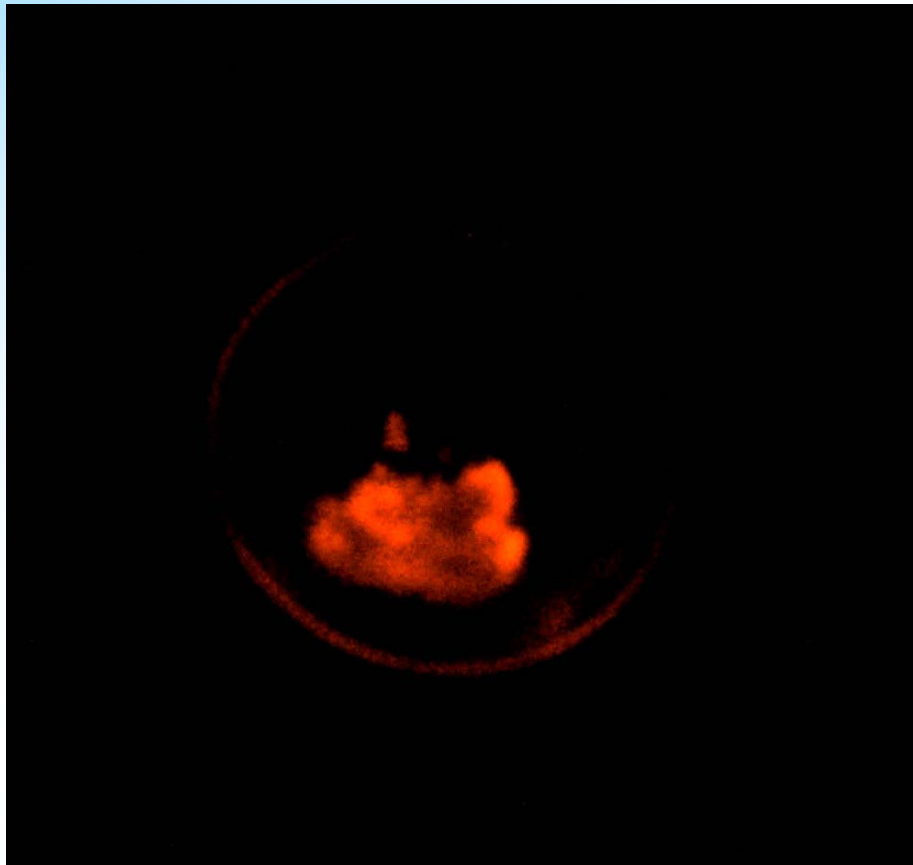


Рис. 4. Фотография свечения, наблюдающегося при добавлении 0.5 мл жидкого ацетона к смеси порошков 50 мг оксона (0.145 ммоль) и 50 мг  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.112 ммоль) при 200 С.

Эмиттер свечения – возбужденный ион  $\text{Eu}^*(\text{III})$  ( $\lambda_{\text{max}} = 615 \text{ нм}$ )

11

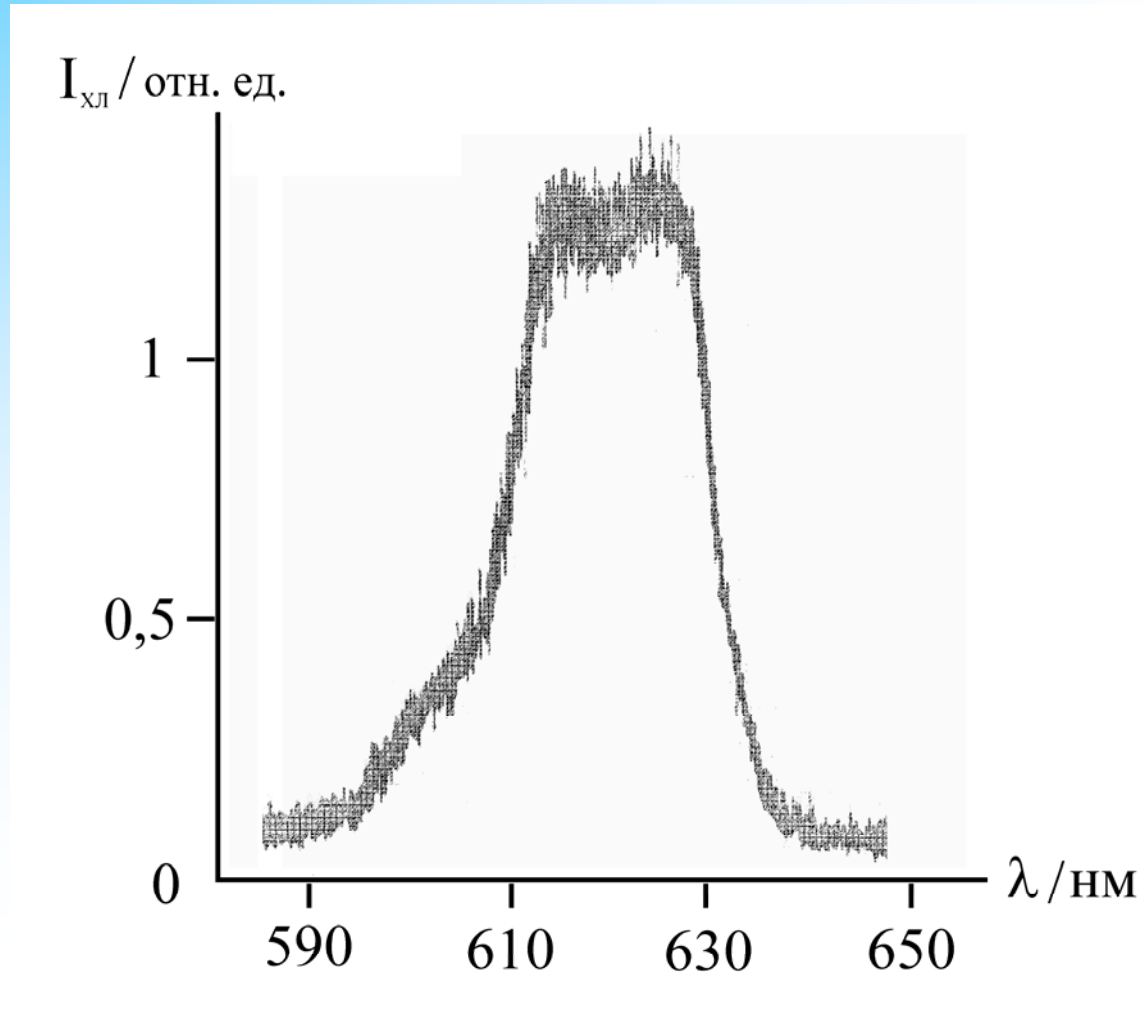
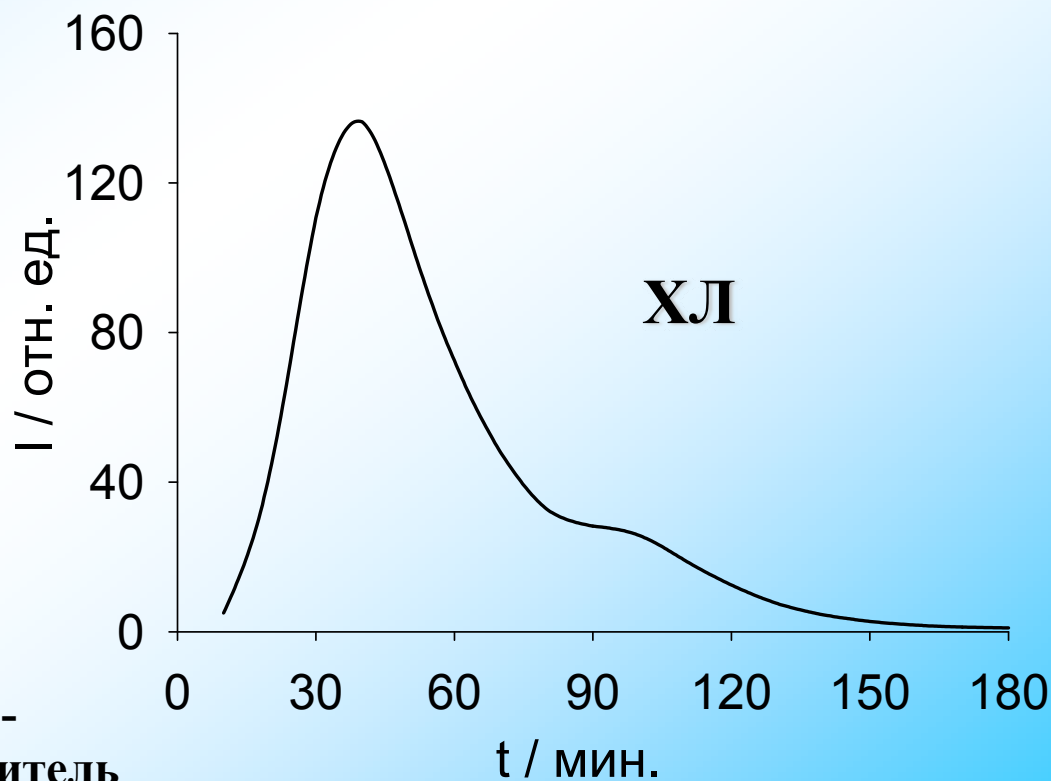
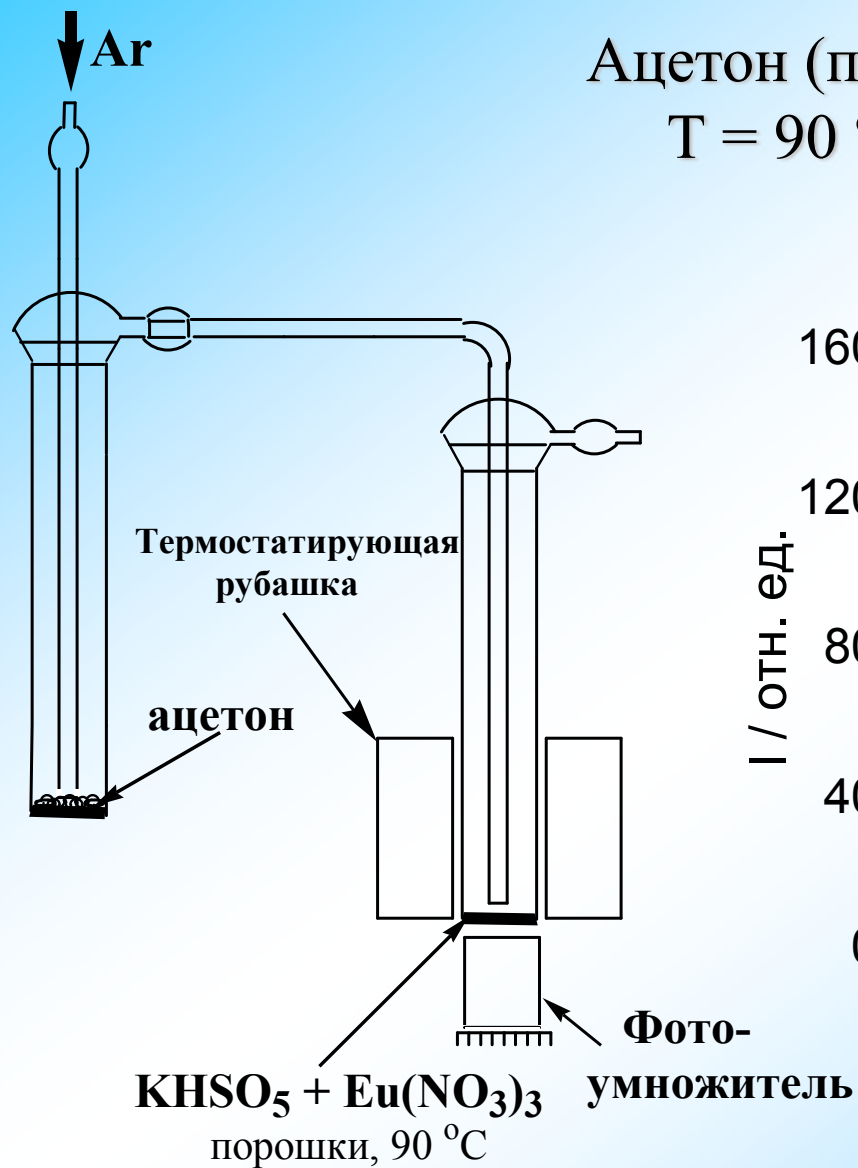
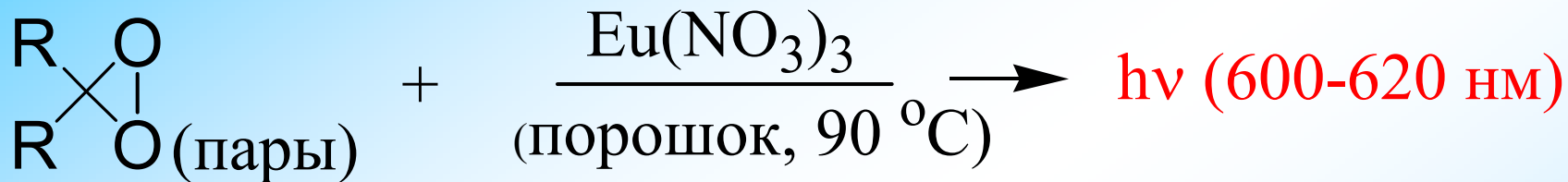


Рис. 5. Спектр хемилуминесценции, записанный при взаимодействии 0,1 мл жидкофазного ацетона со смесью порошков 20 мг оксона (0.058 ммоль) и 17 мг  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.038 ммоль) при 90 С.

Ацетон (жидкая фаза):  $\eta_{\text{ХЛ}} = 1.0 \times 10^{-7}$  эйнштейн/моль  
 $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $S = 4.3 \times 10^{-12}$  эйнштейн

Ацетон (пары):  $\eta_{\text{ХЛ}} = 2.0 \times 10^{-7}$  эйнштейн/моль  
 $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $S = 6.7 \times 10^{-12}$  эйнштейн



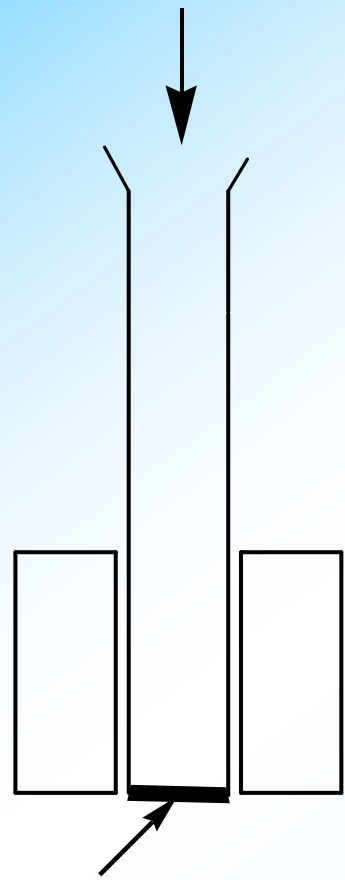


$$\eta_{\text{ХЛ}} = 2.2 \times 10^{-7} \text{ эйнштейн/моль}$$

➤ ЯМР анализ реакционной смеси, выполненный после завершения спада ХЛ, выявил наличие ацетона и метилацетата - продукта изомеризации диметилдиоксирана.

# Хромато-масс-спектрометрическое исследование ХЛ системы

ацетон  
(жидкий)



Наблюдается образование O<sub>2</sub>  
и оксидов азота: NO и NO<sub>2</sub>

**KHSO<sub>5</sub> + Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**  
(порошки, 90 °C)

# Температурные зависимости времени жизни флуоресценции европия в $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

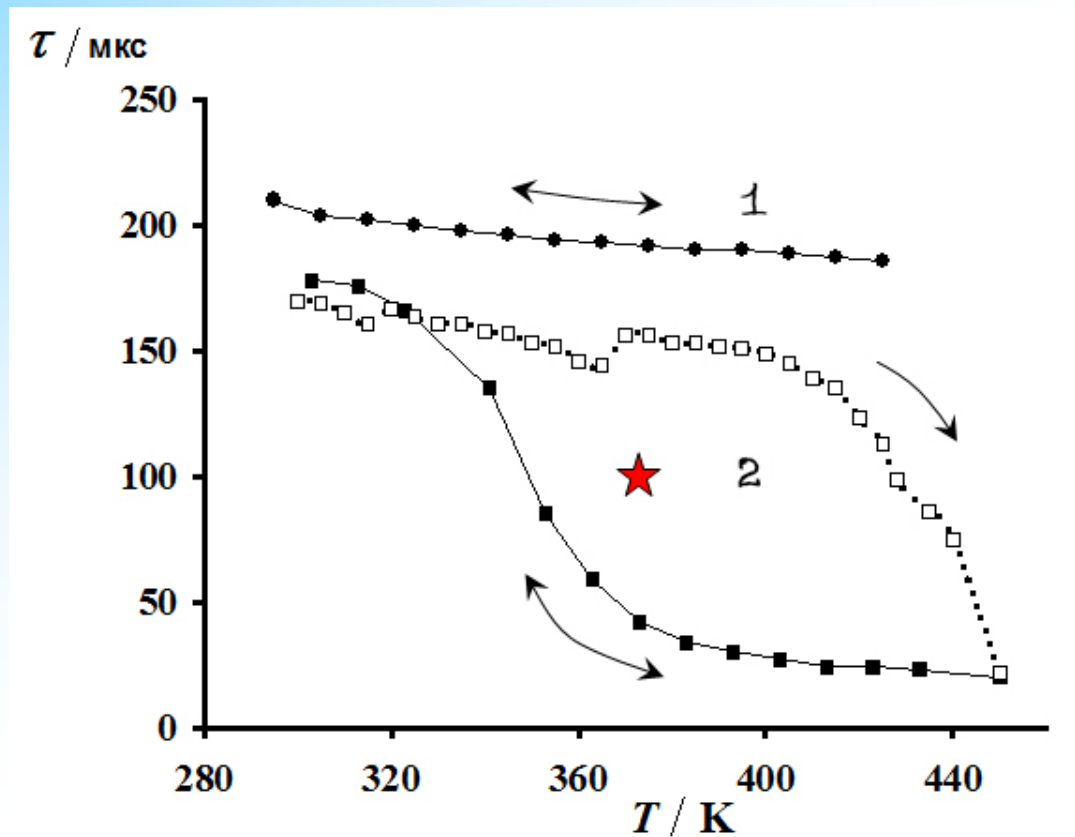


Рис. 6. Температурные зависимости времени жизни ФЛ ( $\tau$ )  $\text{Eu}^*(\text{III})$ :  
1 -  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; 2 -  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( — нагрев, — охлаждение).

★ -  $\tau$  ФЛ расплава  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  после добавления ацетона при 90 °С.

# Температурные зависимости времени жизни $\text{Eu(III)}^*$ в смеси: $\text{Eu(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{KHSO}_5$

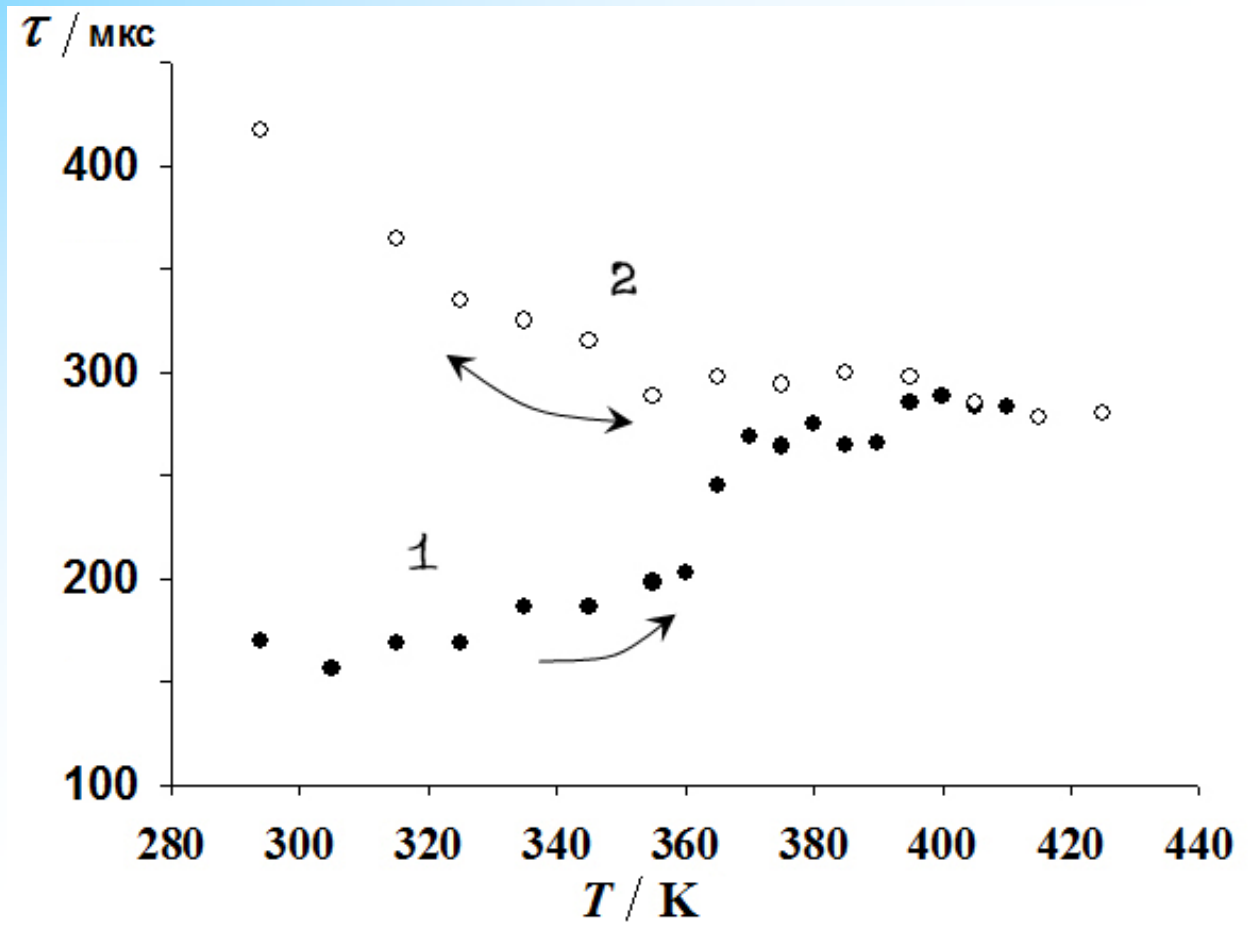


Рис. 7. Температурные зависимости ( $\tau$ ) ФЛ  $\text{Eu(III)}^*$  в смеси порошков  $\text{Eu(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KHSO}_5$ : 1 – нагрев; 2 – повторный нагрев.



# Дериватографическое исследование

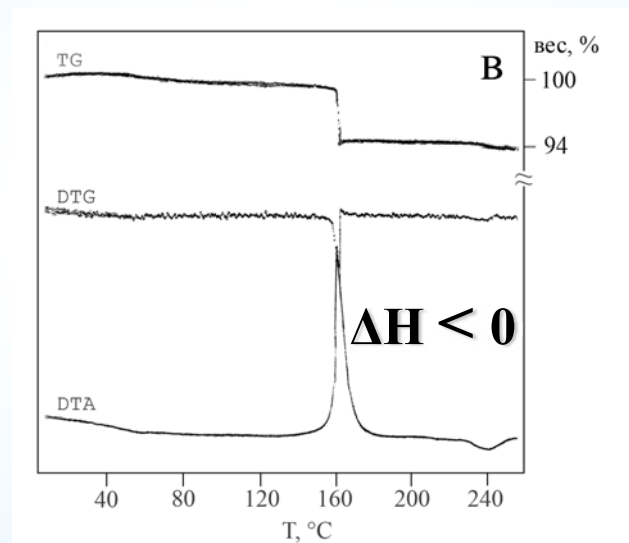
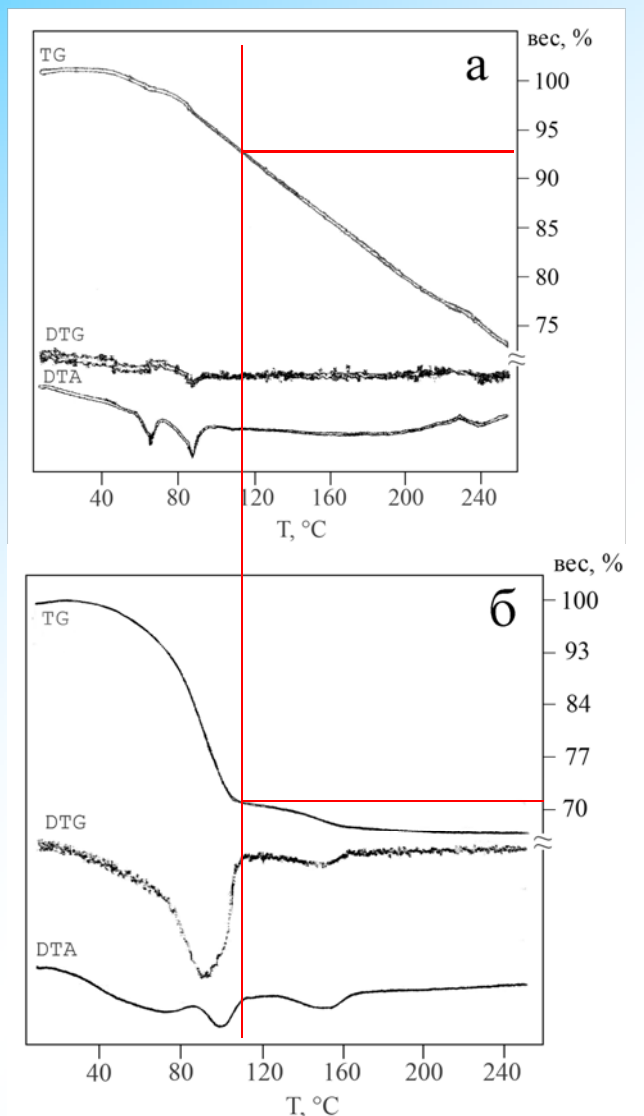
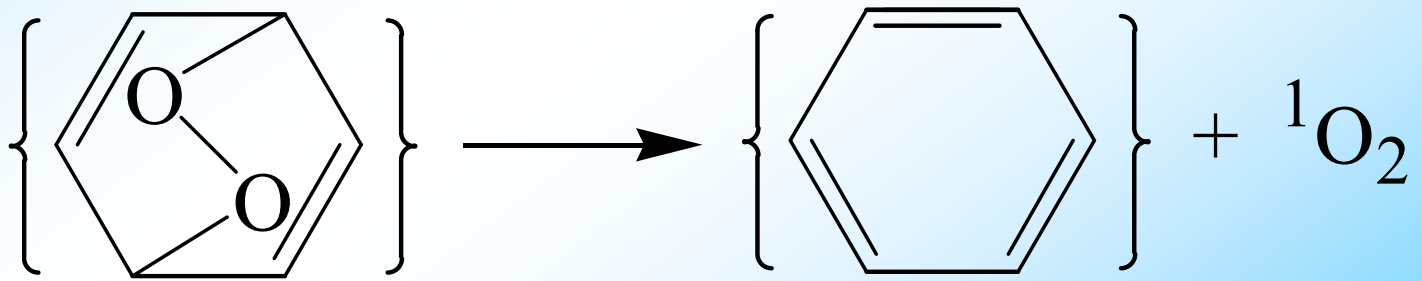
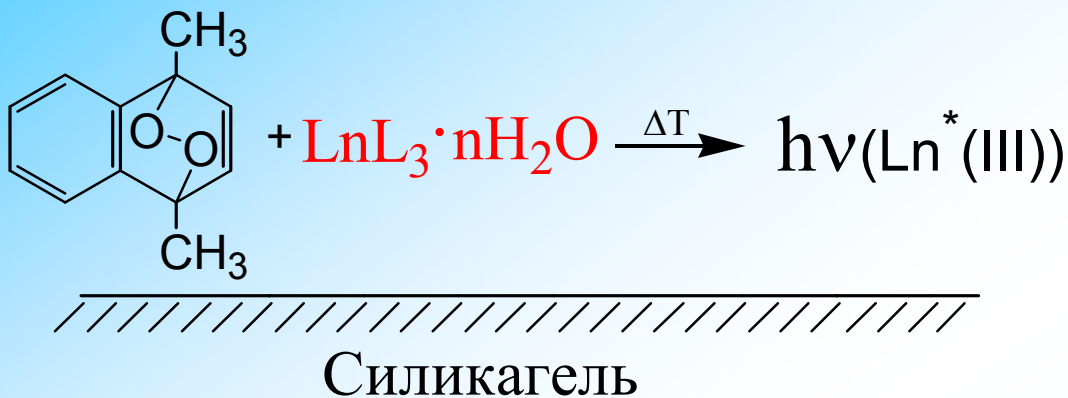


Рис. 8. Типовые дериватограммы образцов  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (а), нитрата европия с оксоном (б) и оксона (в). Скорость нагрева 5 °С в минуту.

**Хемилюминесценция при распаде эндопероксида  
1,4-диметилнафталина в присутствии  
*β*-дикетонатных комплексов лантаноидов на  
поверхности силикагеля**





**Nd(TTA)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O**

**Yb(TTA)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O**

**Eu(TTA)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O**

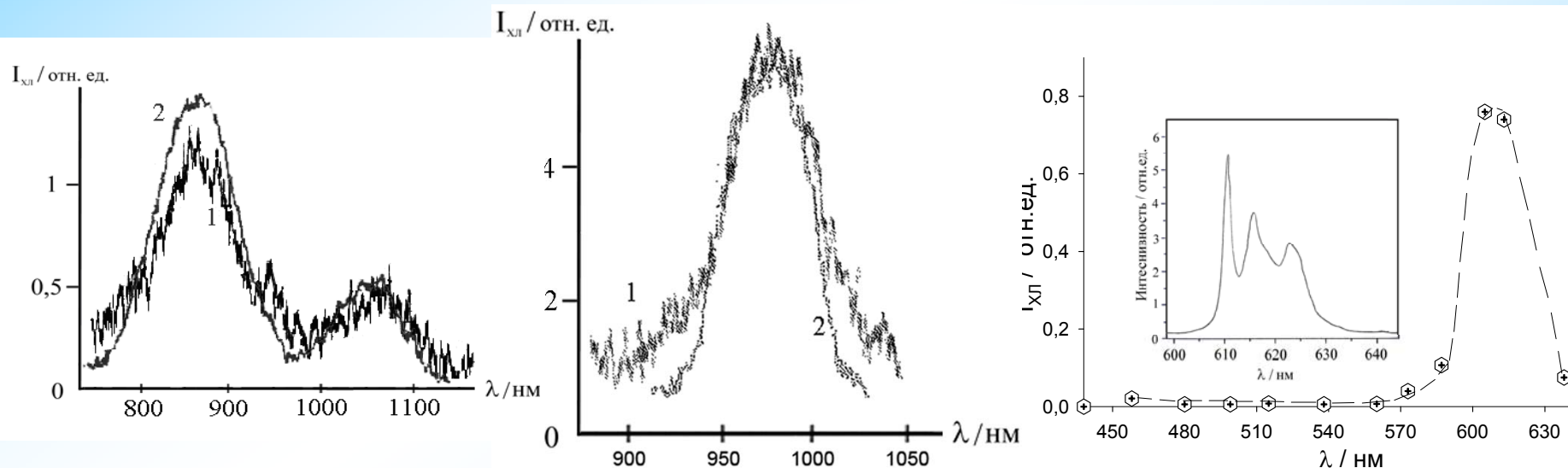
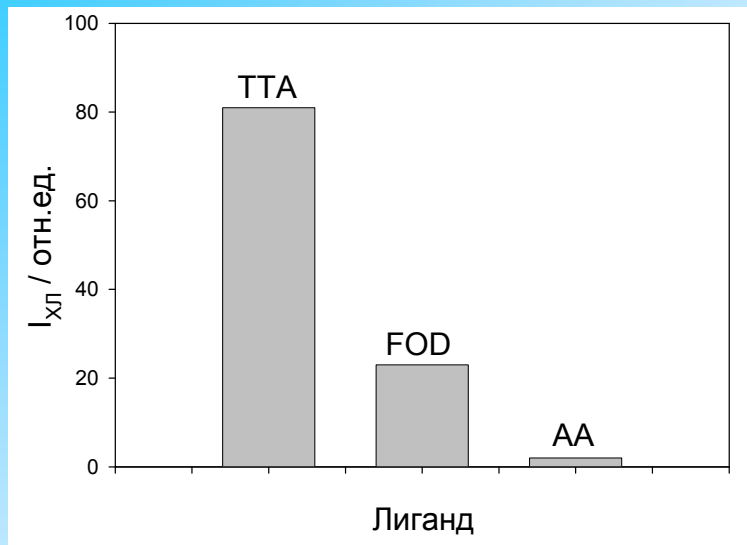


Рис. 9. 1 - Спектр хемилюминесценции при распаде ЭДМН на поверхности силикагеля в присутствии  $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (90 °С;  $[\text{ЭДМН}] = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/г;  $[\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/г). 2 - Спектр фотолюминесценции  $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , сорбированного на поверхности силикагеля. (силикагель: 0.160 мм; 600 м<sup>2</sup>/г).

## Yb(L)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O



## Eu(L)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O

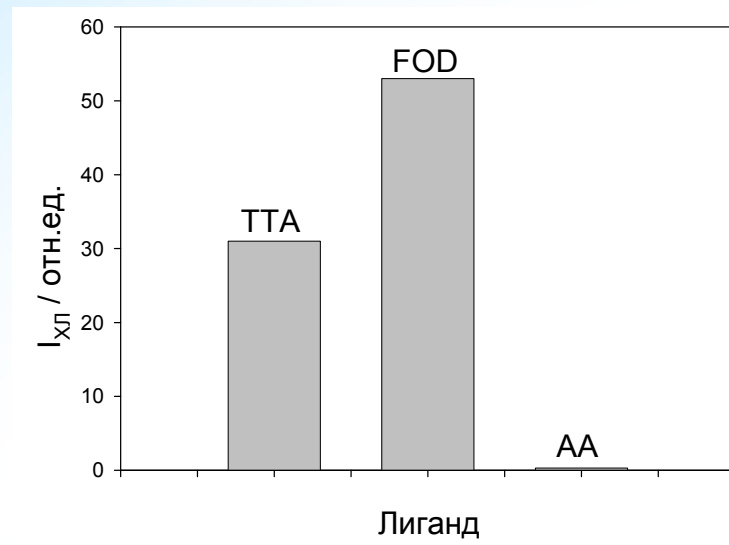


Рис. 10. Зависимость интенсивности свечения при  $\lambda_{\text{max}}$  1000 нм (Yb(III)) и 615 нм (Eu(III)), возникающего при распаде ЭДМН на поверхности силикагеля в присутствии комплексов лантаноидов от природы лиганда (силикагель: 0.125 – 0.160 мм; 600 м<sup>2</sup>/г; 90 °С; [ЭДМН] = 1.0·10<sup>-4</sup> моль/г; [Ln(ТТА)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O] = 0.4·10<sup>-4</sup> моль/г).

Соотношение квантовых выходов ФЛ	Соотношение интенсивности ХЛ
$\varphi_{\text{Eu(ТТА)}_3} / \varphi_{\text{Eu(FOD)}_3} / \varphi_{\text{Eu(АА)}_3} = 0.9/1.2/0.1 \%$ (толуол)	$I_{\text{Eu(ТТА)}_3} / I_{\text{Eu(FOD)}_3} / I_{\text{Eu(АА)}_3} = 1/1.70/0.01$
$\varphi_{\text{Eu(ТТА)}_3} / \varphi_{\text{Eu(FOD)}_3} / \varphi_{\text{Eu(АА)}_3} = 0.90/1.80/0.05 \%$ (CH <sub>3</sub> CN)	
$\varphi'_{\text{Yb(ТТА)}_3} / \varphi'_{\text{Yb(АА)}_3} = 100/21 \%$ (CH <sub>3</sub> CN)	$I_{\text{Yb(ТТА)}_3} / I_{\text{Yb(АА)}_3} = 1/0.02$

$\varphi'$  - относительный квантовый выход.

Величина энергетического зазора между основным и резонансным уровнями лантаноида: у Yb(III) -  $10250 \text{ см}^{-1}$ , у Eu(III) -  $12300 \text{ см}^{-1}$ , у Nd(III) -  $5400 \text{ см}^{-1}$ .

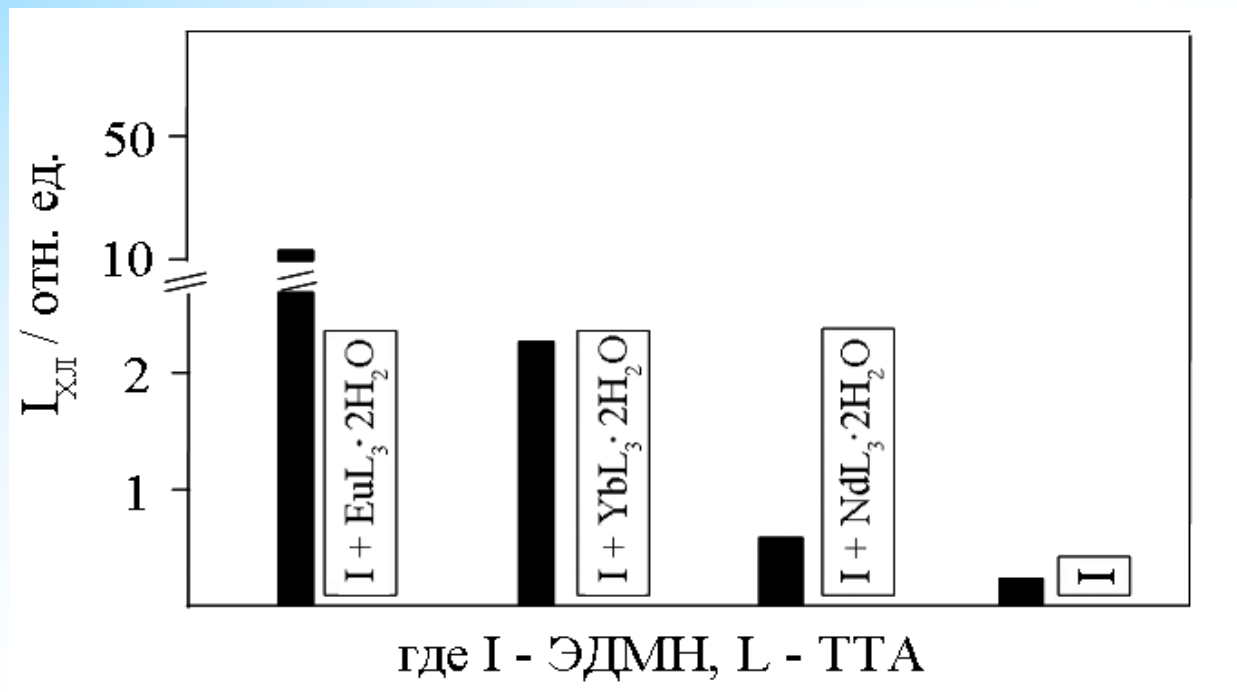


Рис. 11. Максимальная интенсивность ХЛ при распаде ЭДМН на поверхности силикагеля в присутствии комплексов металлов; (силикагель: 0.125 – 0.160 мм; 600 м<sup>2</sup>/г; 90 С; [ЭДМН] =  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/г; [Ln(ТТА)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O] =  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/г).

Таблица 4. Характеристики ХЛ, возникающей в реакции распада ЭДМН на силикагеле в присутствии нанесенных на него комплексов  $\text{Eu}(\text{L})_3$ .

$\text{Eu}(\text{L})_3$	Светосумма, фотон/мл	Выход ХЛ, эйнштейн·моль <sup>-1</sup>	Максимальная интенсивность, фотон·с/мл
$\text{Eu}(\text{FOD})_3$	$4.0 \cdot 10^{14}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{14}$
$\text{Eu}(\text{TТА})_3$	$1.7 \cdot 10^{14}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{13}$

Таблица 5. Относительные выходы ХЛ при распаде ЭДМН на поверхности силикагеля в присутствии нанесенных на него комплексов  $\text{Nd}(\text{L})_3$  и  $\text{Yb}(\text{L})_3$ .

$\text{Ln}(\text{L})_3$	Относительный выход ХЛ, %
$\text{Yb}(\text{TТА})_3$	100.0
$\text{Yb}(\text{FOD})_3$	44.4
$\text{Yb}(\text{AA})_3$	20.8
$\text{Nd}(\text{TТА})_3$	51.1
$\text{Nd}(\text{FOD})_3$	24.4
$\text{Nd}(\text{AA})_3$	25.5

# Эффект 1.4-диазабцикло[2.2.2]октана (ДАБЦО) 23

Хемилюминесценция  $\text{Ln}^*(\text{III})$ , наблюдаемая при взаимодействии эндопероксида со всеми исследуемыми хелатами:  $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}(\text{FOD})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln}(\text{III}) = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb}$ , существенно подавляется добавками ДАБЦО - известного тушителя  $^1\text{O}_2$ .

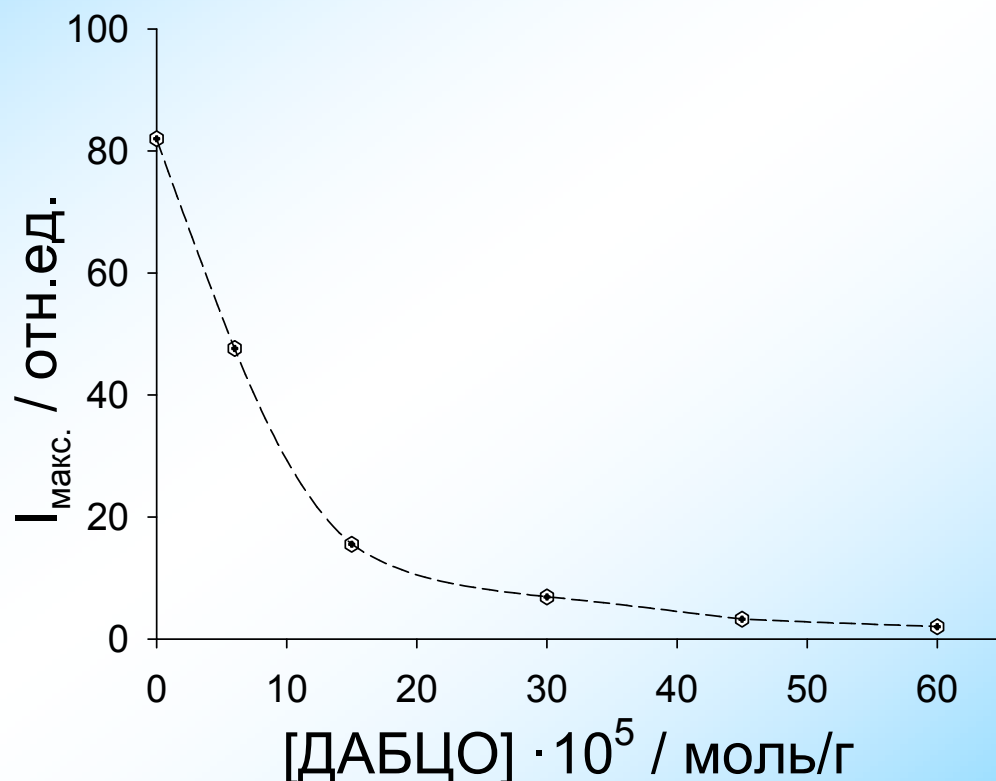


Рис. 12. Зависимость  $I_{\text{макс}}$  от концентрации ДАБЦО при распаде ЭДМН на поверхности силикагеля в присутствии  $\text{Yb}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (60 °С;  $[\text{Yb}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/г;  $[\text{ЭДМН}] = 1.2 \cdot 10^{-4}$  моль/г).

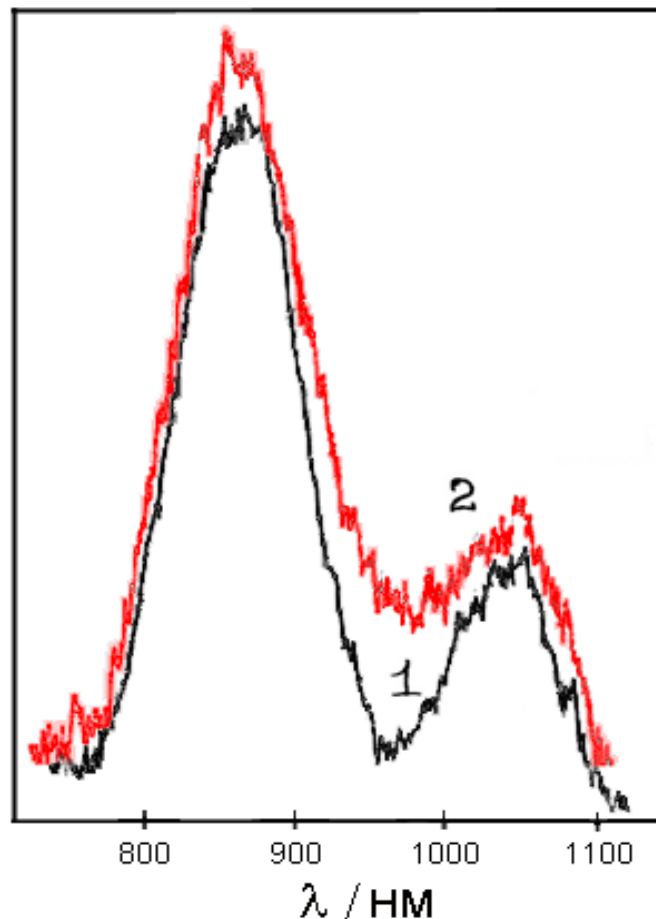


Рис. 13. Спектры ФЛ сорбированного на силикагеле  $\text{Nd}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в присутствии (1) и в отсутствии (2) ДАБЦО ( $[\text{ДАБЦО}] = 1.5 \cdot 10^{-4}$  моль/г;  $[\text{Nd}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/г).



**Синглетный кислород играет ключевую роль в обнаруженной хемилюминесценции.**



1. Выявлена и исследована ХЛ, возникающая в видимой области спектра при взаимодействии диметилдиоксирана с рядом  $\beta$  - дикетонатных комплексов европия ( $\text{Eu}(\text{TТА})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ ) в растворе. Предложен новый тип хемилюминесценции лантаноидов, согласно которому возбуждение европия происходит за счет энергии, выделяющейся при окислении пероксидом лигандов координационной сферы металла.
2. Определен выход хемилюминесценции в реакции диметилдиоксирана с  $\text{Eu}(\text{TТА})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ , который лежит в диапазоне  $3.8 \cdot 10^{-9} - 6.0 \cdot 10^{-7}$  эйнштейн/моль и коррелирует с квантовым выходом люминесценции комплексов.
3. Обнаружена новая яркая твердофазная хемилюминесцентная реакция, которую можно наблюдать невооруженным глазом: взаимодействие ацетона (газовая фаза) со смесью порошков пероксимоносульфата калия и гексагидрата нитрата европия.

Идентифицирован эмиттер свечения – возбужденный ион европия ( $\lambda_{\text{max.}} = 615 \text{ нм}$ ), определен выход ХЛ ( $1.0 \cdot 10^{-7}$  эйнштейн/моль) и предложен механизм реакции, согласно которому взаимодействие  $\text{KHSO}_5$  с ацетоном происходит в комплексе  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ , а ключевую роль в хемилюминесценции играет образование диоксиранового интермедиата.

4. Показано, что время жизни ( $\tau$ ) флуоресценции  $\text{Eu(III)}$  в кристаллогидрате  $\text{Eu(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  увеличивается, как при добавлении ацетона при  $90^\circ\text{C}$  (с 60 до 100 мкс), так и при нагреве комплекса в присутствии твердофазного  $\text{KHSO}_5$  (от 175 мкс при  $20^\circ\text{C}$  до 270 мкс при  $120^\circ\text{C}$ ), обратное охлаждение смеси порошков до комнатной температуры приводит к увеличению значения  $\tau$  европия до 420 мкс. Данные люминесцентно-кинетического анализа свидетельствуют о возможности внедрения оксона и ацетона в координационную сферу европия, что подтверждает вывод о внутрикомплексном протекании хемилюминесцентной реакции ацетона с  $\text{KHSO}_5/\text{Eu(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (вывод № 3).

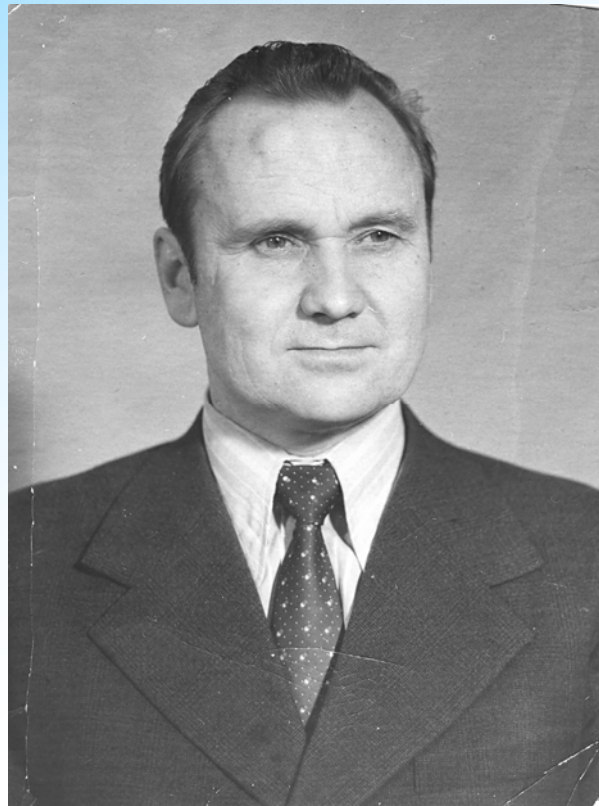
5. Выявлена ХЛ в видимой и инфракрасной области спектра, возникающая при распаде эндопероксида 1,4-диметилнафталина, нанесенного на поверхность силикагеля в присутствии ряда  $\beta$ -дикетонатных комплексов  $\text{Nd(L)}_3$ ,  $\text{Yb(L)}_3$ , и  $\text{Eu(L)}_3$ , где L – ТТА, FOD, АА. Показано, что эмиттерами свечения являются возбужденные ионы лантаноидов  $\lambda_{\text{max.}} = 870$  и  $1060$  нм (для  $\text{Nd(III)}$ ),  $990$  нм (для  $\text{Yb(III)}$ ) и  $615$  нм (для  $\text{Eu(III)}$ ). Установлено, что ключевую роль в механизме ХЛ играет синглетный кислород, образующийся при разложении эндопероксида.

**СОВЕТ ПО ГРАНТАМ ПРЕЗИДЕНТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ**

**молодые доктора наук - 2009**



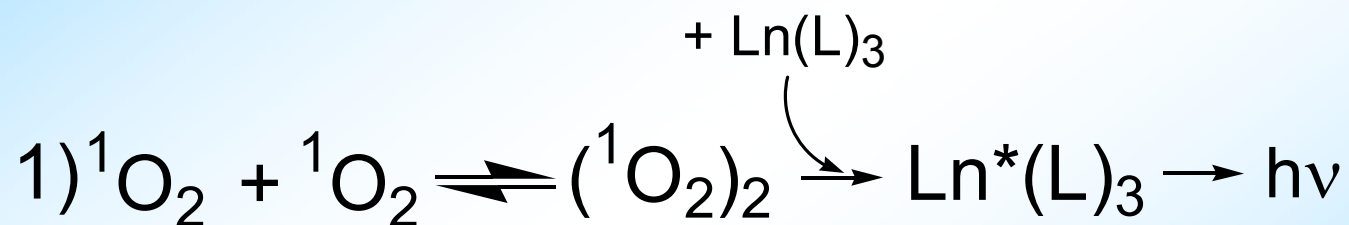
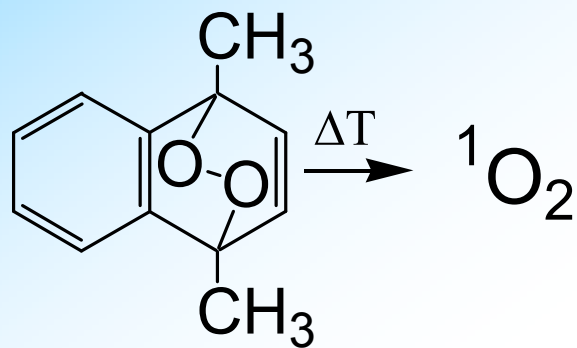
**РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
RUSSIAN FOUNDATION FOR BASIC RESEARCH**



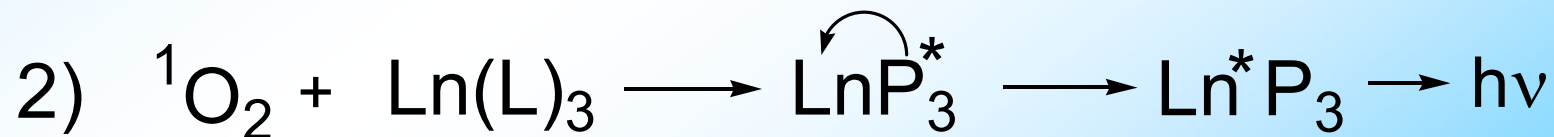
**В.П. Казаков**

**1934-2010**





перенос энергии



P - продукт окисления лиганда



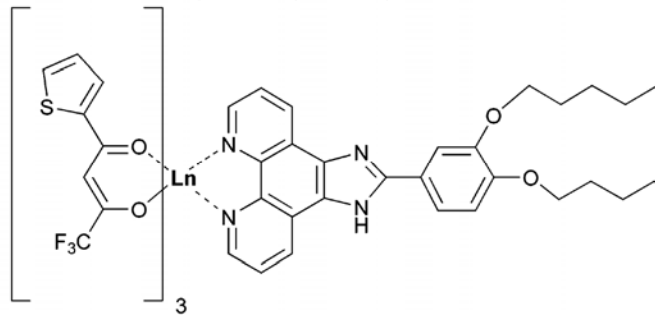


Figure 3. Rare-earth complexes of ligand L<sub>II</sub> (Ln = Y, La, Nd, Sm, Eu, Er, Yb).

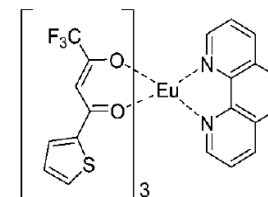


Figure 2. Structure of the luminescent europium(III)  $\beta$ -diketonate complex [Eu(tta)<sub>3</sub>(phen)].

Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths  
Vol. 35  
edited by K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli and V.K. Pechá.  
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved

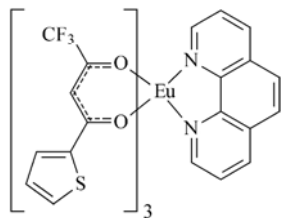
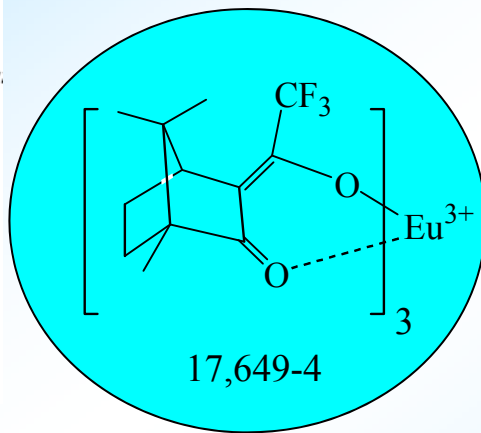
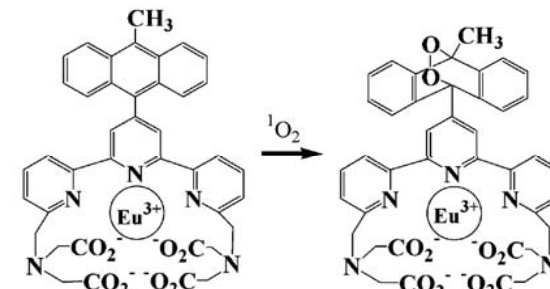


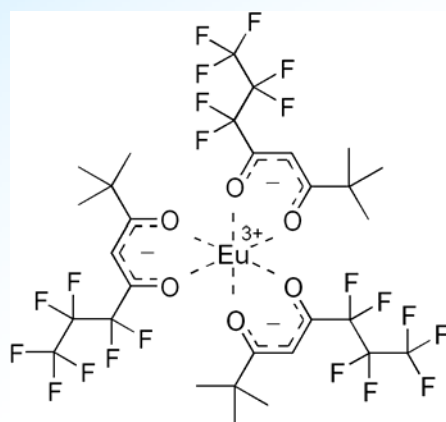
Fig. 22. Structure of the luminescent europium(III)  $\beta$ -diketonate complex [Eu(tta)<sub>3</sub>(phen)].



Scheme 1. Reaction of MTTA–Eu<sup>3+</sup> with <sup>1</sup>O<sub>2</sub>



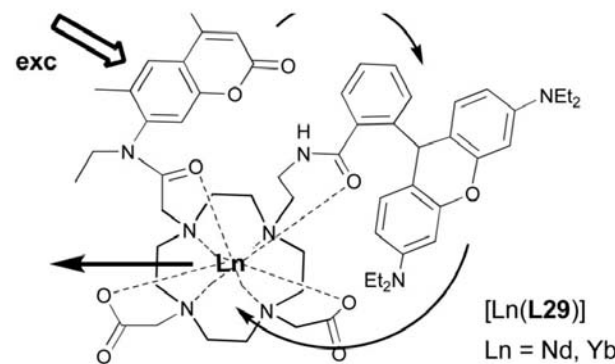
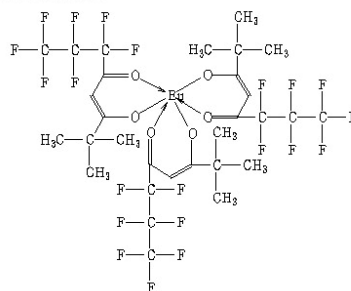
J. AM. CHEM. SOC. 2006, 128, 13442–13450

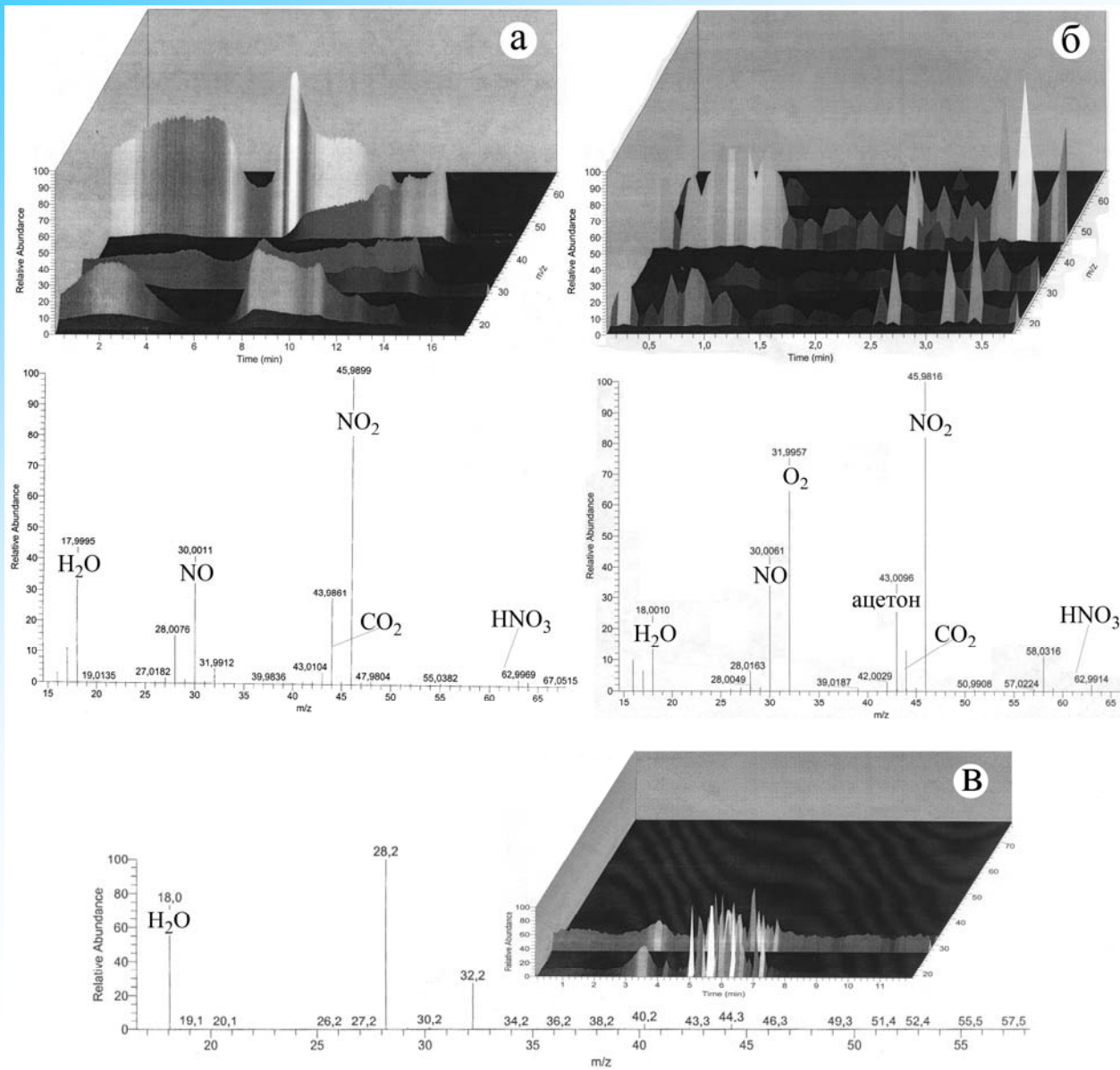


SDBS No: 15682 CAS Registry No.: 17631-68-4

Molecular Formula: C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>EuF<sub>21</sub>O<sub>6</sub> Molecular Weight: 1037.5

SDBS-NO= 15682  
TRIS (6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-HEPTAFLUORO-2, 2-DIMETHYL-3, 5-OCTANEDIONATO) EUROPEIUM (III)





Изменение ионных токов отдельных компонентов во времени и масс-спектры продуктов взаимодействия  $\text{KHSO}_5$  и  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  (а); смеси  $\text{KHSO}_5$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  и ацетона (б); и  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  (в).



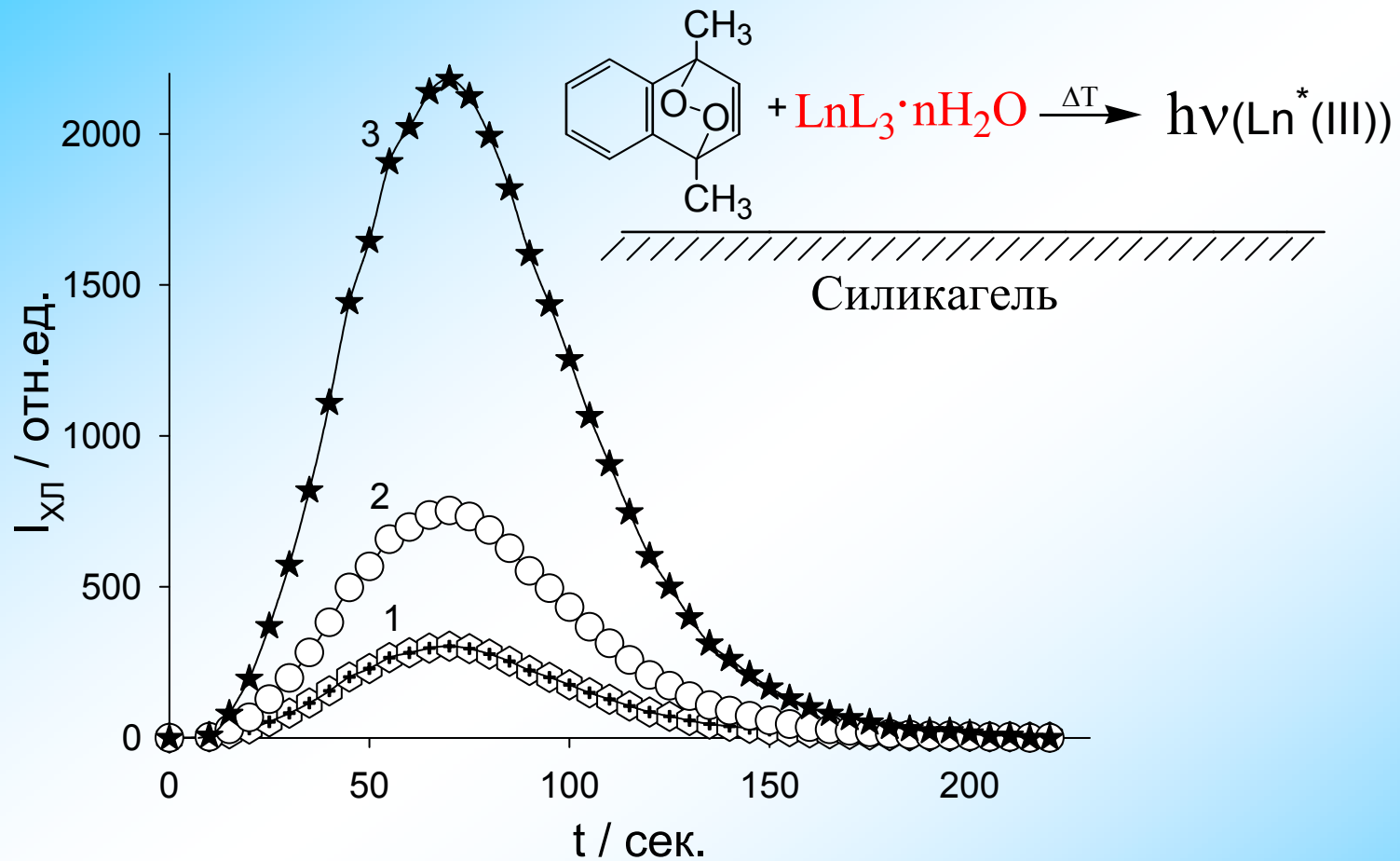
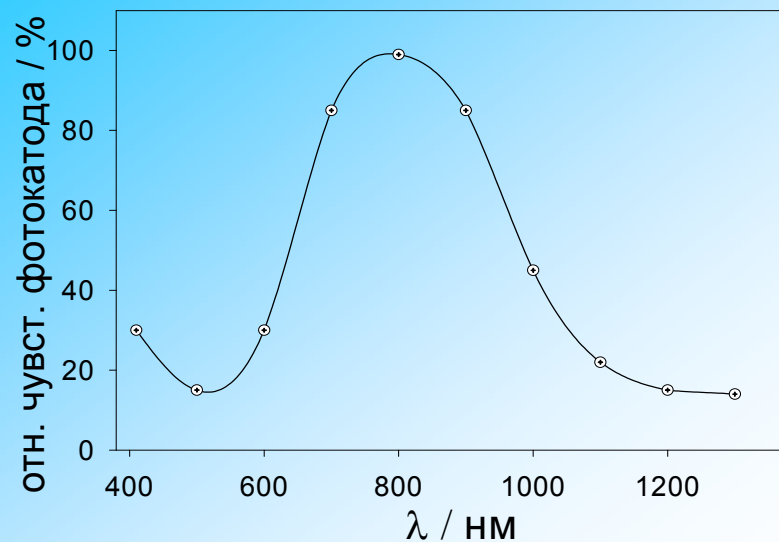


Рис. 3.29. Зависимость интенсивности ИК-ХЛ при распаде ЭДМН на поверхности силикагеля от времени в отсутствии (1) и в присутствии нанесенных на силикагель  $\text{Nd}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) и  $\text{Yb}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3). (силикагель: 0.125–0.160 мм, 600 м<sup>2</sup>/г; 90 °С; [ЭДМН] = 1·10<sup>-4</sup> моль/г; [Ln(TТА)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O] = 1·10<sup>-4</sup> моль/г).



Спектральные характеристики фотоэлектронного умножителя ФЭУ-83.

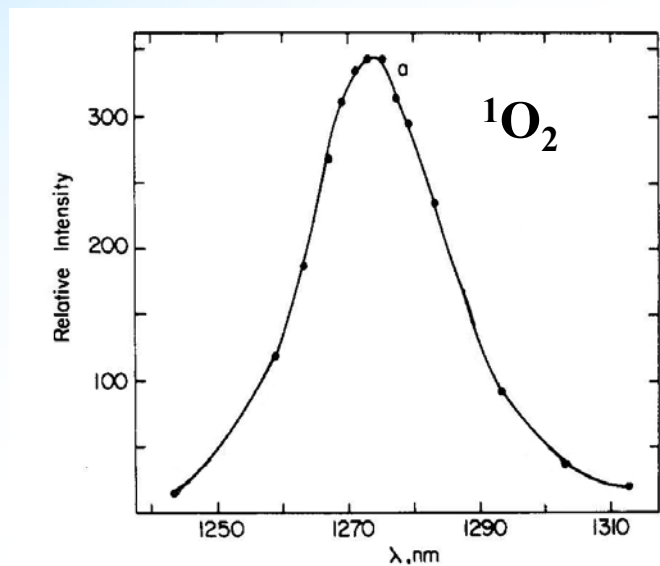
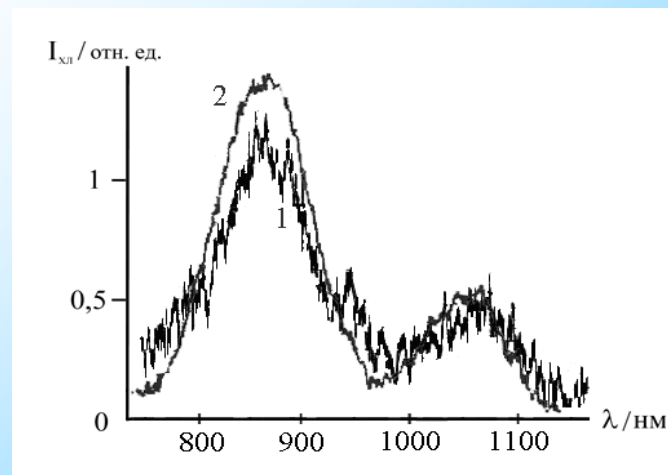
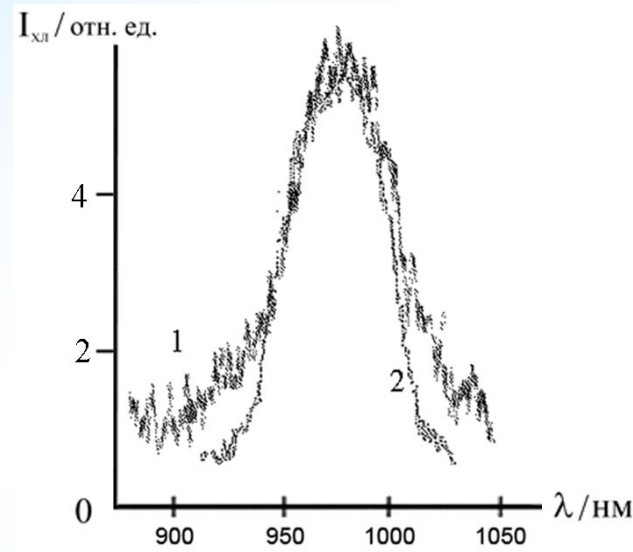


Figure 1. Emission spectra of  $^1\text{O}_2$  in nonaromatic solvents