

На правах рукописи

Шишов Александр Сергеевич

**Триболюминесцентные и люминесцентные
хемосенсорные свойства β -дикетонатов
европия(III) и тербия(III)**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель:

доктор химических наук, заведующий лабораторией светотрансформирующих материалов, **Мирочник Анатолий Григорьевич**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), г. Владивосток

Официальные оппоненты:

Гусев Алексей Николаевич, доктор химических наук (Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», доцент, директор Института биохимических технологий, экологии и фармации КФУ)

Косьянов Денис Юрьевич, кандидат технических наук (Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет», профессор Департамента промышленной безопасности Политехнического института (Школы) ДВФУ)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»

Защита состоится 11 апреля 2024 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 24.1.145.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, конф. зал.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН, на официальном сайте ИХ ДВО РАН по адресу: <http://www.ich.dvo.ru/disser/index.html>

Автореферат разослан « » 2024 г.

Автореферат размещён на сайте ВАК РФ « » 2024 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета к.х.н.

О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Одним из важнейших направлений развития современных технологий является поиск новых «smart and intelligent materials». В настоящее время растёт интерес к соединениям, оптические, электрические или магнитные свойства которых чувствительны к различным внешним воздействиям (температура, механическое воздействие, давление, воздействие анализа). Такие соединения перспективны для создания материалов, используемых в области сенсорики, хранения данных, различных датчиков, перезаписываемых носителей, защитных чернил и оптоэлектронных устройств. Растёт число публикаций, посвящённых исследованию новых лантанидных (Ln) триболоминофоров и «включающихся» люминесцентных хемосенсоров, фотолюминесценция (ФЛ) которых «включается» при механическом воздействии (триболоминофоры) либо связывании анализа с субстратом за счёт внутри- и межмолекулярных процессов переноса энергии (оптические хемосенсоры). Уникальные оптические свойства Ln(III) ионов (узкие линии ФЛ, большие Стоксовы сдвиги, большие времена жизни и высокий квантовый выход ФЛ) позволяют их использовать для конструирования высокочувствительных хемосенсоров. Следует отметить, что работы, связанные с использованием комплексных соединений Ln(III) в качестве оптических хемосенсоров, касаются в основном растворов, при этом примеры детектирования паров летучих органических соединений немногочисленны. Исследование триболоминесценции (ТБЛ), свечения, возникающего при растрескивании кристаллов, актуально как с фундаментальной (проблема превращения механической энергии в световую), так и с практической точек зрения в связи с разработкой оптических сенсоров нового поколения для регистрации дефектов и повреждений в критических объектах (автомобили, самолёты, дамбы, топливные баки космических аппаратов). Проведённый сравнительный анализ современной научной литературы по теме ТБЛ комплексных соединений Ln(III) наглядно демонстрирует, что одной из самых разработанных моделей механизма ТБЛ является пьезоэлектрическая модель. Однако пьезоэлектрическая модель не позволяет объяснить наличие ТБЛ в centrosymmetric кристаллах комплексов Ln(III). Об этом убедительно свидетельствуют многочисленные примеры centrosymmetric комплексных соединений Ln(III), обладающих интенсивной ТБЛ. В связи с этим одной из актуальных задач является

поиск взаимосвязи между особенностями кристаллического строения и ТБЛ свойствами.

Степень разработанности темы исследования

Однозначная интерпретация механизма возбуждения Ln(III) при ТБЛ в настоящее время отсутствует, поэтому исследование взаимосвязи строения и ТБЛ свойств комплексных соединений Ln(III) весьма актуально. Совершенно логично возникает естественный вопрос: существует ли структурный аспект формирования ТБЛ, каковы особенности структуры, кристаллической упаковки координационных соединений Ln(III), обуславливающие наличие интенсивной ТБЛ? Оптические хемосенсорные композиции на основе комплексных соединений Ln(III) перспективны для мониторинга окружающей среды и медицины, поэтому разработка новых подходов в молекулярной инженерии сенсорных материалов на основе комплексных соединений Ln(III), выявление критериев формирования сенсорных свойств являются весьма актуальными. Следует отметить, что работы, связанные с использованием комплексных соединений Ln(III) в качестве оптических хемосенсоров для детектирования паров летучих соединений, немногочисленны. Особый интерес для практического применения представляет разработка хемосенсорных систем для таких аналитов как аммиак и летучие амины. Аммиак токсичен, даже малые количества вещества губительно действуют на многие живые организмы. Биогенные и летучие амины также часто образуются при разложении аминокислот в метаболических процессах, их аномально высокие концентрации могут указывать на порчу пищевых продуктов, они могут использоваться как биомаркеры различных заболеваний. Перспективно использование в качестве субстрата комплексов Ln(III) с ослабленной ФЛ (например, гидратов трис- β -дикетонатов) благодаря наличию в координационной сфере комплексов молекул воды – эффективных тушителей ФЛ.

Цель настоящей работы заключается в исследовании взаимосвязи строения и ФЛ, ТБЛ и люминесцентных хемосенсорных свойств комплексных соединений Eu(III) и Tb(III) с различными β -дикетонами и нейтральными лигандами, выявлении детальных механизмов оптических механо- и хемосенсорных эффектов.

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи:

Синтез, изучение строения, ФЛ, ТБЛ, люминесцентных хемосенсорных свойств трис-, тетракис- β -дикетонатов, а также тройных разнолигандных комплексных соединений Tb(III) и Eu(III) с β -дикетонами

и нейтральными лигандами.

Установление влияния структурных факторов на формирование ТБЛ свойств в координационных соединениях Tb(III) и Eu(III). Детальный анализ кристаллических структур, особенностей упаковки центрo- и нецентросимметричных кристаллов комплексных соединений Ln(III).

Экспериментальное измерение люминесцентного оптического отклика при взаимодействии комплекса трис-дibenзоилметаната Eu(III) – аналит (аммиак, амины). Выявление механизма оптического отклика методами стационарной и время-разрешенной люминесцентной и ИК-спектроскопии, квантово-химического моделирования.

Научная новизна

Синтезированы трис-, тетракис-β-дикетонаты, а также тройные разнолигандные комплексные соединения Tb(III) и Eu(III) с β-дикетонами и нейтральными лигандами. Для комплексов, обладающих ТБЛ, определены кристаллические структуры. Отработаны условия синтеза и кристаллизации, влияющие на интенсивность ТБЛ полученных кристаллов. Впервые выявлены структурные критерии, способствующие формированию ТБЛ, для центрo- и нецентросимметричных кристаллов координационных соединений Ln(III). Важными факторами, способствующими ТБЛ, являются: слоистость структуры, наличие зарядонесущих лигандов в зоне деструкции, кристаллографическая строгость границ зон деструкции. Впервые обнаружены люминесцентные хемосенсорные свойства трис-дibenзоилметанатов Eu(III). Показано, что при воздействии на комплекс Eu(III) паров аммиака и аминов наблюдается заметное увеличение интенсивности люминесценции. Впервые выявлена селективность эволюции спектров возбуждения ФЛ по отношению к аналиту. Предложен механизм хемосенсорного эффекта, связанный с образованием водородной связи аналит-молекула воды в координационной сфере Eu(III) и блокированием процесса тушения люминесценции.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы научные результаты расширяют теоретические представления:

о механизме ТБЛ и о структурных критериях, способствующих формированию ТБЛ для центрo- и нецентросимметричных кристаллов координационных соединений Ln(III);

о механизме люминесцентного хемосенсорного отклика при взаимодействии комплекса Ln(III) и аналита (аммиака и ряда аминов).

Выявлены факторы, способствующие ТБЛ в лантанидных

комплексах: слоистость структуры, наличие зарядонесущих лигандов в зоне деструкции, кристаллографическая строгость границ зон деструкции. Выявленные факторы важны для поиска триболоминофоров при разработке оптических сенсоров нового поколения для регистрации дефектов и повреждений в критических объектах.

Полученные новые люминесцентные хемосенсоры на основе комплексных соединений Eu(III) обладают высокой чувствительностью ($\sim 5 \text{ ppbv}$) и селективностью по аналиту и перспективны для разработки сенсорных датчиков для медицины, биологии и экологического мониторинга.

Методология и методы исследования

Методики синтеза разработаны на основе анализа работ отечественных и зарубежных учёных по тематике ФЛ, ТБЛ и хемосенсорике комплексов Ln(III) . Использовались такие современные методы как стационарная и время-разрешенная люминесцентная спектроскопия, РФА и РСА, ИК-спектроскопия, СНН-анализ, квантово-химическое моделирование. Использовались экспериментальные установки для исследования ТБЛ и хемосенсорных свойств материалов.

Основные положения, выносимые на защиту

Совокупность экспериментальных данных по ФЛ, ТБЛ и хемосенсорным свойствам комплексных соединений Eu(III) и Tb(III) .

Взаимосвязь структурных факторов с особенностями формирования ТБЛ свойств в комплексных соединениях Tb(III) и Eu(III) . Структурные критерии, способствующие формированию ТБЛ в центросимметричных и нецентросимметричных кристаллах.

Оригинальные результаты изучения хемосенсорного взаимодействия β -дикетонатов Eu(III) с парами аналитов (аммиак, амины). Механизм люминесцентного хемосенсорного отклика.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия в пунктах: 1 (Экспериментальное определение и расчёт параметров строения молекул и пространственной структуры веществ), 5 (Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений) и 10 (Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции).

Достоверность полученных результатов подтверждена применением современной аппаратуры, использованием комплекса

взаимодополняющих физико-химических методов исследования, хорошей воспроизводимостью экспериментальных результатов, их соответствием литературным данным и теоретическим представлениям, публикацией результатов в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах.

Личный вклад автора

Личный вклад диссертанта заключается в получении комплексных соединений Eu(III) и Tb(III) , в исследовании синтезированных координационных соединений методами стационарной и время-разрешённой люминесцентной спектроскопии. Автором проведён обширный литературный поиск, позволивший произвести постановку задач работы. Автор выполнил основной объём физико-химических исследований, обработал полученные экспериментальные данные, участвовал в обсуждении результатов, выступал с докладами на конференциях. Рентгеноструктурный анализ координационных соединений Ln(III) выполнен к.ф.-м.н. Б. В. Буквецким (ИХ ДВО РАН). Квантово-химическое моделирование хемосенсорной системы комплекс Eu(III) – аналит (аммиак, амины) выполнено к.х.н. Т. Б. Емелиной (ИХ ДВО РАН). Большую помощь в получении экспериментальных результатов при исследовании ТБЛ и хемосенсорных свойств комплексов Ln(III) и материалов на их основе оказали: к.ф.-м.н. А. А. Сергеев (ИАПУ ДВО РАН), к.ф.-м.н. И. Г. Нагорный (ИАПУ ДВО РАН), аспирант А. А. Леонов (ИАПУ ДВО РАН), к.ф.-м.н. А. В. Буланов (ТОИ ДВО РАН). Постановка задач исследования, интерпретация результатов исследования, подготовка научных публикаций, формирование выводов по диссертационной работе осуществлены совместно с научным руководителем д.х.н. А. Г. Мирочником.

Апробация работы

Основное содержание диссертации и основные экспериментальные результаты были представлены и обсуждены на IX – XVIII международных конференциях «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2012 – 2021 гг.), 26 – 28 международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Казань, 2014 г.; Н. Новгород, 2017 г.; Туапсе, 2021 г.), XX, XXI Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.; Санкт-Петербург, 2019 г.), Всероссийской конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2014 г.); 6 – 7 Международных симпозиумах «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2014 г.; 2017 г.); IX научной сессии-конкурсе молодых ученых Института химии

ДВО РАН, посвящённом 100-летию чл.-корр. АН СССР Ю.В. Гагаринского (Владивосток, 2015 г.); Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Vladivostok, 2015 г.); XI научной сессии-конкурсе молодых учёных Института химии ДВО РАН (Владивосток, 2019 г.).

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 23 печатных работы, в том числе 9 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 14 материалов докладов научных конференций.

Связь работы с научными программами

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института химии ДВО РАН. Работа поддержана грантом РФФИ: № 19-03-00409-а, 2019-2021 гг.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа изложена на 225 страницах, содержит 17 таблиц, 71 рисунок, 366 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы, списка условных обозначений и сокращений, 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы её цели и задачи, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимости работы. Изложены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы и о публикациях по теме исследования.

Первая глава состоит из шести разделов и представляет собой литературный обзор, в 1.1-1.3 частях которого выявлена актуальность исследования ТБЛ как с фундаментальной, так и с практической точек зрения, проведён критический анализ механизмов формирования ТБЛ свойств в комплексах Ln(III). В 1.4-1.6 частях литературного обзора рассмотрены механизмы образования люминесцентного хемосенсорного отклика в комплексных соединениях Ln(III), определена перспектива использования хемосенсоров Ln(III) для мониторинга окружающей среды.

Вторая глава состоит из шести разделов и содержит характеристики использованных реагентов, эмпирические данные по синтезу исследуемых соединений Eu(III) и Tb(III), созданию функциональных материалов на их основе, физическим методам исследования соединений и сенсорных материалов, описание экспериментальных приборных комплексов для

исследования ТБЛ и хемосенсорных свойств соединений и материалов.

Третья глава, состоящая из пяти разделов, содержит результаты исследования ТБЛ свойств и особенностей кристаллической структуры центро- и нецентросимметричных комплексов Eu(III) и Tb(III); были выявлены структурные критерии, способствующие формированию ТБЛ, и описаны основные типы зон деструкции.

В **разделе 3.1** содержатся результаты исследования ТБЛ свойств гомологического ряда комплексов Eu(III) и Tb(III) состава $\text{Ln}(\text{NO}_3)(\beta)_2(\text{tppo})_2$, где tppo – трифенилфосфиноксид, β – btfa^- (бензоилтрифторацетонат-анион), dbm^- (дибензоилметанат-анион), tta^- (теноилтрифторацетонат-анион). Все исследованные комплексы обладают интенсивной ФЛ. Однако, несмотря на гомологичность, ТБЛ свойствами обладают только нецентросимметричные $\text{Tb}(\text{NO}_3)(\text{btfa})_2(\text{tppo})_2$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)(\text{tta})_2(\text{tppo})_2$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{tta})_2(\text{tppo})_2$, пр. группа $P1$. Центросимметричные кристаллы $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{dbm})_2(\text{tppo})_2$, пр. группа $B2/b$, не обладают ТБЛ. На первый взгляд представляется естественным, что для формирования ТБЛ свойств необходимо наличие пьезоэлектрических свойств и соответственно принадлежность кристалла к полярной кристаллографической точечной группе (нецентросимметричность). Однако и для ряда центросимметричных кристаллов характерна интенсивная ТБЛ. Особый интерес представляют поиск и исследование центросимметричных комплексов Ln(III), обладающих ТБЛ, и выявление структурных факторов, способствующих формированию ТБЛ свойств.

Раздел 3.2 посвящён исследованию кристаллической структуры и ТБЛ центросимметричного комплекса $[\text{Tb}(\text{phen})_2\text{acac}(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$ (**1**), где phen – 1,10-фенантролин, acac – ацетилацетонат-анион. На рис. 1а представлены спектры ТБЛ и ФЛ кристаллов (переход ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_5$). Методом РСА определена структура кристаллов (**1**): структурный мотив островной и представлен обособленными молекулами комплекса и внешнесферными молекулами H_2O . Размноженные трансляцией в направлении кристаллографической оси a комплексы, связанные водородными связями $\text{O}_N \cdots \text{H} - \text{O} - \text{H} \cdots \text{O}_N$ молекул воды и концевых кислородов NO_3 , выстраиваются в бесконечную вдоль оси a цепочку (рис. 1б). Такие цепочки, размноженные действием элементов симметрии, путём взаимного проникновения их элементов строения в пространство соседних цепочек и Ван-дер-Ваальсовскими контактами между ними собираются в трёхмерный каркас. При этом на уровне b в структуре формируется относительно плотно упакованный молекулярными комплексами

элементарный слой (ЭС) повторяемости, параллельный плоскости (010).

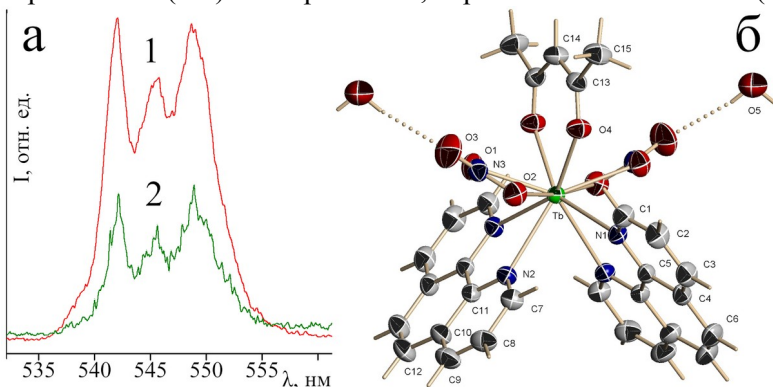


Рисунок 1 – а) Спектры 1) ФЛ и 2) ТБЛ (1); б) молекулярная структура (1)

Трансляция слоёв в направлении b оставляет между слоями на уровне $b/2$ несколько увеличенное и относительно слабо заселённое элементами структурного построения пространство с выходом в него молекул асас. При механическом воздействии растрескивание кристаллов будет проходить, прежде всего, по этим естественно выделенным местам пространства в кристалле – плоскостям скола между слоями, параллельными плоскости (010) (выделено голубым на рис. 2а), в местах, названных нами зонами деструкции (ЗД).

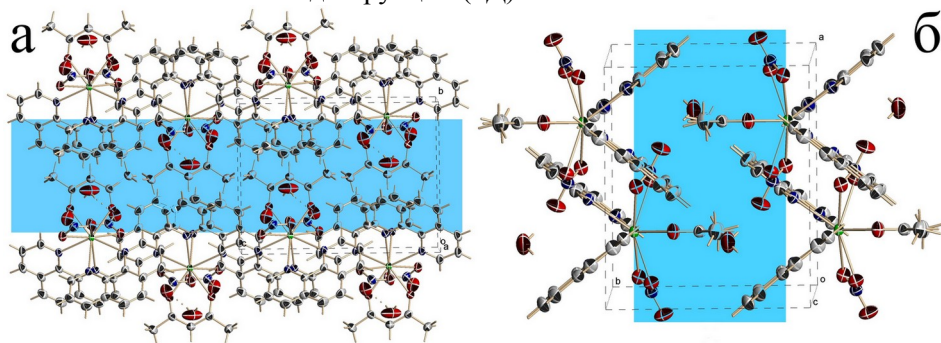


Рисунок 2 – Проекция структуры (1) в направлении кристаллографических осей а) a и б) c . Голубым цветом обозначены ЗД

Границы и ширина ЗД естественным образом определяются плоскостями, проходящими через центральные атомы Tb в ЭС. Для (1) ширина ЗД равна 7,446 Å. При сдвиговой деформации при разрушении

кристаллов по ЗД вероятно ионизация асас. Каждый асас в ЗД расположен между нейтральными молекулами phen (рис. 2б) соседнего слоя, поэтому при сдвиговой деформации эти молекулы phen соседнего слоя способны непосредственно воздействовать на асас. ЗД содержит только молекулы phen, молекулы воды и носители заряда асас (рис. 2б). С учётом слабого выхода анионов NO_3^- в ЗД и дополнительного связывания анионов NO_3^- водородными связями с молекулами воды очевидна преобладающая роль асас в формировании нескомпенсированного заряда при механическом воздействии на кристалл. Можно предположить, что появление нескомпенсированного заряда на поверхностях скола и электрическое поле, возникающее между противоположно заряженными поверхностями скола в кристалле, генерирует электроны, которые возбуждают триплетные уровни лиганда. Затем в результате внутримолекулярного переноса энергии от возбуждённых уровней лигандов на резонансный 5D_4 уровень Tb(III) возбуждается ТБЛ.

Раздел 3.3 содержит результаты исследования кристаллической структуры и ТБЛ centrosymmetric комплекса Tb(acac)₃phen (**2**). На рис. 3а представлены спектры ТБЛ и ФЛ кристаллов (переход $^5D_4 - ^7F_5$).

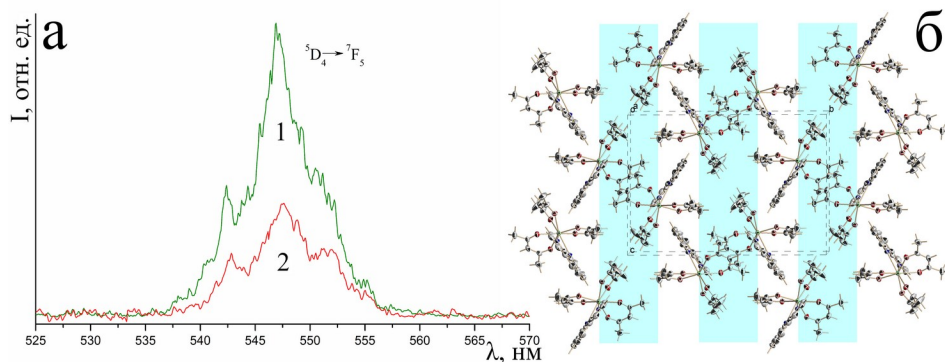


Рисунок 3 – а) Спектры 1) ФЛ и 2) ТБЛ (**2**). б) Проекция структуры (**2**) в направлении оси *a*. Голубым цветом выделены ЗД

Методом РСА определена структура кристаллов (**2**): структурный мотив – островной и представлен обособленными молекулами комплексов (рис. 3б). Островные комплексы Tb(acac)₃phen, размноженные элементами симметрии, плотно упакованы и образуют трёхмерную сетку, сшитую Ван-дер-Ваальсовыми связями. В структуре (**2**) можно выделить бесконечные области пространства, параллельные плоскости (010), на уровнях *b* и *b*/2 в элементарной ячейке. Эти области содержат, как и в (**1**), близкие пары асас

от Tb из разных ЭС, связанных центрами симметрии $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ типов. Такие пары асас, размноженные трансляциями в плоскости (010), образуют бесконечную ЗД, ограниченную кристаллографически строгими плоскостями, проходящими через атомы Tb. Ширина ЗД равна 6,414 Å (рис. 3б).

Раздел 3.4 содержит результаты исследования кристаллической структуры и ТБЛ нецентросимметричного комплекса $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ (**3**), где HNEt_3^+ – катион триэтиламмония. Данный триболюминофор благодаря высокой интенсивности ТБЛ является на сегодняшний день одним из наиболее перспективных для практического использования механосенсором. На рис. 4а представлены спектры ФЛ и ТБЛ (**3**) в области электродипольного перехода ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$, в которой сосредоточена основная энергия излучения.

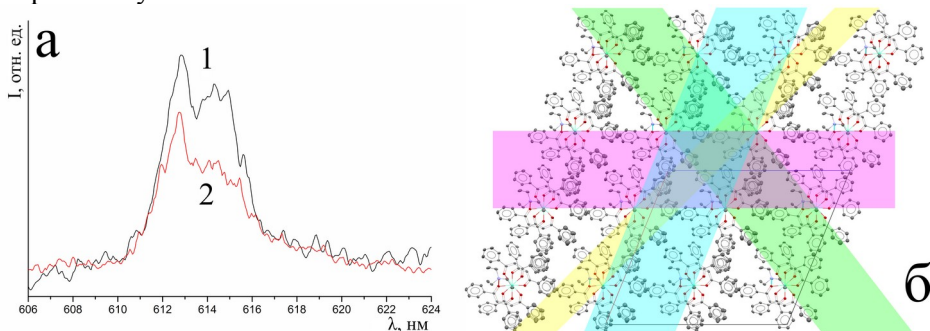


Рисунок 4 – а) Спектры 1) ТБЛ и 2) ФЛ (**3**) б) ЗД 1-4 в (**3**)

Встаёт естественный вопрос, какие факторы способствуют исключительно высокой интенсивности ТБЛ (**3**)? Для выявления структурных особенностей, способствующих формированию ТБЛ свойств в (**3**), по аналогии с анализом, проведённым в 3.1, 3.2, 3.3 в структуре (**3**), выявлены четыре ЗД, соответствующие вышеназванным критериям и способствующие формированию ТБЛ (рис. 4б). Голубым цветом выделена ЗД **1**, параллельная плоскости (001), в которой в соответствии с вышеназванными критериями при раскалывании кристалла может формироваться нескомпенсированный заряд. Ширина ЗД 12,771 Å. Розовым цветом выделена ЗД **2**, параллельная плоскости (100), ширина ЗД 11,706 Å; жёлтым цветом выделена ЗД **3**, параллельная плоскости (102), ширина ЗД 7,356 Å; зелёным цветом выделена ЗД **4**, параллельная плоскости (101), ширина ЗД 10,925 Å. Анализ структуры кристалла (**3**) однозначно указывает на особенную ослабленность ЗД **1**, в которой

находятся все статистически разупорядоченные фенильные кольца. Эта разупорядоченность фенильных колец в ЗД **1**, безусловно, является дополнительным фактором, способствующим расколу кристалла именно по этому направлению. В ЗД **1** присутствуют и HNet_3^+ . Несмотря на то, что приоритетной ЗД является зона **1**, наличие нескольких ЗД по нескольким направлениям может объяснить тот факт, что **(3)**, по литературным данным, является наиболее перспективным на сегодняшний день механосенсором в ряду комплексов Ln(III) для практического использования. В отличие от **(1)** и **(2)**, кристаллы **(3)** являются нецентросимметричными и таким образом удовлетворяет пьезоэлектрической модели формирования ТБЛ. С другой стороны, слоистость структуры, явно выделенные ЗД **1–4**, присутствие в них зарядонесущих фрагментов полностью соответствуют критериям формирования ТБЛ в центросимметричных кристаллах.

В разделе **3.5** представлены результаты сравнительного исследования особенностей строения кристаллов трёх соединений: $[\text{TbCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{1+}\text{Cl}^{1-}$ (**4**), $[\text{TbCl}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]^{1+}\text{Cl}^{1-}[\text{Tb}(\text{acac})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{Cl}^{1-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) и $[\text{TbCl}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2]^{2+}2\text{Cl}^{1-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**). **(4)** и **(5)** обладают ТБЛ, а в **(6)** ТБЛ отсутствует. Кристаллы **(4)** построены из обособленных комплексных катионов (КК) $[\text{TbCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ (рис. 5).

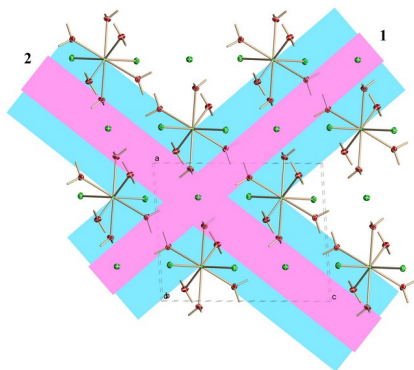


Рисунок 5 – Проекция структуры **(4)** в направлении кристаллографической оси *b*. Голубым цветом выделены ЗД **1** и **2**. Узкие зоны зарядообразования выделены розовым

Размноженные плоскостью скользящего отражения *n* и трансляциями в направлениях кристаллографических осей *a* и *c* КК **(4)** выстраиваются в слои, параллельные семействам плоскостей $(10\bar{1})$ и (101) ,

которые посредством густой сетки водородных связей типа $O-H\cdots Cl$ и Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия упаковываются в трёхмерный каркас (рис. 5). По аналогии со структурой кристаллов мусковита, (4) имеет элементарные слои из КК $[TbCl_2(H_2O)_6]^+$, между которыми располагаются внешнесферные Cl^- . Таким образом, при механическом воздействии, при сдвиговой деформации кристаллов (4) по направлению $[10\bar{1}]$ и при раскалывании по плоскостям, параллельным $(10\bar{1})$ по областям пространства между ЭС, заряженные частицы в этих областях пространства будут работать на генерацию ТБЛ (рис. 5). В каждом ЭС, параллельном плоскости $(10\bar{1})$, центральные атомы Tb лежат в единой плоскости, делящей ЭС пополам. Аналогично для ЗД 2. На рис. 5, голубым цветом отмечено пространство между этими соседними плоскостями – границами ЗД. Расстояние между плоскостями из атомов Tb соседних ЭС и соответственно ширины ЗД 1 и 2 соответственно равны 6,286 и 5,898 Å. Расстояния между границами соседних ЭС для ЗД 1 и 2 соответственно равны 2,109 и 2,076 Å (на рис. 5 отмечено розовым цветом).

Молекулярная структура комплексов кристаллов двойной соли (5), обладающих ТБЛ, представлена на рис. 6а. Кристаллы (5) построены из двух кристаллографически независимых КК: $[TbCl(phen)_2(acs)(H_2O)]^+$ – (Tb(1)-КК) и $[Tb(phen)(acs)(H_2O)_4]^{2+}$ – (Tb(2)-КК), а во внешней сфере из трёх Cl^- , двух молекул воды и молекулы этанола.

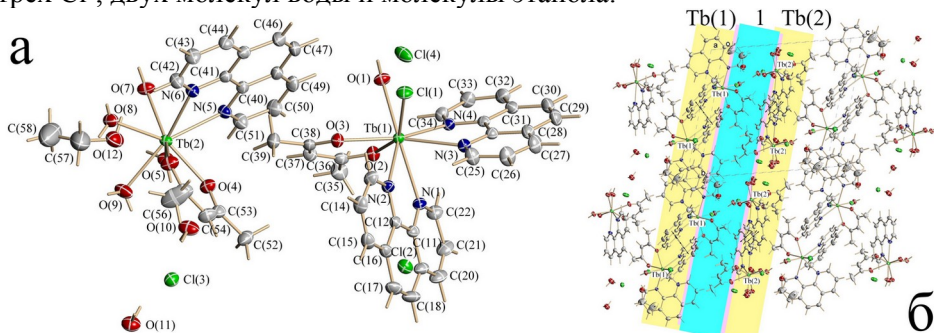


Рисунок 6 – а) Молекулярная структура (5). б) Элементарные слои Tb(1)- и Tb(2)-КК (5) отмечены жёлтым. Зона деструкции 1 отмечена голубым

Tb(1)- и Tb(2)-КК на уровнях c и $c/2$, размноженные центрами симметрии и трансляциями вдоль a и b кристаллографических осей, образуют слои только из одноимённых типов КК (отдельный слой из Tb(1)-КК и отдельный слой из Tb(2)-КК), параллельных плоскости (001) . Чередувание таких слоёв в направлении кристаллографической оси c даёт

трёхмерное построение структуры кристаллов (5). Закрепляет трёхмерное построение густая сетка водородных связей типа $O-H\cdots O$ и $O-H\cdots Cl$, в которых принимают участие как координированные к атомам Tb молекулы воды, так и некоординированные молекулы воды, этанола и внешнесферные Cl^- . Таким образом, структура (5) имеет хорошо выраженный слоистый характер. Внутри слоя из Tb(1)-КК имеются две противоположащие в КК кристаллографически независимые молекулы phen, (N1N2) и (N3N4) (рис. 6а). Эти молекулы phen действием центров симметрии типов $(0, 0, 0)$ и $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ и посредством π - π -стекинг взаимодействий в направлении $[110]$ выстраивают такие КК в бесконечные цепочки. Соседние цепочки посредством Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия в плоскости (001) выстраивают бесконечный ЭС Tb(1)-КК. Такой слой выделен жёлтым цветом на рис. 6б и обозначен Tb(1). В слое из Tb(2)-КК обособленные соседние КК попарно своими единственными независимыми молекулами phen (N5N6) образуют π - π -стекинг связанные центросимметричные π - π -аддукты. В ближнем окружении π - π -аддукта присутствуют области плотного заселения молекулами воды, которые при участии внешнесферных Cl^- образует густую сетку водородных связей. Эти водородные связи сшивают π - π -аддукты в бесконечные цепочки в направлении $[110]$, а также объединяют такие цепочки в ЭС, параллельный плоскости (001) (рис. 6б). Элементарный слой из Tb(2)-КК выделен жёлтым цветом на рис. 6б и обозначен Tb(2). Таким образом, в (5) легко просматривается ослабленная область пространства структуры кристалла между слоями из Tb(1)- и Tb(2)-КК, в которой может происходить разрушение кристалла при механическом воздействии. Эта область пространства представляет собой ЗД 1, на рис. 6б выделена голубым цветом. Ширина ЗД 1 определяется расстоянием между плоскостями, проходящими через комплексообразователи Tb(1) и Tb(2), и равна 6,648 Å. В ЗД 1 попадают как внутрисферные асас⁻, так и внешнесферные Cl^- (Cl1) и (Cl2), что увеличивает общее число и плотность распределения зарядоносителей в объёме ЗД 1.

Молекулярная структура кристаллов (6) представлена на рис. 7а. Кристаллы (6) построены из обособленных КК $[TbCl(H_2O)_3(phen)_2]^{2+}$, внешнесферных Cl^- и внешнесферных молекул воды. Так же, как и в (5), размноженные центрами симметрии и трансляциями в направлениях кристаллографических осей КК (6) с учётом π - π -стекинг взаимодействия между противоположащими в комплексе молекулами phen выстраиваются в бесконечные цепи в направлении $[01\bar{1}]$.

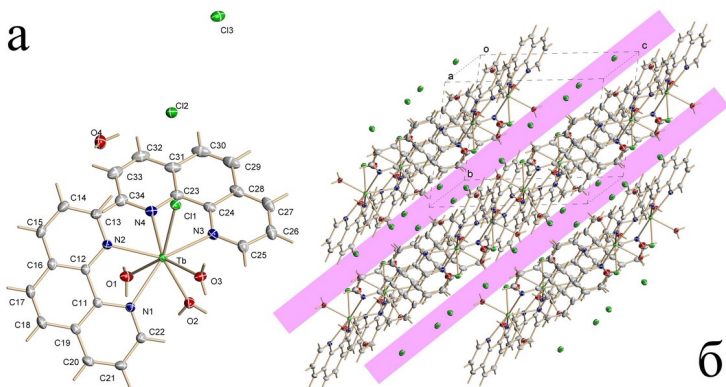


Рисунок 7 – а) Молекулярная структура (6), б) пространство между соседними ЭС отмечено розовым цветом в (6)

В направлении $[100]$ Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие и π - π -стекинг взаимодействия объединяет цепи в слои, параллельные семейству плоскостей (011) . Таким образом организовано построение ЭС повторяемости. Слои посредством водородных связей $O-H \cdots Cl$ и Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия упаковываются в трёхмерный каркас. Внутри слоя кристаллов (6) так же, как и в ЭС Tb(1) (5), две кристаллографически независимые молекулы phen КК (6) посредством π - π -стекинг взаимодействия в направлении $[111]$ выстраивают такие КК в бесконечные цепочки. Такие цепочки посредством Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия и π - π -стекинг взаимодействующих phen между соседними цепочками в плоскости (011) выстраиваются в бесконечный ЭС. Таким образом, пространственное положение КК в кристаллической структуре (6) и особенности организации КК в слой густой сеткой π - π -стекинг взаимодействий между ними однозначно указывает на существование ЭС повторяемости и определяет его устройство. Между ЭС расположены зарядонесущие внешнесферные Cl⁻ и внешнесферные молекулы воды, связанные сетью водородных связей. На рис. 7б розовым цветом отмечено пространство между соседними ЭС в (6), ширина которого составляет 2,562 Å. Детальный анализ структуры (6) показывает, что границы ЗД не составляют единой плоскости: в кристалле (6) наблюдается отклонение атомов Tb от усреднённой плоскости, проведённой через них в ЭС, в пределах от 0,011 до 0,382(3) Å. Напротив, в ЗД 1 и 2 (4) и в ЗД 1 (5) границы ЗД, в данном случае определяемые как плоскости проходящие через атомы Tb в их ЭС, составляют единую плоскость. Поскольку атомы

Tb в ЭС в (6) не составляют единой плоскости, но при этом имеют малое отклонение от усреднённой плоскости, проведённой через них, проводится именно усреднённая плоскость. Расстояние между соседними усреднёнными плоскостями равно 7,220 Å. В отличие от (4) и (5), обладающих ТБЛ, (6) не обладает ТБЛ свойствами. Таким образом, несмотря на слоистость структуры и наличие зарядонесущих фрагментов в 3Д, отсутствие кристаллографически строгих плоскостей, проходящих через границы 3Д (атомы Tb ЭС), обуславливает отсутствие ТБЛ в (6).

Четвёртая глава, состоящая из трёх разделов, содержит результаты экспериментального исследования хемосенсорных люминесцентных свойств трис-β-дикетонатов Eu(III) и квантово-химическое моделирование.

В разделе 4.1 обсуждены хемосенсорные люминесцентные свойства трис-β-дикетонатов $\text{Eu}(\beta)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\beta = \text{ba}^-$ – бензоилацетонат-ион (7), anac^- – анизоилацетонат-ион (8), pphba^- – 4-фенилбензоилацетонат-ион (9), dbm^- – дибензоилметанат-ион (10), anbm^- – анизоилбензоилметанат-ион (11), dtolm^- – 4-дитолуилметанат-ион (12), nfac^- – 2-нафтолоилацетонат-ион (13). В качестве матрицы для импрегнирования трис-β-дикетонатов Eu(III) использованы пластины для тонкослойной хроматографии ПТСХ-АФ-А (ПТСХ) или бумажные фильтры «белая лента». Количественные исследования сенсорного отклика проводились в герметичной камере. Источником излучения служил УФ светодиод (Полироник). Точное значение концентрации (С) аммиака и аминов в камере определялось газоанализатором МАГ-6П или Коллион-1В. Регистрация спектров ФЛ проводилась при помощи высокоскоростного спектрометра HSS Andor (Oriel) или Fluorolog-3 (HORIBA). Действие паров NH_3 приводит к заметному увеличению интенсивности ФЛ ряда образцов. При этом наибольший оптический отклик наблюдается у соединений (7)–(10) от 2,0 до 17,7 раз. Действие насыщенных паров воды приводит к тушению ФЛ комплексов. В случае совместного воздействия насыщенных паров NH_3 и воды наблюдается увеличение интенсивности ФЛ Eu(III). Среди исследованного ряда образцов наиболее стабильные результаты на различных матрицах при максимальном ФЛ отклике показал (10).

В разделе 4.2 обсуждены хемосенсорные люминесцентные свойства системы $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – пары NH_3 . Обнаружено, что взаимодействие (10) с парами аналита приводит к увеличению интенсивности ФЛ Eu(III). С использованием данных ИК-спектроскопии, РСА и квантово-химических расчётов предложен механизм влияния паров NH_3 на интенсификацию ФЛ Eu(III). В качестве матриц для иммобилизации (10) использовали ПТСХ,

полиметилметакрилат (ПММА) и полиэтилен (ПЭ). Оптический отклик люминесцентного хемосенсора (**10**) на ПТСХ проверен в диапазоне $C \text{ NH}_3$ от 5 ppbv до 398000 ppbv в присутствии паров воды. C паров воды доводилась до 14200 ppbv. Экспериментально определённый предел обнаружения NH_3 составил ~ 5 ppbv. На рис. 8а и 8б приведена зависимость интенсивности ФЛ (**10**) и C паров NH_3 в камере от времени измерения.

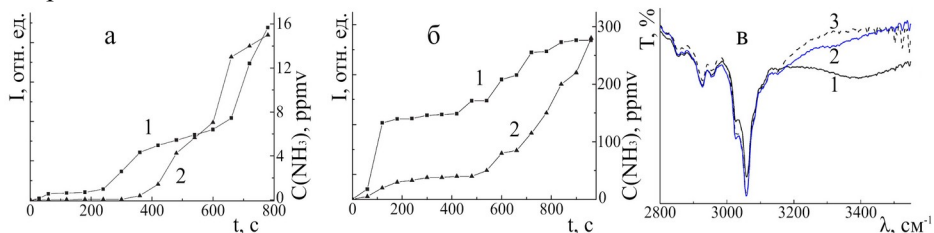


Рисунок 8 – Зависимость 1) интенсивности ФЛ (**10**) на ПТСХ и 2) C паров NH_3 от времени эксперимента при а) низкой и б) высокой $C \text{ NH}_3$ в) ИК-спектр (**10**): 1) исходный образец, 2) после обработки NH_3 в течение 10 мин, 3) после нагревания при 50 °С в течение 20 мин

Анализ ИК-спектров показал, что при действии паров NH_3 на (**10**) происходит заметное уменьшение полосы $\nu_{\text{вал}}(\text{H}_2\text{O})$ в области 3300–3600 cm^{-1} и появление слабых полос $\nu_{\text{вал}}(\text{NH}_3)$ в областях 3140–3160 и 3380–3400 cm^{-1} (рис. 8в), что связано с взаимодействием молекул аналита с молекулами воды в координационной сфере $\text{Eu}(\text{III})$.

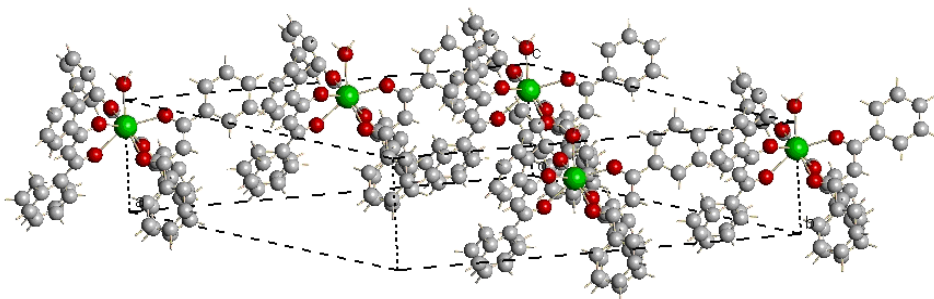


Рисунок 9 – Структура поверхности грани кристалла, параллельной плоскости (001) в (**10**)

На рис. 9 показана структура поверхности кристалла (**10**), определённого методом РСА, в плоскости (001). То что атомы водорода молекул воды на поверхности кристалла ориентированы в свободное

пространство, способствует образованию водородных связей с молекулами аналита. Квантово-химическое моделирование хемосенсорной системы (10) – NH₃ показало, что при подходе молекулы NH₃ к комплексу (10) образуются прочные связи H₂O...NH₃ (порядки связей 0,175; 0,090). При этом порядок связи Eu–OH₂ уменьшается от 0,151 до 0,112, а связи HOH–O_wdbm – от 0,104 до 0,000. Связь молекулы воды с комплексом ослабевает. Получены полимерные композиции на основе ПММА и ПЭ с различным содержанием (10). При воздействии паров NH₃ наблюдается увеличение интенсивности ФЛ хемосенсора в 4–4,5 раза в зависимости от С (10) в композиции с ПЭ. При варьировании массовой доли (ω) (10) в ПММА от 0,5 до 10 % величина оптического отклика возрастает в 1,5–4 раза, максимальный зафиксирован для ω(10) = 2 %. В отличие от сенсоров на основе ПТСХ, отклик сенсоров на основе ПММА регистрируется при более высокой С NH₃, начиная с ~ 100 ppbv (рис. 10а).

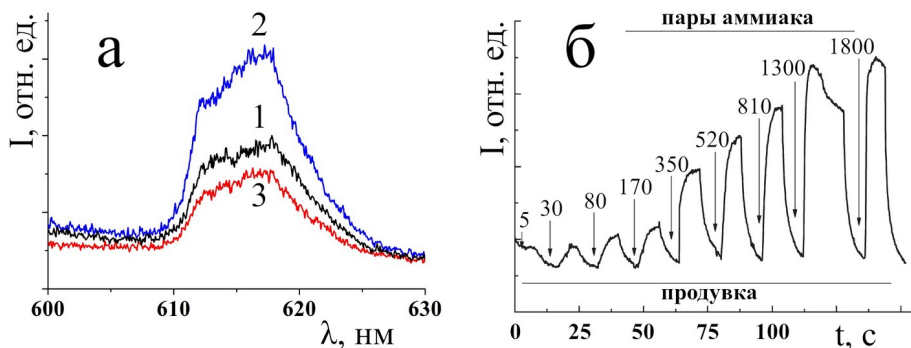


Рисунок 10 – а) Спектр ФЛ (10) в ПММА ($\omega(10) = 0,5\%$) при воздействии паров NH₃ ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм): 1 – 0 ppbv; 2 – 100 ppbv; 3 – после прогрева до 60 °С в течение 20 мин. б) Обратимость оптического отклика (10) в ПММА при воздействии разных С паров NH₃ (ppbv), стрелками указаны времена впрыскивания NH₃ ($\lambda_{\text{люм}} = 612$ нм, $\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм)

Соответствующие времена жизни ФЛ τ : для исходного комплекса 540 мкс, в атмосфере насыщенных паров воды 317 мкс, в атмосфере насыщенных паров NH₃ 639 мкс. Обратимость оптического отклика при неоднократном впрыскивании NH₃ в камеру и последующей её продувке показана на рис. 10б. Таким образом, данные кинетической и стационарной люминесцентной спектроскопии и квантово-химических расчётов свидетельствуют о формировании связи между молекулами H₂O и NH₃ в координационной сфере Eu(III), что блокирует тушащий эффект

высокочастотных ОН-колебаний и приводит к заметному увеличению интенсивности ФЛ комплекса.

В разделе 4.3 обсуждены хемосенсорные ФЛ свойства систем $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – пары метиламина (MeNH_2), диметиламина (Me_2NH), триметиламина (Me_3N), триэтиламина (Et_3N). Установлено, что при взаимодействии (10) с парами аминов наблюдается заметное увеличение интенсивности ФЛ и времени жизни ФЛ. Обнаружено, что люминесцентный хемосенсорный отклик существенно зависит от содержания люминофора в полимерной матрице и максимальный регистрируется для $\omega(10) = 6\%$ в ПММА, значения $I_{\text{амин}}/I_0$ равны 250,3 для MeNH_2 и 218,2 для Me_2NH . Данные кинетической ФЛ спектроскопии для (10) и (7) в ПММА показали заметное уменьшение времени жизни ФЛ при воздействии паров воды. Соответствующие времена жизни для (10) (τ , мкс): 540 (воздух), 317 (пары воды), 639 (NH_3), 884 (MeNH_2). Для (7) (τ , мкс): 501 (воздух), 218 (пары воды), 605 (NH_3), 889 (MeNH_2). Максимальный сенсорный отклик наблюдается при действии MeNH_2 , увеличение времени жизни ФЛ на 64 % для (10) и на 77 % для (7). На рис. 11 показаны эволюция спектров возбуждения ФЛ и кинетика ФЛ (10) на ПТСХ при воздействии паров воды и паров MeNH_2 . Время жизни возбуждённого состояния уменьшается под тушающим действием паров воды на 66 % и возрастает на 35 % при действии MeNH_2 .

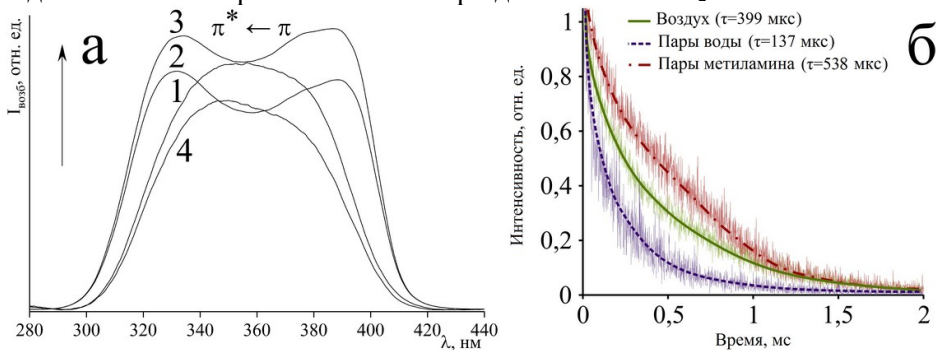


Рисунок 11 – а) Спектры возбуждения ФЛ (10) при воздействии паров MeNH_2 : 1 ($\times 40$) – 0 с, 2 – 3562 с, 3 – 4503 с, 4 – после продувки камеры в течение 2 часов. б) Кинетика ФЛ (10) на ПТСХ ($C 10^{-2}$ М) при воздействии аналитов ($\lambda_{\text{люм}} = 612$ нм, $\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм)

В ПЭ матрице также наблюдается высокая чувствительность (10) к MeNH_2 – предел 7 ppbv (рис. 12). Наблюдается быстрое возрастание

интенсивности ФЛ сенсора в присутствии MeNH_2 и быстрое возвращение значения интенсивности при продувке камеры воздухом (рис. 12б).

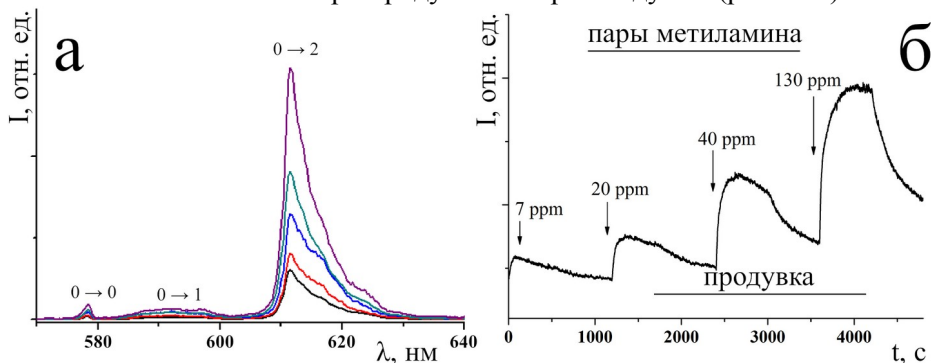


Рисунок 12 – а) Спектры ФЛ (**10**) в ПЭ ($\omega(\mathbf{10}) = 0,05\%$) при различных C паров MeNH_2 ($\lambda_{\text{возб}} = 380\text{ нм}$): 1 – 0 ppbv; 2 – 7 ppbv; 3 – 20 ppbv; 4 – 40 ppbv; 5 – 130 ppbv. б) Обратимость ФЛ отклика (**10**) в ПЭ ($\omega(\mathbf{10}) = 0,05\%$) в присутствии паров MeNH_2 ($\lambda_{\text{люм}} = 612\text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}} = 380\text{ нм}$)

При анализе спектров возбуждения ФЛ следует отметить селективность воздействия аналитов на хемосенсор. На рис. 13 представлены 3D-спектры возбуждения ФЛ (**10**) на ПТСХ при воздействии паров аналитов: а) NH_3 , б) MeNH_2 , в) Me_3N , г) Et_3N .

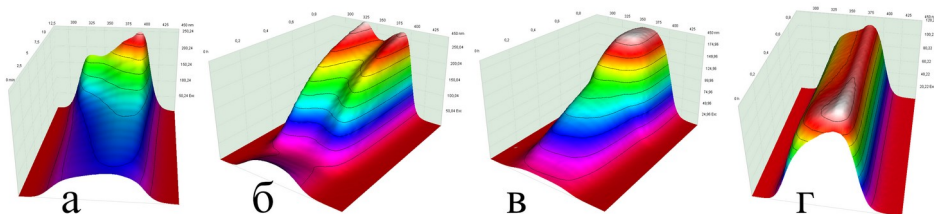


Рисунок 13 – 3D-спектры возбуждения ФЛ (**10**) ($\lambda_{\text{люм}} = 612\text{ нм}$) на ПТСХ ($C 10^{-2}\text{ М}$) при воздействии паров: а) NH_3 , б) MeNH_2 , в) Me_3N , г) Et_3N

В отличие от спектров ФЛ, в которых при воздействии аналитов наблюдается рост интенсивности ФЛ, однако изменения штарковской структуры спектра весьма незначительны, в спектрах возбуждения помимо роста интенсивности полос наблюдается значительные изменения структуры полосы. Дополнительную информацию о механизме влияния паров аминов на ФЛ отклик дали квантово-химические расчёты хемосенсорной системы (**10**) – аналит (табл. 1). В отсутствие паров MeNH_2

молекула воды удерживается в координационной сфере Eu(III) за счёт связи с атомом Eu и за счёт водородной связи с атомом кислорода (O_w) одного из лигандов dbm. Моделирование воздействия паров $MeNH_2$ (**10**) показало, что при подходе молекулы $MeNH_2$ к молекуле (**10**) образуется прочная связь $H_2O \cdots NH_2Me$ (табл. 1).

Таблица 1 – Порядки связей в системе (**10**)–аналит

$Eu(dbm)_3 \cdot H_2O$	H_2O	NH_3	$MeNH_2$	$(Me)_3N$
$Eu-O_w dbm$	0,296	0,373	0,296	0,340
$Eu-O_c dbm$	0,335	0,382	0,302	0,359
$HOH-O_w dbm$	0,104	0,000	0,000	0,000
H_2O-NR_3	-	0,175	0,136	0,141
$HOH-NR_3$	-	0,090	0,127	0,121
H_2O-Eu	0,151	0,112	0,139	0,102
$HO-HNR_3$	0,709	0,563	0,522	0,461
$H-OHNR_3$	0,614	0,675	0,670	0,617

Данные табл. 1 показывают, что образуется прочная связь внутрисферной воды и аналита (NH_3 , $MeNH_2$, Me_3N). Связь между внутрисферной водой и $Eu(III)$ ослабевает. Исчезает связь между протоном внутрисферной воды и $O_w dbm$. При взаимодействии сенсор – аналит изменения порядков связей происходят в самой координированной к $Eu(III)$ молекуле воды: при взаимодействии с молекулой аналита наблюдается монотонное уменьшение порядка связи кислород–протон в молекуле воды – для протона, связанного с атомом азота молекулы аналита. В то же время в молекуле воды возрастает порядок связи кислород–протон – для протона, не связанного с атомом азота аналита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведённых исследований сформулированы следующие выводы:

1. Проведено систематическое исследование ТБЛ и хемосенсорных свойств трис-, тетракис- β -дикетонатов и тройных разнолигандных комплексных соединений Tb(III) и Eu(III) с β -дикетонами и нейтральными лигандами; выявлены структурные критерии, способствующие формированию ТБЛ, и механизм оптического хемосенсорного отклика.

2. Впервые выявлены структурные критерии, способствующие формированию ТБЛ для центрo- и нецентросимметричных кристаллов координационных соединений Ln(III). Важными факторами,

способствующими ТБЛ, являются: слоистость структуры, наличие зарядонесущих лигандов в зоне деструкции, кристаллографическая строгость границ зон деструкции.

3. В триболюминофорах в роли зарядонесущих фрагментов способны выступать как внутрисферные, так и внешнесферные фрагменты, в соответствии с чем могут формироваться зоны деструкции различных типов. К типу 1 относятся такие зоны деструкции, в которых за генерацию ТБЛ отвечают внутрисферные, координированные к центральному иону, носители заряда. К типу 2 можно отнести зоны деструкции, в которых за генерацию ТБЛ отвечают как внешнесферные, так и внутрисферные носители заряда. К типу 3 относятся зоны деструкции, в которых за генерацию ТБЛ отвечают внешнесферные носители заряда.

4. Обнаружены люминесцентные хемосенсорные свойства трис- β -дикетонатов Eu(III) при взаимодействии с парами аммиака и аминов. Показано, что при воздействии паров аммиака и аминов на трис- β -дibenзоилметанат Eu(III), иммобилизованный в различные матрицы (фильтровальная бумага, ПТСХ, ПЭ, ПММА, силикагель), наблюдается увеличение интенсивности люминесценции Eu(III) – регистрируется быстрый, интенсивный и обратимый оптический отклик. Экспериментально определённый предел обнаружения аммиака для сенсора на основе ПТСХ составил ~ 5 ppbv. В отличие от сенсоров на основе ПТСХ, отклик сенсоров на основе ПММА регистрируется при более высокой концентрации аммиака, начиная с ~ 100 ppbv, отклик сенсоров на основе ПЭ регистрируется при концентрации метиламина, начиная с ~ 7 ppbv.

5. С использованием методов стационарной и время-разрешённой люминесцентной, ИК спектроскопии и квантово-химического моделирования предложен механизм хемосенсорного эффекта, связанный с взаимодействием молекул аммиака и аминов с внутрисферной молекулой воды и блокированием процесса тушения люминесценции на высокочастотных ОН-колебаниях. Помимо анализа полос люминесценции дополнительный анализ спектров возбуждения люминесценции является эффективным методом исследования взаимодействия субстрат-аналит. Полученные новые люминесцентные хемосенсоры на основе комплексных соединений Eu(III) обладают высокой чувствительностью (~ 5 ppbv) и селективностью по аналиту и перспективны для разработки сенсорных датчиков для медицины, биологии и экологического мониторинга.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых журналах (ВАК):

1. Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г., Шишов А.С., Сергеев А.А., Вознесенский С.С. Оптические хемосенсорные свойства трис-бета-дикетонатов европия(III) // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, № 1. С. 115-119.
2. Nagorny I., Mirochnik A., Shishov A., Zhikhareva P., Babiy M., Romashko R. Terbium complex Triboluminophore for Optical Sensorics // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1091. P. 31-34.
3. Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Emelina T.B., Sergeev A.A., Leonov A.A. Optical amines and ammonia sensors based on europium luminescent complexes // Solid State Phenomena. 2016. Vol. 245. P. 204-210.
4. Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Bukvetskii B.V., Emelina T.B., Sergeev A.A., Voznesenskii S.S. Europium(III) tris-dibenzoylmethanate as an efficient chemosensor for detection of ammonia // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016. Vol. 155. P. 111-115.
5. Bukvetskii B.V., Shishov A.S., Mirochnik A.G. Triboluminescence and crystal structure of the centrosymmetric complex $[Tb(NO_3)_2(Acac)(Phen)_2] \cdot H_2O$ // Luminescence. 2016. Vol. 31, Is. 7. P. 1329-1334.
6. Sergeev A.A., Voznesenskiy S.S., Petrochenkova N.V., Shishov A.A., Leonov A.A., Emelina T.B., Mirochnik A.G., Kulchin Y.N. Luminescent chemosensors for amines and ammonia based on Eu(III) chelate complexes // Proceedings of SPIE – International Society for Optical Engineering. 2017. Vol. 10176. Art. 1017610.
7. Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Shishov A.S. Triboluminescence and crystal structure of centrosymmetric complex $Tb(AcAc)_3Phen$ // Journal of Luminescence. 2018. Vol. 195. P. 44-48.
8. Шишов А.С., Мирочник А.Г. Люминесцентный хемосенсор для детектирования паров диметиламина и аммиака // Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130, вып. 2. С. 300-304.
9. Буквецкий Б.В., Шишов А.С., Мирочник А.Г. Кристаллические структуры трех centrosymmetric комплексов Tb^{III} . Структурная модель триболоминесценции // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72, № 6. С. 1307–1321.

Избранные публикации в сборниках и материалах конференций:

1. Мирочник А.Г., Калиновская И.В., Федоренко Е.В., Жихарева

П.А., Седакова Т.В., Буквецкий Б.В., Шишов А.С. Молекулярный дизайн и фотостимулированные процессы в координационных соединениях РЗЭ и р-элементов // Тез. докл. IX Всероссийской конференции с международным участием «Спектроскопия координационных соединений», Туапсе, – 2012. С. 30.

2. Шишов А.С., Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Емелина Т.Б., Буквецкий Б.В. Триболоминесцентные и оптические хемосенсорные свойства β -дикетонатов Eu(III) и Tb(III) // Сборник научных трудов 6-го международного симпозиума «Химия и химическое образование», Владивосток, 28 сентября – 03 октября, – 2014 г. С. 198-199.

3. Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V., Kalinovskaya I.V., Zhikhareva P.A., Petrochenkova N.V., Sedakova T.V., Shishov A.S., Tretyakova G.O., Emelina T.B. Molecular design and control of photostimulated and sensoric processes in the lanthanides and p-elements and polyfunctional on their base // XXVI International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Kazan, Russia. 6-10 October, – 2014. P. 110.

4. Шишов А.С. Оптические хемосенсорные и механолуминесцентные свойства β -дикетонатов Eu(III) и Tb(III) // Тез. докл. IX научной сессии-конкурса молодых ученых Института Химии ДВО РАН, посвященная 100-летию чл.-корр. АН СССР Ю.В. Гагаринского (15– 17 апреля 2015 г). Владивосток, 15-17 апреля, – 2015. С. 35-36.

5. Мирочник А.Г., Калиновская И.В., Федоренко Е.В., Емелина Т.Б., Буквецкий Б.В., Жихарева П.А., Седакова Т.В., Шишов А.С., Третьякова Г.О., Петроченкова Н.В. Молекулярный дизайн, люминесцентные и сенсорные свойства комплексных соединений лантаноидов и р-элементов // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г. С. 88.

6. Mirochnik A.G., Kalinovskaya I.V., Fedorenko E.V., Emelina T.B., Bukvetskii B.V., Zhikhareva P.A., Sedakova T.V., Shishov A.S., Tretyakova G.O., Petrochenkova N.V. Luminescent, Mechano- and chemosensory properties of rare-earth and boron coordination compounds and functional materials on their base // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. N. Novgorod, Russia, October 2-6, – 2017. P. O60.

7. Шишов А.С., Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Буквецкий Б.В., Емелина Т.Б. Люминесцентные хемо- и механосенсоры на основе комплексов РЗЭ // Международный симпозиум «Химия и химическое образование: 7-й международный симпозиум». Владивосток, – 2017. С. 148.

8. Мирочник А.Г., Калиновская И.В., Петроченкова Н.В., Федоренко Е.В., Жихарева П.А., Седакова Т.В., Шишов А.С., Третьякова Г.О., Емелина Т.Б., Буквецкий Б.В. Координационные соединения бора и лантанидов: молекулярный дизайн, люминесценция, механо- и хемосенсорные свойства. // Тезисы докладов 15 Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», Туапсе, 30 сентября - 6 октября 2018, – С. 25-26.

9. Шишов А.С. Люминесцентные механо- и хемосенсорные свойства комплексных соединений европия(III) и тербия(III) // Тез. докл. XI научной сессии-конкурса молодых ученых Института Химии ДВО РАН (20–23 мая 2019 г). Владивосток, 20–23 мая, – 2019. С. 56-57.

10. Мирочник А.Г., Калиновская И.В., Федоренко Е.В., Емелина Т.Б., Буквецкий Б.В., Жихарева П.А., Седакова Т.В., Шишов А.С., Третьякова Г.О., Петроченкова Н.В. Молекулярный дизайн и критерии формирования люминесцентных механо- и хемосенсорных свойств комплексных соединений бора и лантанидов // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019 г. Книга 1. С. 82.

11. Мирочник А.Г., Калиновская И.В., Федоренко Е.В., Емелина Т.Б., Буквецкий Б.В., Жихарева П.А., Седакова Т.В., Шишов А.С., Третьякова Г.О., Петроченкова Н.В. Молекулярный дизайн, люминесцентные механо- и хемосенсорные свойства координационных соединений лантанидов и бора // Тез. докл. XVI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе, 16-21 сентября 2019. С. 52.

12. Мирочник А.Г., Калиновская И.В., Петроченкова Н.В., Федоренко Е.В., Жихарева П.А., Седакова Т.В., Шишов А.С., Третьякова Г.О., Емелина Т.Б., Буквецкий Б.В. Люминесцентные координационные соединения лантанидов и бора как эффективные механо- и хемосенсоры // Спектроскопия координационных соединений: тезисы докладов XVII Международной конференции. Краснодар. 2020. С. 89.

13. Мирочник А., Калиновская И., Федоренко Е., Емелина Т., Буквецкий Б., Жихарева П., Седакова Т., Шишов А., Третьякова Г., Петроченкова Н. Люминесцентные механо- и хемосенсорные свойства координационных соединений лантанидов и бора. XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 03 – 08 октября 2021 года. Туапсе. Сборник тезисов. С. 531.