

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ ХИМИИ Дальневосточного отделения Российской академии наук

*На правах рукописи*

Шишов Александр Сергеевич

ТРИБОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ  
ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА  $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ ЕВРОПИЯ(III) И  
ТЕРБИЯ(III)

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
доктор химических наук  
Мирочник А. Г.

Владивосток – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ . . . . .	4
ВВЕДЕНИЕ . . . . .	5
Глава 1 Литературный обзор . . . . .	12
1.1 Триболоминесценция. Механизмы триболоминесценции . . . . .	12
1.2 Пьезоэлектрическая модель триболоминесценции . . . . .	15
1.3 Триболоминесценция лантанидных комплексов . . . . .	19
1.4 Люминесцентные лантанидные хемосенсоры для определения аналитов . . . . .	34
1.5 Механизмы образования люминесцентного отклика в комплексных соединениях лантанидов . . . . .	38
1.6 Аммиак и амины как аналиты. Актуальность флуоресцентного экспресс-метода определения аммиака и аминов . . . . .	59
Глава 2 Экспериментальная часть . . . . .	63
2.1 Исходные соединения и материалы . . . . .	63
2.2 Синтез комплексных соединений Eu(III) и Tb(III) . . . . .	63
2.3 Физические методы исследования . . . . .	70
2.4 Экспериментальный приборный комплекс для измерения триболоминесценции . . . . .	72
2.5 Экспериментальные приборные комплексы для измерения люминесцентного хемосенсорного отклика . . . . .	74
2.6 Квантово-химическое моделирование . . . . .	77
Глава 3 Кристаллическая структура и триболоминесценция центрo- и нецентросимметричных комплексных соединений Eu(III) и Tb(III). Зоны деструкции . . . . .	79
3.1 Триболоминесцентные свойства тройных комплексов Ln(NO <sub>3</sub> )(β-dik) <sub>2</sub> (tppo) <sub>2</sub> . . . . .	80
3.2 Кристаллическая структура и триболоминесценция центросимметричного комплекса [Tb(phen) <sub>2</sub> (acac)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]H <sub>2</sub> O . . . . .	83
3.3 Кристаллическая структура и триболоминесценция центросимметричного комплекса Tb(acac) <sub>3</sub> phen . . . . .	90

3.4 Кристаллическая структура и триболоминесценция нецентросимметричного комплекса $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ . . . . .	95
3.5 Кристаллические структуры трёх комплексов Tb(III). Триболоминесценция центросимметричного комплекса $[\text{Tb}(\text{acac})\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{phen})_2]\text{Cl}[\text{Tb}(\text{acac})(\text{OH}_2)_4(\text{phen})] \cdot 2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ . . . . .	102
Глава 4 Хемосенсорные люминесцентные свойства трис- $\beta$ -дикетонатов Eu(III). Эксперимент и квантово-химическое моделирование . . . . .	123
4.1 Хемосенсорные люминесцентные свойства трис- $\beta$ -дикетонатов $\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	123
4.2 Хемосенсорные люминесцентные свойства системы $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – аммиак . . . . .	128
4.3 Хемосенсорные люминесцентные свойства систем $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – метиламин, диметиламин, триметиламин, триэтиламин . . . . .	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .	166
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ . . . . .	168
ПРИЛОЖЕНИЯ . . . . .	215

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ДМСО	—	диметилсульфоксид
ПММА	—	полиметилметакрилат
ПТСХ	—	пластины для тонкослойной хроматографии
ПЭ	—	полиэтилен
РЗЭ	—	редкоземельный элемент
РСА	—	рентгеноструктурный анализ
РФА	—	рентгенофазовый анализ
ТБЛ	—	триболоминесценция / триболоминесцентный
ФЛ	—	фотолюминесценция / фотолюминесцентный
acacH	—	ацетилацетон
anacH	—	анизоилацетон
anbmH	—	анизоилбензоилметан
baH	—	бензоилацетон
btfaH	—	бензоилтрифторацетон
CCDC	—	Кембриджский банк структурных данных
dbmH	—	добензоилметан
DFT	—	теория функционала плотности
dtolmH	—	ди(4-толуил)метан / бис(4-метилбензоил)метан
nfacH	—	2-нафтолоилацетон
phen	—	1,10-фенантролин
ppbv	—	миллиардная доля объёма
pphbaH	—	4-фенилбензоилацетон
ppmv	—	миллионная доля объёма
tfaH	—	трифторацетилацетон
trpo	—	трифенилфосфиноксид
ttaH	—	теноилтрифторацетилацетон
$\tau$	—	время жизни люминесценции

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Одним из важнейших направлений развития современных технологий является поиск новых «smart and intelligent» материалов. В последнее время возрос интерес к соединениям, оптические, электрические или магнитные свойства которых чувствительны к различным внешним воздействиям (температура, механическое воздействие, давление, воздействие аналита). Такие соединения перспективны для создания материалов, используемых в области сенсорики, хранения данных, различных датчиков, перезаписываемых носителей, защитных чернил и оптоэлектронных устройств [1–3].

Растёт число публикаций, посвящённых исследованию новых лантанидных триболюминофоров и «включающихся» люминесцентных хемосенсоров, фотолюминесценция (ФЛ) которых «включается» при механическом воздействии (триболюминофоры) [4, 5] либо при связывании аналита с субстратом за счёт внутри- и межмолекулярных процессов переноса энергии (оптические хемосенсоры) [6, 7].

Исследование триболюминесценции (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 узлах критических объектов (автомобили, самолёты, дамбы, прочные корпуса подводных лодок, несущие конструкции, герметичные корпуса и топливные баки космических аппаратов) [4, 5, 8–13].

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

**Степень разработанности темы исследования.** Однозначная интерпретация механизма возбуждения Ln(III) при триболюминесценции в

настоящее время отсутствует, поэтому исследование взаимосвязи строения и триболоминесцентных свойств комплексных соединений РЗЭ весьма актуально [14–21]. Совершенно логично возникает естественный вопрос: существует ли структурный аспект формирования ТБЛ, каковы особенности структуры, кристаллической упаковки координационных соединений РЗЭ, обуславливающие наличие интенсивной триболоминесценции.

Оптические хемосенсорные композиции на основе комплексных соединений лантанидов перспективны для мониторинга окружающей среды и в медицине, поэтому разработка новых подходов в молекулярной инженерии сенсорных материалов на основе комплексных соединений лантанидов, выявление критериев формирования сенсорных свойств являются весьма актуальными [22].

Следует отметить, что работы, связанные с использованием комплексных соединений лантанидов в качестве оптических хемосенсоров для детектирования паров летучих органических соединений, немногочисленны [23–25]. Важно подчеркнуть, что при воздействии аналита на лантанидсодержащую систему, как правило, регистрировалось тушение люминесценции иона.

Особый интерес для практического применения представляет разработка хемосенсорных систем для таких аналитов как аммиак и летучие амины [26]. Аммиак токсичен, даже малые количества вещества губительно действуют на многие живые организмы [27]. Даже малые превышения предельно допустимых концентраций (ПДК) аммиака и аминов способны неблагоприятно воздействовать на здоровье человека.

Биогенные и летучие амины часто образуются при распаде аминокислот в метаболических процессах, их аномально высокие концентрации указывают на порчу пищевых продуктов [28–30], они могут использоваться как биомаркеры различных заболеваний, в том числе рака [31, 32], инфекции *Helicobacter Pylori* [33, 34], уремии [35], гепатопатии [36].

В связи с выраженными электронодонорными свойствами атома азота в

аммиаке и аминах, характерной особенностью этих аналитов является способность образовывать водородные связи с субстратом, особенно содержащим молекулы воды [22]. Вследствие этого весьма перспективным представляется использование в качестве субстрата лантанидных комплексов с ослабленной люминесценцией (например, гидраты трис- $\beta$ -дикетонатов) благодаря наличию в координационной сфере комплексов молекул воды – эффективных тушителей люминесценции.

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

**В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:**

Синтез, изучение строения, ФЛ, ТБЛ, люминесцентных хемосенсорных свойств трис-, тетракис-  $\beta$ -дикетонатов, а также тройных разнолигандных комплексных соединений Tb(III) и Eu(III) с  $\beta$ -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 центро- и нецентросимметричных кристаллов комплексных соединений Ln(III).

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

**Научная новизна.** Синтезированы трис-, тетракис- $\beta$ -дикетонаты, а также тройные разнолигандные комплексные соединения Tb(III) и Eu(III) с  $\beta$ -дикетонами и нейтральными лигандами. Для комплексов, обладающих

ТБЛ, определены кристаллические структуры. Отработаны условия синтеза и кристаллизации, влияющих 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 трисдибензоилметанатов 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 (~ 5 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-разрешённая люминесцентная спектроскопия, РФА и РСА, ИК-спектроскопия, CHN-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 centrosymmetric и non-centrosymmetric кристаллах.

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

**Апробация работы.** Основное содержание диссертации и основные экспериментальные результаты были представлены и обсуждены на международных симпозиумах 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.); Международный симпозиум «Химия и химическое образование: 6-7 международный симпозиум» (Владивосток, 2014 г.; 2017 г.); IX научной сессии-конкурса молодых учёных Института Химии ДВО РАН, посвящённая 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 Научная сессия-конкурс 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, и 14 материалов докладов научных конференций.

**Личный вклад автора** заключается в получении комплексных соединений европия и тербия, в исследовании синтезированных координационных соединений методами стационарной и время разрешённой люминесцентной спектроскопии. Автором проведён обширный литературный поиск, позволивший обосновать 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 лантанидов выполнен к.ф.-м.н. Б. В. Буквецким (ИХ ДВО РАН). Квантово-химическое моделирование хемосенсорной системы комплекс европия – аналит (аммиак, амины) выполнено к.х.н. Т. Б. Емелиной (ИХ ДВО РАН). Большую помощь в получении экспериментальных результатов при исследовании триболоминесцентных и хемосенсорных свойств комплексов лантанидов и материалов на их основе оказали: к.ф.-м.н. А. А. Сергеев, к.ф.-м.н. И. Г. Нагорный, 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.

**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.

**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).

**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.

## **Глава 1 Литературный обзор**

### **1.1 Триболоминесценция. Механизмы триболоминесценции**

Исследование триболоминесценции (ТБЛ) – свечения, возникающего при трении или разрушении кристаллов, актуально как с фундаментальной (изучение процессов, происходящих в результате механического воздействия, так и с практической точек зрения (поиск путей превращения механической энергии в световую) в связи с разработкой высокочувствительных оптических сенсоров для мониторинга в реальном времени появления, развития и местоположения дефектов, трещин в критических объектах (космические аппараты, самолёты, автомобили, мосты, дамбы, здания и т. п.) [4, 5, 9, 10, 14].

Значительны перспективы применения сенсоров на основе эффектов триболоминесценции. Это контроль состояния конструкций, неразрушающий контроль материалов, оценка оптимальности конструкций механизмов, непосредственный мониторинг процессов механической обработки, датчики повреждений, регистрация ударов для систем мониторинга безопасности, мониторинг землетрясений, измерение мощности импульса различных типов воздействия – теплового, светового, акустического, ультразвукового, радиационного [2, 3, 11, 14].

Условия, в которых необходимо надёжное функционирование механосенсорных систем аэрокосмического, военного, промышленного и бытового назначения, могут быть весьма разнообразны как по типу воздействия на датчики и материалы, так и по интенсивности воздействия. В условиях воздействия интенсивных электромагнитных излучений, электрических и магнитных полей требования к помехоустойчивости аппаратуры возрастают, что приводит к удорожанию, утяжелению, усложнению конструкций. К тем же последствиям приводят изменения конструкции для повышения чувствительности к измеряемым механическим воздействиям, для обеспечения многоканальности, быстродействия и

повышения точности. Зачастую всё это реализуется применением электронных схем усиления сигнала, повышением вычислительной мощности, использованием электрических схем большой протяжённости и электрического, магнитного экранирования [9, 14].

Рациональным методом разрешения подобных проблем в системах мониторинга, управления и связи является переход от электрических к пневматическим, гидравлическим или оптическим компонентам, устройствам для приёма, передачи и обработки сигналов, то есть к компонентам, мало подверженным воздействию электромагнитных помех. Но возможности миниатюризации у пневматических или гидравлических устройств заметно меньше в сравнении с эффективными электронными или оптоэлектронными компонентами. Оптимальным вариантом является использование оптических каналов связи с достаточной защитой оптоэлектронных компонент. Наиболее совершенным вариантом может быть использование сенсоров, преобразующих измеряемые механические воздействия в выходной оптический сигнал, пригодный для дальнейшей передачи и обработки, использование оптических линий связи, оптических логических схем как менее чувствительных к электрическим и магнитным полям по сравнению с ныне распространёнными электронными компонентами.

Перспективным вариантом представляется использование сенсорных систем на основе эффектов механолюминесценции. Такие сенсорные датчики работают, преобразуя входное механическое воздействие (давление, разрушение, трещинообразование, перемещение дислокаций) в выходной сигнал – поток фотонов видимого, ультрафиолетового, инфракрасного, рентгеновского диапазонов. Для передачи излучения к анализатору могут быть использованы соответствующие оптически прозрачные среды (газы, жидкости, твёрдые тела, вакуум), волноводы, линзы Кумахова [37–39].

Эффекты свечения при раскалывании кристаллов солей, драгоценных и полудрагоценных камней, янтаря, горных пород при землетрясениях упоминались неоднократно с древних времён. Здесь нет возможности

перечислить все значимые работы по триболюминесценции, поэтому представлены лишь избранные работы. Изучению этого уникального по распространённости явления посвятили свои исследования известные учёные [40–56]. По истории исследования люминесценции, в том числе и триболюминесценции до ~ 1900 года доступна прекрасная монография [57], однако полнота её недостаточна, в частности по русскоязычным источникам. Из трудов зарубежных исследователей двадцатого века особенно объёмный вклад в литературу по триболюминесценции внесли работы [58–72]. Только за последние десятилетия вышли из печати важные работы по триболюминесценции [73–91], включая обзоры [5, 8, 11, 14, 20, 21, 65, 83, 84, 86, 87] и монографию [4]. Из отечественных исследователей триболюминесценции следует отметить работы по дислокационному аспекту триболюминесценции в ионных кристаллах (в основном в активированных галогенидах щелочных металлов) и в легированном сульфиде цинка [92–100], работы по электризации полимеров и стекла [101–104], работы по исследованию эффектов сонотриболюминесценции сульфида цинка и соединений лантанидов [13, 16]. В результате были выявлены механохимические реакции с образованием возбуждённых радикалов гидроксила и атомов кислорода [105–109], описано применение явления сонотриболюминесценции для анализа состава газов, жидкостей и для исследования холодной плазмы [110]. Обязательно следует отметить работы [111, 112], в которых рассмотрены вопросы практического применения механолюминесценции сульфида цинка, а также работы, посвящённые исследованию механо-хемилюминесценции металлов [113].

Сделаем краткий вывод из проведённого анализа литературных данных. При трибомеханическом воздействии наблюдается большое количество сопутствующих физических процессов: эмиссия фотонов или электронов, статическая электризация, электростатические разряды, изменение электропроводности, образование и миграция решёточных и электронных дефектов, образование ювенильной поверхности, увеличение поверхности,

образование трещин, аморфизация, локальный разогрев, различные виды деформации, электронное и фотонное возбуждение компонентов решётки и среды и т. д. Добавляем сюда химические реакции на поверхности и в объёме. Все эти процессы зачастую происходят не раздельно, и получается сложная комбинация из разнообразных взаимовлияющих процессов, при этом вклад каждого с течением времени меняется. В литературе встречается путаница в описании следующих процессов, связанных с влиянием механического воздействия: собственно явления триболюминесценции, а также хемиллюминесценции, термолюминесценции, механохимической реакции, кристаллолюминесценции (свечение при кристаллизации) и лиолюминесценции (свечение при растворении).

Исследователи пытались ответить на многочисленные вопросы: какие именно материалы и почему светятся при раскалывании, является ли электрическая природа ТБЛ единственной, какова роль примесей, каково влияние внешних условий (тепла, холода, атмосферы, вакуума, жидкостей, пламени) на интенсивность эффекта. Эти вопросы в химико-историческом аспекте достаточно подробно рассмотрены в монографии [57].

## **1.2 Пьезоэлектрическая модель триболюминесценции**

Важными для выявления механизмов триболюминесценции были опыты [114], связанные с возникновением разноимённых электрических зарядов на осколках кристалла кварца при его разрушении. Автор обнаружил, что крупные частицы заряжаются положительно, а мелкие – отрицательно, и связал это с диэлектрической постоянной и поверхностной плотностью материала [114]. Эти результаты коррелируют с работой [115] по исследованию эффекта электризации водных капель, где показано, что более крупные капли при разбрызгивании воды заряжены положительно, а капли поменьше – отрицательно [115]. Затем была проведена серия важных экспериментов [53, 54], где впервые сфотографированы спектры триболюминесценции сахара и ряда неорганических солей. В работах [53, 54]

обнаружено, что в ряду исследованных материалов триболюминесценцией обладают пьезоэлектрики, при этом вспышка ТБЛ происходит от диэлектрического пробоя газов атмосферы. При механическом воздействии на материал возникал газовый разряд в окружающей атмосфере, ультрафиолетовое излучение возбуждало люминесценцию материала, в спектре ТБЛ регистрировались дополнительные линии возбуждённых молекул азота газовой фазы. Отмечено, что регистрируемые спектры газового разряда в эксперименте [53, 54] и эксперименте [116] по искровому разряду в атмосфере полностью совпадают. В работе [117] указано, что спектр триболюминесценции соответствует спектру газового разряда ионов азота, что обусловлено передачей возбуждения от раскалываемого материала молекулам азота воздуха, заключённого в порах и трещинах твёрдого тела [116, 117]. В работах [53, 54] впервые предложена действительно объясняющая и предсказывающая (в отличие от более ранних теорий) теория триболюминесценции, основанная на эффекте пьезоэлектричества (рисунок 1.1).

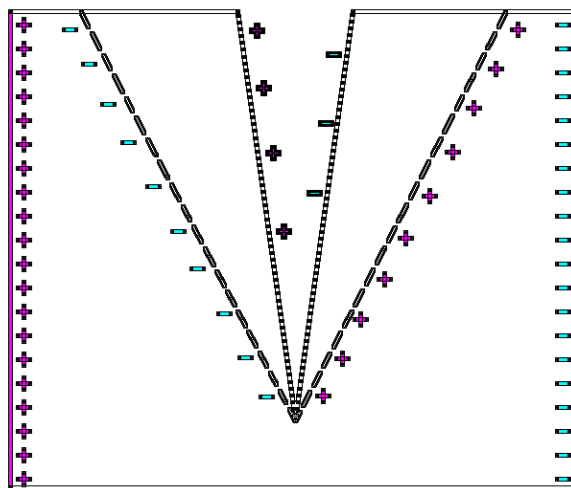


Рисунок 1.1 – Схема к пьезоэлектрической модели ТБЛ, показаны противоположно заряженные плоскости при раскалывании кристалла



В основу пьезоэлектрической теории предлагается следующий механизм: в результате нагрузки и разрушения в определённых направлениях пьезоэлектрического кристалла образуются разломы с противоположно заряженными плоскостями, между которыми возникают пробой – миниатюрные молнии, потоки ускоренных электронов. Возбуждая молекулы газов, находящихся в разломе, эти электроны вызывают свечение ионизированной плазмы (для азота это электромагнитное излучение в ультрафиолетовой и фиолетовой областях спектра). Если электроны не встречают на своём пути от катода к аноду достаточного количества молекул, то ускоренный пучок тормозится анодом и возникает тормозное (рентгеновское) излучение. Рентгеновское излучение может также возникать и в centrosymmetric кристаллах слюды (не пьезоэлектриках), что впервые было косвенно показано при исследовании процесса расслаивания centrosymmetric кристаллов слюды в вакууме [118].

В работе [118] получены важные результаты:

- Несмотря на centrosymmetric кристаллов мусковита (а значит отсутствие возможности пьезоэлектрического эффекта), при механическом воздействии (раскалывании) наблюдается слабое свечение (триболоминесценция).
- Прямым методом зарегистрировано наличие значительного электрического потенциала (3000 В) между листочками слюды при раскалывании.
- Большая часть образующихся поверхностных электрических зарядов на воздухе нейтрализуется, и скорость нейтрализации гиперболически зависит от давления окружающей атмосферы.

Данные по структуре поверхности слюдяных пластин получены при исследовании эпитаксии йодида калия на свежееотщеплённом листочке слюды [118]. Исходя из современных данных о структуре мусковита, составленной из трёхслойных кремний-кислород-алюминиевых плоских пакетов, соединённых между собой ионами калия [119], естественно предположить

формирование нескомпенсированного заряда на поверхности раскола слюды. По данным работы [118] асимметричное разделение пакетов при механическом воздействии приводит к значительной напряжённости электростатического поля на поверхности раскола слюды и работа по удалению плоскостей друг от друга должна быть значительной. При отрыве посеребрённого листочка слюды и при измерении электрического потенциала электрометром авторы получили значения потенциала до 3000 В.

Исследования электрических явлений в слюдах и полимерах получили своё дальнейшее развитие в работах [101–104, 120–123]. В этих работах обнаружено, что на первых этапах раскалывания или при отрыве слоёв полимера генерируется электрическое поле с высоким потенциалом, образуются и развиваются своеобразные электростатические домены [120–123]. При этом заряды на поверхности свежих сколов кристаллов слюды имеют ячеистое строение, причём средние линейные размеры таких ячеек составляют 1 мм по одному из направлений для зонда площадью 0,1 мм<sup>2</sup>. Автор установил, что высокополярные домены имеют меньшую площадь, а низкополярные – большую [120]. После раскалывания слюды или при отрыве плёнок полимера от подложки на ювенильной поверхности наблюдается быстрое, практически молниеносное развитие электростатической доменной структуры и многократные локальные изменения направления поляризации и напряжённости поверхностного электрического поля [120–123]. Поверхностное электрическое поле при этом стремится к минимизации внутренней энергии и распространяется за пределы поверхности с проявлением различных эффектов: эмиссия электронов и электромагнитного излучения (триболоминесценция), самоизмельчение материала, образование вискеров и структур из сорбированных частиц.

Исключительный интерес представляют работы, в которых обнаружена триболоминесценция в рентгеновском диапазоне [98, 118, 121–125]. Наличие направленного электромагнитного ТБЛ излучения в рентгеновском диапазоне крайне актуально с практической точки зрения, так как может быть

использовано в медицинских и иных целях, где велика необходимость в портативных направленных источниках рентгеновского излучения. В работах [98, 118, 121–124] описано возникновение электронной эмиссии и рентгеновского излучения при раскалывании твёрдых тел (слюда, каменная соль, кварц, гипс) в вакууме и при отрыве плёнки полимеров (бензилцеллюлоза, ацетилцеллюлоза, гуттаперча, полихлорвинил) от стеклянной подложки в вакууме.

Авторами [125] обнаружена генерация узконаправленного рентгеновского излучения в синтетических опалах при возбуждении их импульсами лазерного излучения. При возбуждении лазером между глобулами опала происходит деформация и разрыв силоксановых связей, пространственное разделение зарядов обуславливает появление потока электронов, торможение которых в материале опала вызывает рентгеновское излучение [125].

Аналогично в работе [124], фактически повторившей ранние результаты российских исследователей [121, 123], сообщалось о наблюдении рентгеновского тормозного излучения (с максимумом 20 кэВ) в процессе отрыва полимерной плёнки (скотча) от стеклянной подложки в условиях вакуума. Предлагается механизм генерации рентгеновского ТБЛ, связанный с пространственным разделением зарядов, которое возникает из-за быстрого разнесения поверхностей полимера и подложки с формированием двойного электрического слоя. Возникшее электрическое поле ускоряет электроны до энергий свыше 10 кэВ, дальнейшее их торможение приводит к генерации тормозного (рентгеновского) излучения.

### **1.3 Триболоминесценция лантанидных комплексов**

Первыми публикациями, посвящёнными механолюминесценции лантанидных комплексных соединений, являются две работы 1966 года [126, 129]. В первой из них [126] описываются несколько соединений РЗЭ, в частности отмечается яркая триболоминесценция кристаллов тетрааксис-

бензоилацетонато-европиата(III) пиперидиния [127]. Для других исследованных соединений, в том числе и для тетраakis-дибензоилметанато-европиата(III) пиперидиния наличия триболоминесценции не отмечено [128]. Во второй публикации [129] описываются сравнительные фото- и триболоминесцентные свойства тетраakis-дибензоилметанато-европиата(III) триэтиламмония и его тербиевого аналога. Следует отметить, что интенсивность триболоминесценции исследуемого в данной работе комплекса европия на сегодняшний день является одной из самых высоких в ряду известных триболоминофоров. Именно по этой причине данному триболоминофору в настоящее время посвящено, пожалуй, наибольшее число исследований [130]. Вообще механолюминесценции лантанидных комплексов посвящены ряд важных обзоров опубликованные с 2005 года по настоящее время [5, 131–134] и монография [4]. Отметим, что для большей части работ, посвящённых исследованию триболоминесценции лантанидных комплексных соединений, характерна специфика, свидетельствующая в целом об отсутствии однозначной интерпретации механизма ТБЛ [5]. Зачастую эти публикации посвящены в основном синтезу триболоминофоров с приведением спектра ТБЛ без попытки обсуждения механизма эффекта. Результаты различных экспериментов, в особенности количественные данные, зачастую трудно сравнимы вследствие использования нестандартизированной аппаратуры различного технического уровня, применения различных экспериментальных методик. По данным работы [5] на величину квантового выхода механолюминесценции комплексных соединений лантаноидов влияют различные факторы: природа лантанидного иона, природа внешнесферного катиона, компенсирующего заряд лантанидной внутренней сферы. По данным обзора [5] более 80 % от всех работ по механолюминесценции комплексных соединений лантаноидов составляют работы по бета-дикетонатам, среди которых 50 % – дибензоилметанаты, 25 % – теноилтрифторацетилацетонаты, 25 % – остальные бета-дикетонаты.

В попытке выявить механизм ТБЛ хелатов лантанидов в начальном периоде исследований рассматривалась почти исключительно пьезоэлектрическая модель [53, 54]. Поэтому естественно, что в первую очередь исследователи обращали внимание на нецентросимметричные соединения РЗЭ. Действительно, именно с нецентросимметричностью кристаллической структуры связывают наличие пьезоэлектрических эффектов [65, 66, 70]. Представляется естественным, что для формирования ТБЛ свойств необходимо наличие пьезоэлектрических свойств и соответственно принадлежность кристалла к полярной кристаллографической точечной группе (нецентросимметричность). В работе [58] проанализировано большое количество кристаллических соединений. Авторы [58] показали, что нецентросимметричные кристаллы, обладающие пьезоэлектрическими свойствами, обладают ТБЛ свойствами, в то время как кристаллы, не проявляющие ТБЛ свойства, не обладают пьезоэлектрическими свойствами. Однако анализ структур 45 неорганических сульфатов выявил, что только 30 из них обладают нецентросимметричностью структуры [78]. Таким образом, центросимметричные кристаллы также могут обладать ТБЛ свойствами, но механизм их свечения не пьезоэлектрической природы. Аналогичные выводы получены при исследовании ТБЛ свойств органических соединений [135].

К одному из факторов, способствующих формированию ТБЛ свойств, ряд исследователей соединений лантанидов относят разупорядоченность в кристаллах, что потенциально может являться причиной асимметрии [136]. Ещё одной причиной потери центросимметричности и появления ТБЛ свойств может являться наличие примесей, искажающих кристаллическую решётку [137]. Дальнейшее доказательство отсутствия жёсткой взаимосвязи ТБЛ с нецентросимметричностью дано авторами [18]. Авторы [18] обнаружили, что ряд центросимметричных лантанидных бета-дикетонатов обладают ТБЛ, в то время как два нецентросимметричных комплекса  $\text{Eu(III)}$  с оксиацетатом и мета-метилбензоатом не проявляют ТБЛ свойств. Примеры

центросимметричных триболюминофоров приводились и ранее. Например, описана триболюминесценция центросимметричного кристалла слюды [118, 120]. К настоящему времени известно достаточно большое число работ, в которых указывается на наличие триболюминесценции в центросимметричных кристаллах [18, 58, 61, 78, 118, 135–140].

Действительно, данная проблема – структурный аспект формирования ТБЛ – оказалась весьма непростой. Характерным примером является исследование структуры известного триболюминофора тетраакис(дибензоилметанато)европиата(III) триэтиламмония [129]. Авторы работы [141] при расшифровке кристаллической структуры данного комплекса однозначно указали на центросимметричность кристалла (пространственная группа  $I2/a$ ). Единственным фактором формирования ТБЛ авторы посчитали наличие в исследуемой структуре разупорядоченности фенильных колец бета-дикетона. Таким образом, по мнению этих авторов, наличие ТБЛ у данного хелата нельзя удовлетворительно объяснить пьезоэлектрической моделью. Однако подобная интерпретация, как показали результаты работы [142], оказалась ошибочной. Действительно, результаты перепроверки структуры данного триболюминофора на более совершенном кристалле достоверно указали на нецентросимметричность структуры (пространственная группа  $Ia$ ). Таким образом, по мнению этих авторов [142], наличие ТБЛ у данного хелата вполне удовлетворительно объясняется пьезоэлектрической моделью. Дополнительным усиливающим фактором формирования ТБЛ может являться, по мнению авторов, наличие в структуре разупорядоченных фенильных колец на одной из сторон молекулы [142].

Дополнительным подтверждением того, что нецентросимметричность кристалла не является превалирующим фактором формирования ТБЛ в лантанидных соединениях, являются результаты работы [138]. Авторы работы [138] обнаружили, что ряд центросимметричных комплексов европия и тербия обладают интенсивной ТБЛ. Так как в исследованных центросимметричных кристаллах почти полностью отсутствует

разупорядоченность атомов лигандов, по предположению авторов, причиной возникновения ТБЛ являются слабые взаимодействия в структуре. Следует упомянуть также о дислокационной модели триболюминесценции и её характерной особенности – учёте влияния легирующих элементов на свойства полупроводника и обусловленной ими неупорядоченности структуры [99]. Таким образом, накопленные данные свидетельствуют о том, что пьезоэлектрическая модель ТБЛ не всегда применима.

В процессе исследования ТБЛ ряд исследователей задавали закономерный вопрос: является ли наблюдаемое при механическом воздействии свечение суперпозицией спектров ионизированного газа (азота) и непосредственно материала? Возможно ли возникновение ТБЛ без участия окружающей атмосферы? В связи с этим интересны результаты работ [16, 58, 118, 143].

В работе [118] показано, что кристаллы слюды обладают центром симметрии, однако светятся при раскалывании, то есть обладают ТБЛ. Свечение происходит вследствие того, что поверхность листочков слюды заряжена и между этими заряженными поверхностями происходит электрический разряд в газе. Результаты работы [118] однозначно указывают на то, что свечение тлеющего разряда является эмиссией ионизированного азота, а свечение стекла эвакуированного сосуда вызвано рентгеновским излучением (радиолюминесценция).

Важные результаты получены в работе [58] при исследовании ТБЛ свойств комплексных соединений платины. Производилось выращивание и дробление кристаллов комплексов в атмосфере азота или гелия. При выращивании и дроблении кристаллов в атмосфере азота наблюдалась интенсивная ТБЛ. В том случае, когда кристаллизация проводилась в атмосфере азота, но механическое воздействие в атмосфере гелия, интенсивность ТБЛ сохранялась. В случае кристаллизации в атмосфере гелия, но измельчения образцов в атмосфере азота интенсивность ТБЛ резко снижалась. И, наконец, при кристаллизации и измельчении соединений в

атмосфере гелия ТБЛ полностью отсутствовала. Таким образом, результаты данной работы однозначно свидетельствуют о важной роли молекулярного азота, более способного к ионизации, чем гелий (потенциалы ионизации 15,6 эВ и 24,6 эВ соответственно). С этими результатами согласуются данные работы [16]. Интересной особенностью ряда комплексов лантанидов является наличие в коротковолновой части спектра ТБЛ линий эмиссии молекулярного азота, адсорбированного на поверхностях кристаллов и кристаллитов либо внедрённого в кристаллическую структуру. Люминесценция молекулярного азота наблюдается для всех образцов, но только механолюминесцентные спектры Eu(III) и Tb(III) содержат дополнительно  $f-f$  переходы [16]. Эти результаты убедительно свидетельствуют о важной роли активных примесей и включений для формирования ТБЛ свойств некоторых кристаллов комплексов лантанидов. Например, при раскалывании кристалла комплекса лантанида с включениями и примесями молекулярного азота возникает электрический разряд, активирующий электролюминесценцию сорбированного молекулярного азота в УФ области, которая в свою очередь вызывает фотолюминесценцию комплекса лантанида. Суммарный спектр ТБЛ содержит как линии молекулярного азота в УФ области, так и спектр фотолюминесценции комплекса лантанида.

Целенаправленное исследование механизма механолюминесценции комплексов лантаноидов проведено в работе [143] на примере кристаллического комплекса  $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})$  и поликарбонатной плёнки, допированной кристалликами люминофора (10 % масс.). Авторы получили важный результат: спектр ТБЛ кристаллов и полимерной композиции практически идентичен, что указывает на одинаковый механизм возбуждения ТБЛ. Однако кинетика ТБЛ двух измеряемых образцов различна. В случае кристаллов кинетика моноэкспоненциальная и время жизни возбуждённого состояния длительное (0,6 мс). В случае полимерной композиции процесс затухания ТБЛ двухэкспоненциальный, времена жизни, соответственно, менее 20 мкс и 0,6 мс. Авторы относят большое время жизни 0,6 мс к



эмиссии трис-бетадикетоната европия, а короткую компоненту к эмиссии молекулярного азота. Далее авторы провели исследования возбуждения ТБЛ кристаллов в разных средах: при атмосферном давлении, в вакууме, под слоем воды и слоем гексана; варьировался также материал дробящих стержней. Эти эксперименты показали малую зависимость эффективности ТБЛ от внешних условий. Как следствие, авторы пришли к выводу о преобладающем вкладе внутрикристаллического механизма процесса возбуждения ТБЛ. В продолжение исследований этими же авторами обнаружено [144], что существует прямая зависимость интенсивности механолюминесценции от мощности пьезоэффекта для ряда европиевых механолюминофоров.

Одними из наиболее ярких триболюминофоров среди комплексных соединений европия(III) являются дибензоилметанаты. Как указано в обзоре [5], за период от 1966 года по настоящее время более половины всех исследований по механолюминесцирующим бета-дикетонатам посвящены дибензоилметанатам. Наиболее известным представителем этого класса соединений является тетраakis-дибензоилметанато-европиат(III) триэтиламмония ( $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ ). Совершенно естественно, что данному триболюминофору посвящено наибольшее количество работ по изучению влияния условий синтеза, кристаллизации, перекристаллизации, влиянию допирующих примесей на интенсивность ТБЛ [130, 134]. Эксперименты показали, что замена внешнесферного катиона, малые вариации в методе синтеза, условий кристаллизации, замена растворителей, барботирование реакционной смеси различными газами – всё это заметно влияет на интенсивность механолюминесценции полученного материала. Проведённые исследования позволили значительно оптимизировать процесс получения функциональных материалов с интенсивной ТБЛ.

К примеру, в работе [145] удалось получить партии кристаллов  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  с интенсивностью ТБЛ вдвое большей по сравнению с интенсивностью ТБЛ известного неорганического триболюминофора

ZnS : Mn. Авторы отметили, однако, что интенсивность ТБЛ образцов в разных партиях даже при одинаковых условиях синтеза могла отличаться более чем в два раза. Это обстоятельство указывает на наличие ряда неконтролируемых факторов, влияющих на эксплуатационные характеристики материалов. Важно отметить также разнообразие методов и условий исследования ТБЛ, различное устройство и качество экспериментальной аппаратуры, что приводит к затруднениям при сравнении результатов разных исследований.

Так как до настоящего времени механизм формирования ТБЛ досконально не ясен, актуальной задачей является поиск и выявление взаимосвязи интенсивности механолюминесценции, структуры и физико-химических свойств триболюминофора. Одним из широко используемых при этом подходов является варьирование методов синтеза и кристаллизации триболюминофоров.

К примеру, условия первоначального синтеза  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  [129], проведенного в растворе этанола с хлоридом европия(III), исследователи последовательно корректировали, удаляя компоненты реакционной смеси, мешающие кристаллизации, такие как вода и примеси, способствующие тушению механолюминесценции, например хлорид-анионы. Классический синтез  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ : раствор 0,2 моль безводного хлорида европия(III) в абсолютизированном этаноле медленно приливают при перемешивании в подогретый раствор 0,133 моль дибензоилметана и 0,133 моль триэтиламина в абсолютизированном этаноле. Синтез кажется совершенно не сбалансированным по стехиометрии, к тому же побочным продуктом является хлороводород, взаимодействующий с основанием Льюиса – триэтиламином и с этанолом. Также в синтезе образуется некоторое количество воды, затрудняющей кристаллизацию целевого продукта. При охлаждении образуются кристаллы, которые промывают холодным сухим этанолом до отсутствия в смыве хлорид-ионов, определяемых аналитически при помощи нитрата серебра. Этот процесс длителен и трудоёмок.

Совершенно логичной была идея замены хлорида европия(III) на нитрат европия(III) шестиводный. Следует отметить достоинства такого модифицированного синтеза: дешевизна реактивов, отсутствие хлорид-анионов, улучшенная растворимость нитрата европия в органических растворителях и повышенная реакционная способность. Коррекция стехиометрического соотношения компонентов также улучшила прохождение синтеза. Параметры оптимизированного синтеза следующие: в 25 мл горячего абсолютизированного этанола добавляют при перемешивании 14 ммоль дибензоилметана, затем медленно приливают при перемешивании раствор 4 ммоль шестиводного нитрата европия(III) в абсолютизированном этаноле, затем при перемешивании медленно приливают 14 ммоль триэтиламина. Смесь нагревают при перемешивании до прозрачности, затем медленно охлаждают. Кристаллы промывают сухим и чистым растворителем для удаления нитрата триэтиламония, раствора воды в этаноле и прочих исходных и побочных продуктов реакции. Промывание продукта выполняется при охлаждении, если растворитель слишком хорошо растворяет целевое вещество. Такими растворителями являются этанол, метанол, циклогексан. Метод синтеза с нитратом европия менее трудоёмок, требует меньше этанола и даёт лучший выход, однако нитрат-анионы, соли и образующаяся вода в синтезе нередко мешают нормальной кристаллизации целевого продукта. Также производилась вполне успешная замена гексагидрата нитрата европия на обезвоженный тринитрат европия. Склонность обезвоженного европия(III) тринитрата к разложению также влияет на выход целевого продукта. Интенсивность механолюминесценции  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ , полученного из нитрата европия, относительно варианта синтеза с хлоридом европия варьирует от 85 % [146] до 115 % [147]. Затем были проведены эксперименты по замене нитрата европия на ацетат европия вследствие взрывоопасности нитратов [148]. Следующим этапом в развитии синтеза  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  стала замена абсолютного этанола на иной растворитель. Исследованы пятнадцать растворителей [149], причём именно

ацетон позволил получить кристаллы с наибольшей интенсивностью механолюминесценции, а также с самым большим временем жизни люминесценции – 595 мс по сравнению с 535 мс для обычного метода синтеза с использованием этанола. Кроме того, синтез с ацетоном или не требует подогрева, или же подогрев требуется совершенно незначительный по сравнению с синтезом в этаноле; варьирование количества растворителя позволяет регулировать размер кристаллов и их чистоту. В серии экспериментов этих же авторов [150] после фракционирования кристаллов на ситах и испытания пяти фракций от 0,15 мм до 0,61 мм оказалось, что интегральная интенсивность механолюминесценции пропорциональна квадрату размера зерна или площади его поверхности. Проведены также количественные исследования влияния воды в исходном растворе на интенсивность механолюминофора: при увеличении до 8 объёмных % воды в растворителе интенсивность ТБЛ уменьшилась на 90 % для этанола и на 60 % для ацетона [151].

Отдельно можно отметить такие модификации синтеза  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  и других триболоминофоров, как внедрение в кристаллы различных допантов. В эксперименте по допированию кристаллов смесью ионов металлов (3,6 % Ca(II), 0,62 % Mg(II), 0,1 % Fe(III), 0,01 % Cu(II) и Mn(II)) [152] удалось увеличить интенсивность механолюминесценции на 45 %. Ещё лучшего результата удалось добиться при допировании  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  диметил-метилфосфонатом при использовании нитратного варианта синтеза: удалось увеличить интенсивность механолюминесценции на 55 % [153]. Интенсивность ТБЛ кристаллов  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  при допировании диметил-метилфосфонатом в три раза ярче по сравнению с известным триболоминофором  $\text{ZnS} : \text{Mn}$  или тетраakis-добензоилметанатоевропиата(III) триэтиламмония, синтезированного из хлорида [154, 149]. Дополнительное увеличение количества диметил-метилфосфоната до 32 ммоль при 4 ммоль Eu(III) даёт более крупные кристаллы  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  с большей интенсивностью ТБЛ [154, 149]. Допирование

$[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  дибутилфосфатом увеличивает интенсивность механолюминесценции в шесть раз по сравнению с недопированным материалом [155]. Допирование  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  ионами лантанидов и актинида также улучшает механолюминесцентные свойства. Допирование  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  ураном U(III) в оптимальной концентрации 4 молярных процента повышает интенсивность ТБЛ на 80 %. Также обнаружено возрастание интенсивности ТБЛ со временем – примерно на 20 % при выдержке в 120 дней, что объяснено авторами воздействием излучений и продуктов распада  $\text{U}^{238}$  на кристаллы механолюминофора [156]. Использование в качестве допанта Dy(III) в оптимальной концентрации 1 молярный процент позволило повысить ТБЛ на 80 %. Добавление же Sm(III) в тетраakis-добензоилметанато-европиат(III) триэтиламмония вызывает тушение ТБЛ [157]. По результатам серии работ допирование различными веществами  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  показало, что уран, пиридин, диспрозий дают увеличение интенсивности ТБЛ (от чистого вещества) примерно в два раза, а кислые алкильные производные фосфорной кислоты диметилметилфосфонат (диметоксиметилфосфиноксид) – в три раза, дибутилфосфат – в семь раз. Хотя дибутилфосфат нестоек, реагирует с металлами и разрушается во влажной атмосфере, эти результаты представляет определённый интерес.

В обзоре [5] показано, что двадцатилетние тщательные исследования параметров синтеза тетраakis-добензоилметанато-европиата(III) триэтиламмония привели к значительному увеличению интенсивности механолюминесценции и превышению её более чем в пятнадцать раз по сравнению с известным ТБЛ ZnS : Mn. В ряду добензоилметанатов европия до сих пор тетраakis-добензоилметанато-европиат(III) триэтиламмония остаётся самым ярким механолюминофором, за исключением тетраakis-добензоилметанато-европиата(III) морфолиния.

Другим перспективным лигандом для получения триболоминофоров на основе РЗЭ является теноилтрифторацетилацетон (tta). Если в изучении

триболоминесцентных редкоземельных комплексных соединений с дибензоилметаном изначально был сделан акцент на постоянстве тетракис-дибензоилметанато-лантанидной анионной внутренней сферы и варьировании внешнесферных катионов, то для комплексных соединений РЗЭ с теноилтрифторацетилацетоном более популярными оказались трис-tta-комплексы с нейтральными лигандами [17, 143, 144, 158–167]. Также перспективными триболоминофорами оказались теноилтрифторацетилацетонатные комплексы РЗЭ с тремя типами лигандов во внутренней сфере, в которых координационное число РЗЭ обычно дополняется нитрат-анионами и нейтральными лигандами [166, 168–170]. Известны и тетракис-tta комплексы некоторых лантаноидов с внешнесферными органическими катионами: триэтаноламмонием, катионом замещённого пиридина и катионом изохинолина, обладающие ТБЛ [17, 162, 170, 171]. Как и в случаях дибензоилметанатов РЗЭ, интенсивность механолюминесценции теноилтрифторацетилацетонатов сильно зависит от способа синтеза и кристаллизации. К примеру, кристаллы аддуктов трис-теноил-трифторацетилацетонат европия(III) с 1,10-фенантролином, полученные возгонкой, – не триболоминесцентные, а перекристаллизованные из ацетона обладают яркой ТБЛ, будучи нецентросимметричными и пьезоэлектрическими [144]. Перекристаллизация из полярных растворителей значительно увеличивает интенсивность механолюминесценции. Что именно является причиной этого не ясно: простое увеличение размера и качества кристалла, уменьшение или увеличение количества дефектов в кристалле или особое распределение примесей, молекул растворителя в кристаллической решётке [5]? В обзоре [5] приведены интересные примеры ТБЛ трис-tta комплексов: двудерного комплекса европия(III) с пиридин-N-оксидом и одноядерного комплекса европия с хиральным лигандом (2,6-бис(7,7-диметил-5,6,7,8,-тетрагидро-6,8-метаноизохинолин-3-ил)пиридином). Резюмируя, следует отметить, что относительная интенсивность ТБЛ трис-tta-комплексов и тройных tta

комплексов заметно выше по сравнению с интенсивностью ТБЛ тетраакис-та комплексов.

Что касается ТБЛ свойств других комплексов РЗЭ, следует отметить интересный пример трис-бензоилацетоната европия(III): в отличие от других соединений РЗЭ механолюминесценция наблюдается сразу с двух электронных уровней европия(III) –  $^5D_1$  уровня с временем жизни 3 мкс и  $^5D_0$  уровня с временем жизни 880 мкс [139].

Другим интересным примером является работа [138], в которой описана ТБЛ трёх centrosymmetric комплексных соединений РЗЭ: тетраакис-бензоилацетоната европия(III) пиперидиния, гекса-антипирин тербий(III) трииодида, гекса-аква дихлорид тербия(III) монохлорида. Так как их структуры centrosymmetric, то авторы попытались связать ТБЛ свойства с наличием разупорядоченности в структуре, обусловленной влиянием слабых взаимодействий между ионами и молекулами в кристаллической решётке. Однако авторы не обнаружили сколько-нибудь заметной разупорядоченности ни в одной из структур [138].

Прекрасным сенсбилизатором для люминесценции Tb(III) за счёт эффективного антенного эффекта являются ацетилацетонат-ионы. Именно в ацетилацетонатах Tb(III) наблюдается интенсивная механолюминесценция. Однако ацетилацетон при прочих равных условиях является плохим сенсбилизатором для ряда прочих РЗЭ. Это может быть прослежено по механолюминесценции изоструктурных соединений  $[Ln(acac)_3(H_2O)]$ , где Ln – трёхвалентный лантаноид из ряда Tb, Eu, Gd, Pr, Ce. При равномерном и одинаковом возбуждении механолюминесценции были получены следующие относительные интенсивности ТБЛ: Tb – 100 %, Pr – 1,27 %, Gd – 1,19 %, Eu – 0,95 %, Ce – 0,32 %. Интересной особенностью данного ряда ацетилацетонатов является наличие в коротковолновой части спектра ТБЛ линий эмиссии молекулярного азота, адсорбированного на поверхностях кристаллов и кристаллитов, а также, возможно, внедрённого в кристаллическую структуру. Эмиссия молекулярного азота наблюдается для

всех образцов, но только механолюминесцентные спектры Eu(III) и Tb(III) содержат дополнительно  $f-f$  переходы [16]. Механолюминесценция  $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})]$  наблюдается при сонолизе суспензии кристаллов в перфтордекалине или ундекане при 20 кГц, 25 Вт [105]. Замещением ацетилацетонат-иона на трифторацетилацетонат-ион получены триболюминофоры состава  $[\text{Ln}(\text{tfa})_3(\text{tppo})_2]$  ( $\text{Ln} - \text{Eu}, \text{Tb}$ ), а также биметаллический комплекс  $[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{tfa})_3(\text{tppo})_2]$ , которые испускают красную, зелёную и белую механолюминесценцию соответственно [172].

Проведённый сравнительный анализ современной научной литературы по теме ТБЛ лантанидных комплексных соединений наглядно демонстрирует, что одной из самых разработанных моделей механизма ТБЛ для лантанидных комплексов является пьезоэлектрическая модель. В рамках пьезоэлектрической модели вполне логичным представляется, что для наличия ТБЛ необходима принадлежность кристалла триболюминофора к полярной кристаллографической точечной группе (нецентросимметричность). Однако пьезоэлектрическая модель не позволяет объяснить наличие ТБЛ в центросимметричных кристаллах комплексов РЗЭ. Об этом убедительно свидетельствуют многочисленные примеры центросимметричных лантанидных комплексных соединений, обладающих интенсивной ТБЛ [18, 58, 61, 78, 118, 135–140].

В связи с этим ряд авторов [135–138] попытались связать ТБЛ свойства с наличием разупорядоченности в структуре, обусловленной влиянием слабых взаимодействий между ионами и молекулами в кристаллической решётке. К сожалению, исследователи не смогли обнаружить сколько-нибудь заметной связи между разупорядоченностью и ТБЛ ни в одной из рассмотренных структур. Совершенно логично возникает естественный вопрос: существует ли структурный аспект формирования ТБЛ, каковы особенности структуры, кристаллической упаковки координационных соединений РЗЭ, обуславливающие наличие интенсивной ТБЛ?



Следует отметить, что разработка молекулярной стратегии для объяснения механизма формирования ТБЛ находится на ранней стадии. В работах [19, 140, 173] предприняты попытки связать активность ТБЛ с молекулярным дизайном в кристаллах. Например, в работе [19] предпринята попытка объяснить высокую интенсивность ТБЛ в координационных полимерах на основе гексафторацетилацетонатов  $\text{Eu(III)}$ . Авторы предполагают, что для полимеров, где имеется расположение  $\text{CF}_3$ -групп соседних полимерных цепей способом «face to face», характерна интенсивная ТБЛ. Авторы предполагают, что такое расположение объемных фторированных заместителей и их взаимное отталкивание способствуют разупорядоченности кристаллической структуры и способствуют формированию ТБЛ. В работе [140] исследована ТБЛ комплексов  $\text{Eu(III)}$  с производными 1,10-фенантролина и дибензоилметана с позиций «aggregation-induced emission» (агрегатно-индуцированная люминесценция – усиление люминесценции в агрегированном состоянии). Авторы предполагают, что сильные межмолекулярные взаимодействия способствуют увеличению дипольных моментов и способствуют ТБЛ. В работе [173] изучена ТБЛ координационных полимеров  $\text{Eu(III)}$  с гексафторацетилацетоном и мостиковыми фурановыми лигандами и предпринята попытка связать ТБЛ-активность с молекулярным дизайном. Авторы указывают на ключевую роль боковых групп мостиковых лигандов. Интенсивность ТБЛ зависит от механической жёсткости координационных полимеров, которая напрямую связана с числом атомов водорода боковых групп мостиковых фурановых лигандов [173].

Интересным представляется ранее упомянутый нами пример триболоминесценции centrosymmetric кристаллов слюды [118, 120, 122]. Характерной особенностью строения кристаллов мусковита является весьма совершенная спайность. Наличие спайности позволяет расслоить кристаллы слюды по строгим кристаллографическим поверхностям с

возникновением мощного электрического заряда за счёт структурно обусловленного разделения ионов.

В связи с этим одной из актуальных задач диссертационного исследования является поиск взаимосвязи между особенностями кристаллического строения лантанидных комплексов и их ТБЛ свойствами.

#### **1.4 Люминесцентные лантанидные хемосенсоры для определения аналитов**

В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области разработки полифункциональных материалов, обладающих оптическими хемосенсорными свойствами [1, 174–177]. Анализ литературных данных показывает, что перспективными соединениями для получения оптических хемосенсоров являются соединения металлов [178, 179], в особенности лантанидсодержащие комплексные соединения, обладающие люминесцентными свойствами [6, 7, 22, 23, 180–185]. Люминесцентные лантанидсодержащие комплексные соединения могут быть использованы в качестве оптических хемосенсоров для детектирования анионов, катионов, газов и т. д. [182, 186, 187, 188]. Люминесценция комплексов европия(III) и тербия(III) особенно чувствительна к изменению координационного окружения иона и существенно зависит от взаимодействия с аналитом [22]. Следует отметить, что работы, связанные с использованием комплексных соединений лантанидов в качестве оптических хемосенсоров для детектирования паров летучих органических соединений, немногочисленны [23, 24, 25]. Важно подчеркнуть, что в подавляющем большинстве известных случаев при воздействии аналита на лантанидсодержащую систему, как правило, регистрировалось тушение люминесценции иона. Однако механизм хемосенсорного эффекта (см. рисунок 1.2) может быть связан как с тушением (а), так и с разгоранием люминесценции (б).

Для ранней диагностики заболеваний, а также для мониторинга окружающей среды актуальным является использование различных способов

регистрации и измерения примесей в атмосфере или во вдыхаемом и в выдыхаемом воздухе (наличие газов метаболитов). В выдыхаемом человеком воздухе кроме атмосферных газов, углекислого газа и паров воды, взвесей слюны и секрета дыхательных путей присутствуют малые концентрации около 600 эндогенных летучих веществ, выделяемых организмом и микрофлорой [189–191].

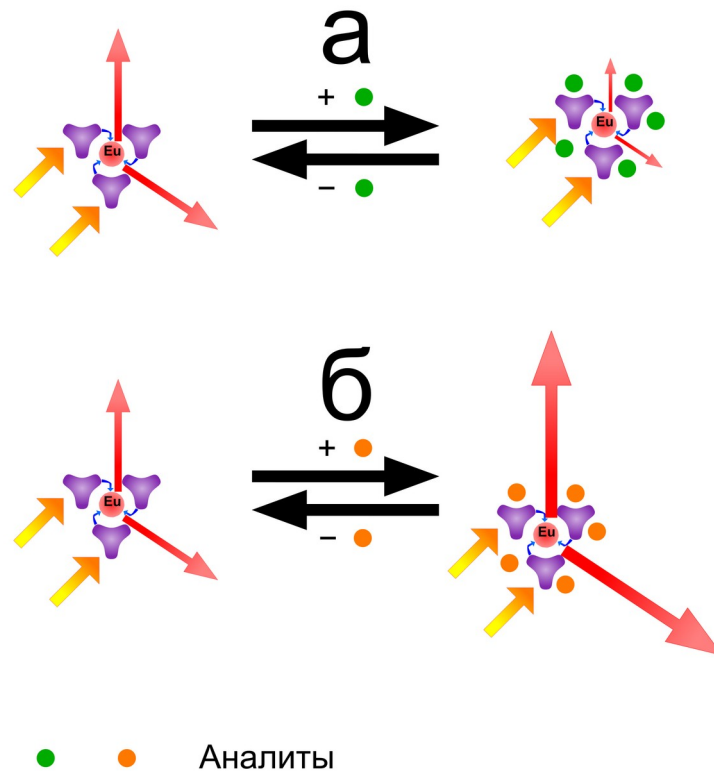


Рисунок 1.2 – Механизм хемосенсорного эффекта в лантанидных комплексах

Следует отметить, что нормы абсолютных концентраций и соотношения концентраций газов-метаболитов у каждого человека и любого живого организма индивидуальны, однако актуальным является поиск средних значений и общих тенденций изменения соотношения концентраций газов. Различные нормы концентраций и соотношений газов-метаболитов обусловлены индивидуальным состоянием гормонального фона, биоценоза желудочно-кишечного тракта, иммунитета, питания, физической активности, перенесённых болезней, травм, нервных состояний и т. д.

Остановимся на ключевых принципах природных хемосенсорных систем. Обоняние, основанное на хеморецепции, – одно из самых древних чувств в живой природе. Оно намного древнее зрительной рецепции. Однако в то время как искусственные системы контроля оптической информации вполне сопоставимы с природными по основным характеристикам, искусственные системы контроля летучих и жидких химических соединений значительно уступают природным. Хеморецепция основана на межмолекулярном взаимодействии одоранта или химически изменённого одоранта (обычно каталитически окисленного кислородом воздуха) и рецепторного центра. Воздействие одоранта кодируется комбинациями сигналов обонятельных рецепторов. Обонятельная система человека использует 350 различных типов хеморецепторов и отличает структурные элементы молекул одорантов (функциональные группы, пространственное расположение атомов, длину углеводородной цепи). Предположительно человек различает до 10000 одорантов, но исследования показали, что независимо от вида одорантов и уровня подготовленности человек не способен определить все составляющие смеси, в которой от трёх до восьми компонент. Если в смеси больше десяти одорантов, человек не способен идентифицировать ни одного из них [192]. С другой стороны, при исследовании различения смесей одорантов человеческий нюх показывает более обнадеживающие результаты. При исследовании на различимость смесей одорантов из равных количеств 30 компонент (при наборе из 128 одорантов) обнаружилось что смеси, в которых совпадает менее половины одорантов, различимы большинством людей с наличествующим обонянием. Смесей, совпадающие более чем на 90 %, не смог различить ни один из испытуемых. Соответственно средний человек способен различить более триллиона смесей из 30 компонент. Следует помнить, что смеси с одними и теми же компонентами, но смешиваемые в разных соотношениях могут быть хорошо различимыми, и это вполне естественно для значительно отличающихся концентраций [193].

Для достижения высокого экологического качества жизни необходимо обеспечить решение следующих насущных задач, связанных с хемосенсорикой: химический мониторинг окружающей среды, контроль качества продуктов питания, неинвазивная диагностика здоровья человека; другими словами, химический мониторинг организма и среды, с которой он взаимодействует. Для химического мониторинга необходимо создание сенсорных систем на заданные наборы химических соединений, создание автономных малогабаритных хемосенсорных систем (в том числе персональных) [7, 175]. Современная измерительная аппаратура позволяет проводить точное измерение концентраций различных газов-метаболитов и их соотношений, причём в динамике, в реальном времени. Одновременное получение массива экспериментальных данных, измерение концентраций нескольких биомаркеров позволяет не только значительно упростить и уточнить диагностику, но и изучить протекание и прогноз болезни, выполняя мониторинг показателей в динамике [194]. Например, повышенная концентрация ацетона в выдохе может показывать состояние алкогольного отравления, диабетическую прекому и кому, сердечно-легочную недостаточность, рак лёгкого, проблемы в питании и пищеварении, в частности голод и пр. [194, 195]. Повышенный аммиак может указывать на заболевания печени, почек, лучевую болезнь, диабет, рак, дефекты цикла мочевины, инфекцию *Helicobacter Pylori* [31–36, 189, 190, 194–197]. Совокупное повышение концентраций этих биомаркеров (ацетона и аммиака) и изменение их соотношения существенно повышает вероятность диагностики по варианту «рак лёгкого», однако достоверность такого диагноза всё ещё недостаточно приближена к единице, и для повышения достоверности требуется увеличение числа одновременно регистрируемых концентраций биомаркеров. Совместное и одновременное измерение нескольких и даже многих значимых биомаркеров позволяет не только значительно уточнить диагноз, но и узнать о состоянии иммунитета, что

позволяет приблизить практическую реализацию концепции персонализированной медицины [198, 199].

Для измерения концентраций летучих веществ в газовой пробе используются разнообразные современные физические методы, среди которых газовая хроматография, масс-спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), электрохимические сенсоры, УФ-хемолюминесценция, ИК-спектрометрия (Фурье-спектроскопия, оптоакустическая спектроскопия и лазерная спектроскопия) [200–214]. У всех этих методов есть свои достоинства и недостатки, они тем самым взаимно дополняют друг друга [200]. Один из самых чувствительных современных методов анализа – люминесцентный метод. К достоинствам люминесцентного метода относятся малая зависимость от электрических, магнитных и радиационных помех, возможность надёжно герметизировать люминесцентный детектор-анализатор. При этом отсутствует необходимость в электрических или магнитных проводниках, а это позволяет регистрировать люминесцентный отклик в агрессивных средах или на значительных расстояниях.

### **1.5 Механизмы образования люминесцентного отклика в комплексных соединениях лантанидов**

Уникальные оптические свойства лантанидных ионов (узкие линии люминесценции, большие Стоксовы сдвиги, большие времена жизни и высокий квантовый выход люминесценции) позволяют их использовать для конструирования высокочувствительных хемосенсоров. К важным достоинствам люминесценции лантанидных ионов, особенно Eu(III) и Tb(III), относится сильная зависимость интенсивности люминесценции от ближайшего окружения иона, от кристаллического поля лигандов [131, 215]. Тонкие изменения локального окружения редкоземельного иона приводит к существенным изменениям шариковой структуры спектров. Именно поэтому комплексные соединения лантанидов дают уникальную возможность

для изучения фундаментальной проблемы взаимосвязи строения молекулы комплекса и квантового выхода люминесценции [131, 215].

Вызванное аналитом изменение люминесценции лантаноида обусловлено взаимодействием субстрат-аналит и связано с рядом факторов:

- уменьшением числа молекул воды или других тушителей люминесценции, координированных к центральному лантаноиду;
- изменением расстояния между антенным лигандом и ионом лантаноида;
- изменением фотофизических свойств антенны, то есть эффективностью заселения триплетного возбуждённого состояния и энергетическим положением триплетного состояния лиганда относительно  $^5D_1$  резонансного уровня иона лантаноида [131, 215].

В литературе встречается нижеописанная классификация люминесцентных лантанидных сенсоров, при этом они могут быть отнесены к одному из двух классов: сенсоры, функции которых связаны с непосредственной координацией аналита к центральному лантаноиду (класс А), и сенсоры, функции которых не связаны с этим (класс Б) [22]. В сенсорах класса А связывание аналита сопровождается замещением молекул координированного растворителя (обычно воды) (рисунок 1.3а) либо аналит выталкивает антенный фрагмент из внутренней координационной сферы лантаноида (рисунок 1.3б). В сенсорах класса Б связь субстрат-аналит может включать нековалентное взаимодействие аналита с антенным лигандом (рисунок 1.4а), с отдельными несенсибилизирующими фрагментами комплексного антенного лиганда (рисунок 1.4б), а также электростатическое взаимодействие со всем комплексом (рисунок 1.2). Также к сенсорам класса Б можно отнести системы, в которых при взаимодействии с аналитом происходит отщепление тушителя люминесценции (иона металла, обычно  $Cu^{2+}$ ) от антенного лиганда (рисунок 1.5а). Возможно формирование антенного лиганда из прекурсора или разрушение антенного лиганда в

результате образования или разрушения ковалентных связей под действием аналита (рисунок 1.5б).

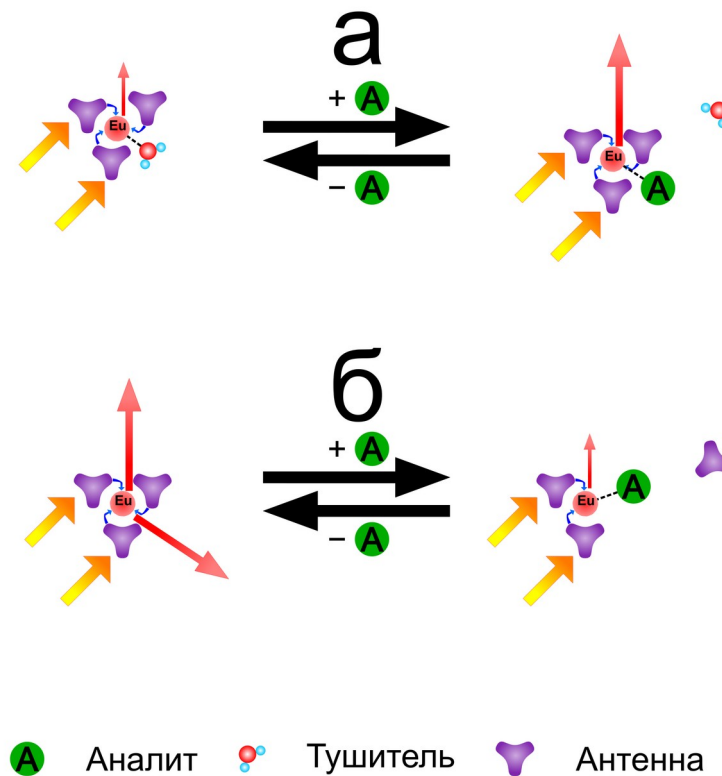


Рисунок 1.3 – Механизм хемосенсорного эффекта в лантанидных сенсорах класса А. (а) Аналит замещает молекулы координированного тушителя люминесценции. (б) Аналит замещает антенный фрагмент во внутренней сфере

Молекулы воды являются эффективными тушителями люминесценции, поэтому удаление либо замещение координированных молекул воды, как правило, приводит к изменению интенсивности люминесценции и времени жизни возбуждённого состояния лантанидного иона [216]. Замещение связанной воды в координационной сфере предпочтительно происходит жёсткими анионами (например, фторидами, фосфатными оксианионами, карбоксилатными и карбонатными ионами), поскольку сами ионы лантаноидов являются жёсткими кислотами Льюиса. Однако как указано в обзоре [216], из-за больших энергий гидратации катионов в воде разработка анионных датчиков на основе лантанидов затруднительна. Замещение



связанной молекулы воды из лантанидного центра на фторид-ионы явилось плодотворной стратегией для разработки лантанидных сенсоров. В ряду ионов галогенидов только фторид-анион способен к существенному координационному взаимодействию с ионом лантанида в воде [216].

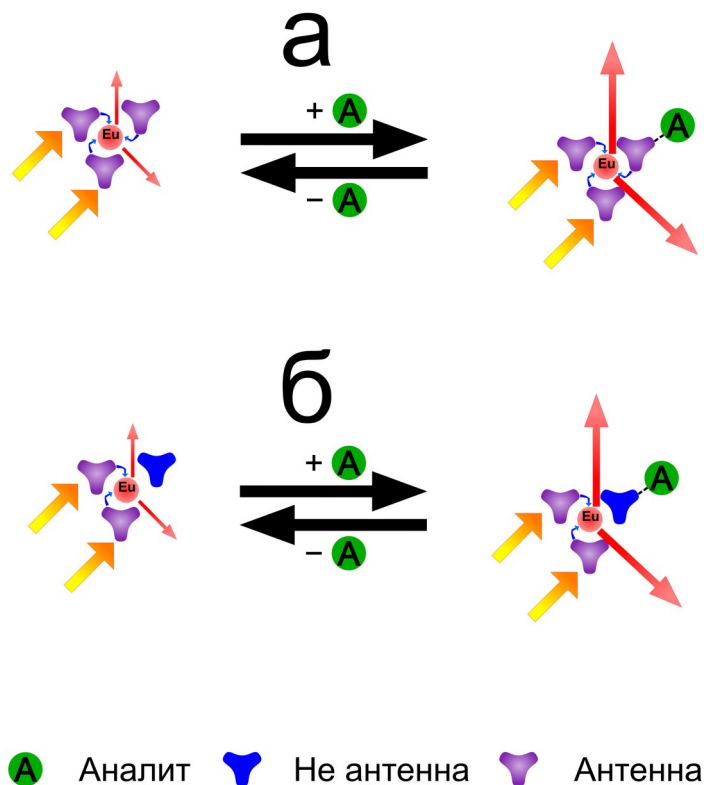


Рисунок 1.4 – Механизм хемосенсорного эффекта в лантанидных сенсорах класса Б. (а) Нековалентное взаимодействие аналита с антенным лигандом. (б) Нековалентное взаимодействие аналита с неантенным лигандом или с несенсибилизирующим фрагментом антенного лиганда

Интересный результат получен в работах [217, 218], где описан люминесцентный лантанидный хемосенсор, избирательный по фторид-аниону в водной среде. Мониторинг концентрации фторид-ионов как в природной, так и в водопроводной воде представляет актуальную проблему, ведь существуют местности, в которых грунтовые воды естественным образом содержат повышенные концентрации фторид-ионов, а именно 1,5 мг/л, что превышает рекомендуемый для водопроводной воды уровень.

Повышенное содержание фтора в питьевой воде может приводить к флюорозу, а также другим заболеваниям.

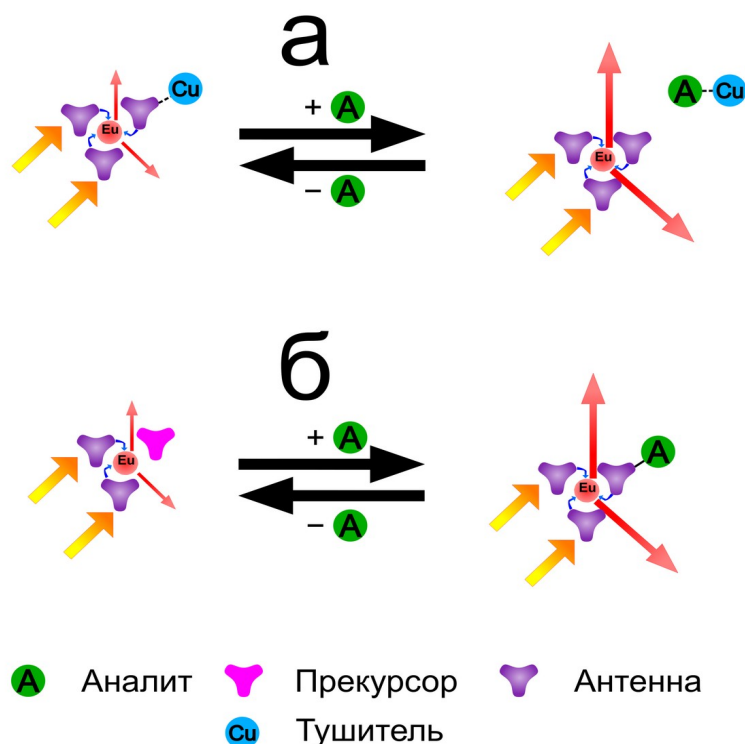


Рисунок 1.5 – Механизм хемосенсорного эффекта в лантанидных сенсорах класса Б. (а) Воздействие аналита сопровождается отщеплением тушителя люминесценции от антенного лиганда. (б) Связывание аналита сопровождается формированием/разрушением антенного лиганда в результате образования/разрушения ковалентных связей

Процесс замещения связанной молекулы воды фторид-ионом был взят за основу для разработки лантанидного хемосенсора на фторид-анион [217, 218]. Хемосенсор представляет собой димерный комплекс европия с индазолильным лигандом. Индазолильные фрагменты использованы для усиления  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг взаимодействий и для образования водородных связей внутри связанного фтором мостикового димера. В результате замещения координированной молекулы воды фторид-ионом образуется мостиковый димер, при этом заметно (в 22 раза) возрастает квантовый выход люминесценции Eu(III). Авторы [217, 218] предполагают, что удаление эффективного тушителя люминесценции (молекулы воды) из

координационной сферы редкоземельного иона приводит к уменьшению безызлучательных потерь энергии электронного возбуждения и к усилению люминесценции. Важно отметить, что в отличие от такого анализита как фторид-ион, использование других анализитов, таких как хлорид-ион, бромид-ион, гидроксикарбонат-анион, ацетат-анион, гидроксифосфат-анион практически не влияет на люминесценцию комплекса. Это свидетельствует о высокой селективности лантанидного хемосенсора.

Замещение связанной молекулы воды фторид-анионом изучалось также в работе [219], где были синтезированы два комплекса Eu(III) на основе цикленов с координированными хинолиновыми группами. Авторы обнаружили девятикратное увеличение интенсивности люминесценции и увеличение времени жизни люминесценции при добавлении ионов F<sup>-</sup>. Интересно, что добавление HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> также вызывало люминесцентный отклик вследствие изменения гидратации иона Eu<sup>3+</sup>. Проблема селективности сенсора по F<sup>-</sup> решена регистрацией люминесцентного отклика при pH 6 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> при этом pH превращается в CO<sub>2</sub>). Один из комплексов европия успешно применён для количественного измерения концентрации ионов фтора в обогащённом фтором образце водопроводной воды [219].

В работах [220, 221] методом круговой поляризованной фотолюминесценции (CPL) исследованы рацемические комплексы Tb(III) и Eu(III), которые при взаимодействии с хиральным анализитом ((S)-лактат) образуют M-спиральный (Λ-спиральный) трис-комплекс Eu(III), который легко детектируется с помощью CPL. Комплексы предложены для измерения концентраций лактата в миллимолярном диапазоне.

Ряд люминесцентных зондов Eu(III) и Tb(III) на основе ряда хиральных лигандов предложен для избирательного измерения концентрации бикарбонат-иона в человеческой сыворотке и в клеточных митохондриях [221]. Исследованы структуры четырёх хиральных лигандов, содержащих аминзамещенный азаксантоновый сенсibilизатор, способствующий клеточному поглощению [221]. Количество молекул воды, связанных с

лантаноидным центром, изменялось от одного до двух в зависимости от природы хирального лиганда. Интенсивность излучения комплекса Tb существенно не изменялась в присутствии бикарбонат-аниона, однако имели место существенные изменения в спектре CPL, которые были обусловлены локальным изменением спиральности в тербиевом центре. Для комплекса Eu наблюдалось значительное увеличение интенсивности излучения, и отсюда был сделан вывод, что соединения Tb и Eu могут быть совместно использованы в качестве ратиометрической пары для определения бикарбонат-аниона.

Весьма актуальным является разработка РЗЭ зондов для детектирования нуклеотидов *in vivo* [222, 223]. В работе [224] описан «включаемый» люминесцирующий комплекс европия, в котором при замещении связанных молекул воды на фосфат оксианионы, например молекулы аденозинмонофосфата (АМФ), наблюдается 64-кратное увеличение квантового выхода люминесценции и увеличение продолжительности время жизни люминесцентного центра. Предложен механизм люминесцентного отклика, обусловленный тем, что АМФ координируется к обоим ионам  $\text{Eu}^{3+}$  в двухядерной спиральной структуре, причём удаление из координационной сферы молекул тушителя люминесценции ( $\text{H}_2\text{O}$ ) блокирует процесс диссипации энергии электронного возбуждения.

В работе [225] описан терпиридиносодержащий редкоземельный зонд, представляющий собой комплекс тербия, который функционирует аналогично сенсору, описанному ранее [224]. При взаимодействии комплекса с аденозинтрифосфатом (АТФ) предположительно образуется мостик между тербиевыми центрами через окси-анионную и адениновую части молекулы АТФ, что приводит к замещению связанной воды. Предел обнаружения АТФ составляет 2  $\mu\text{M}$ . Авторы подчёркивают высокую селективность взаимодействия комплекса тербия с АТФ – предпочтительное связывание с АТФ по сравнению с аденозиндифосфатом (АДФ) или АМФ связано предположительно с более высоким общим отрицательным зарядом АТФ, а

также с его способностью к  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействию с терпиридиновой частью молекулы комплекса тербия (молекулы АДФ и АМФ, будучи стереометрически короче по сравнению с АТФ, не способны на эффективное  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействие). Оптический отклик наблюдается также при связывании комплекса тербия с гуанозиндифосфатом, гуанозинтрифосфатом, тимидинтрифосфатом, более специфичными, чем АТФ, поставщиками нуклеотидов и энергии в биохимических реакциях клетки. С другой стороны, важным обстоятельством является отсутствие люминесцентного отклика при добавлении в раствор пиродифосфат-аниона ( $P_2O_7^{4-}$ ), фосфат-аниона ( $PO_4^{3-}$ ),  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $ClO_4^-$  или ацетат-аниона  $OAc^-$ , что благоприятно для определения АТФ. Практическая применимость данного комплекса тербия в качестве люминесцентного зонда для измерения расхода АТФ *in vitro* при ферментном каталитическом расщеплении продемонстрирована для щелочной фосфатазы из слизистой кишечника телёнка, катализирующей гидролиз АТФ до АДФ и АМФ. Комплекс также успешно использовался для определения концентрации АТФ в раковых клетках HeLa [226] до и после добавления ингибитора гликолиза [225].

Следует отметить интересные результаты, полученные в [227], где описаны два хемосенсора на основе комплекса европия с ахиральным семидентантным триазациклононановым лигандом для селективного люминесцентного и CPL определения хиральных O-фосфо-анионов. Воздействие O-фосфо-(S)-серина и O-фосфо-(S)-треонина приводило к уширению спектра излучения люминесценции, а заодно и к возбуждению сильного сигнала CPL. Означенные эффекты отсутствовали для O-фосфо-(S)-тирозина. Для одного из исследуемых комплексов европия обнаружен оптический отклик на олеил-(S)- $\alpha$ -лизофосфатидную кислоту (ЛФК) – фосфолипид, в повышенных концентрациях присутствующий в раковых клетках яичников. При взаимодействии комплекса с ЛФК «включается» люминесценция комплекса, что является следствием координации ЛФК с лантанидным центром. Предел обнаружения фосфолипида 5  $\mu$ M.

Люминесцентное детектирование аминокислотных анионов, защищённых по азоту, продемонстрировано в работе [228], где описаны двудерные лантанидные комплексы с макротрициклическими лигандами. Лиганды содержат хиральные (*R*)- или (*S*)-1-фенилэтиламидные боковые цепи, которые образуют хиральную полость между двумя лантанидными центрами. Люминесценция лантанида может быть модулирована координированием аминокислотных анионов, защищённых по азоту, причём интенсивность люминесценции зависит от размера и хиральности этого аниона. Максимальный люминесцентный отклик наблюдался при связывании N-(трет-бутоксикарбонил) аспарагиновой кислоты с комплексом Eu.

Вышеприведённые примеры убедительно свидетельствуют о практической применимости и эффективности такого методологического подхода как удаление из координационной сферы лантанидного центра тушителя люминесценции – молекулы воды. Действительно, удаление молекулы воды позволяет достичь наномолярного предела обнаружения аналита. Следует обратить внимание, что все вышеперечисленные примеры лантанидных хемосенсоров касаются растворов (в основном водных растворов), при этом примеры, касающиеся исследования аналитов в газовой среде, практически отсутствуют.

Другим интересным подходом в конструировании люминесцентных сенсоров на основе комплексных соединений лантанидов является использование слабосвязанного антенного лиганда, который замещается в координационной сфере лантанид-иона при воздействии молекулы аналита.

В работах [229, 230] приведён любопытный пример комплексов Tb(III) [229] и Eu(III) [230] с сенсibiliзирующими (антенными) лигандами с тремя [229] и с одной [230] карбоксильной группой в лиганде. В качестве нейтральных лигандов использовались молекулы диметилформаида [229] и этанола [230]. Для этих комплексов обнаружен люминесцентный отклик на неорганические фосфат-анионы и нуклеозид-фосфаты (АТФ, АДФ, АМФ), выражающийся в тушении люминесценции Tb(III), что объяснено

вытеснением антенных лигандов из координационной сферы тербия [229]. Пределы обнаружения фосфатов как неорганических, так и органических, составляют от микромолярных до наномолярных концентраций. Хемосенсор сохраняет свои функциональные свойства при внедрении в гидрогели и в фильтровальную бумагу. В работе [230] описан комплекс Eu(III) с антенным лигандом хинолинкарбоксилатом, также обладающим эффективным люминесцентным откликом (тушение люминесценции) на неорганические и органические фосфат-анионы. Механизм оптического отклика состоит в вытеснении слабосвязанных лигандов (молекулы этанола) и замещении их на фосфат-анионы. Комплекс также чувствителен к гидроксисульфат-аниону, однако механизм взаимодействия субстрат-аналит несколько иной. Авторы предполагают, что тушение люминесценции Eu(III) может быть объяснено связыванием гидроксисульфатного аниона водородными связями с хинолинкарбоксилатной молекулой в координационной сфере европия, что уменьшает её способность передавать энергию возбуждения на люминесцентный центр. Авторы не исключают и механизм непосредственного замещения сенсibiliзирующего хинолинкарбоксилатного лиганда анионами-аналитами. Пределы обнаружения фосфатов и гидроксисульфат-аниона наномолярные. Низкая чувствительность для АДФ объясняется авторами стерическими затруднениями для эффективного  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействия между пуриновым кольцом АДФ и ароматической системой комплекса.

В работе [231] описан димерный цикленовый комплекс Tb(III) с дипиколиновой кислотой, дающий люминесцентный отклик (тушение) в растворе метанола при взаимодействии с фосфатами и нитратами.

В связи с проблемой терроризма актуальной задачей является быстрое, высокочувствительное, надёжное и селективное детектирование молекул боевых отравляющих веществ. В работах [232–236] приведены примеры использования лантанидных комплексов составов  $[\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x]$  (Ln = Tb, Eu) (и других лантанидных сенсоров) для детектирования боевых

отравляющих (БОВ) фосфорорганических веществ (ФОВ), в частности VX и VG-агентов (БОВ нервно-паралитического действия), а также GB (зарин) и GD (зоман). В основе механизма сенсорного люминесцентного отклика в данной системе субстрат-аналит лежит реакция замещения антенных лигандов в координационной сфере лантанид-иона молекулой аналита (фосфорорганических соединений – ФОС или их структурного аналога). Антенными лигандами являются молекулы 1,10-фенантролина, производных дипиридила и терпиридила,  $\beta$ -дикетонатов и др. Разновидностью данного механизма можно считать связывание аналита (ФОС или структурного аналога) не с лантанид-ионом, а с молекулой лиганда-сенсibilизатора, например, при реакции фосфорилирования по атомам азота терпиридила. В подавляющем большинстве случаев происходит тушение люминесценции лантанид-иона, но в отдельном случае, а именно для комплекса трис-нафтоил-трифторацетилацетоната Eu(III) тригидрата, наблюдается усиление люминесценции, что можно объяснить механизмом замещения молекул воды (тушителя люминесценции) в координационной сфере лантанида на молекулу ФОС. В основе оптического отклика (тушения люминесценции) может лежать также физический механизм – изменение эффективности переноса энергии электронного возбуждения с уровней лантанидного комплекса на уровни молекулы ФОС (по механизмам Фёрстера и Декстера). Следует отметить, что вышеприведённые примеры лантанидных хемосенсоров предназначены для детектирования БОВ в растворах. Вышеприведённые примеры наглядно демонстрируют, что механизмы сенсорного отклика, основанные на конкурентном поведении ФОС и антенных лигандов в координационной сфере лантанидного иона, являются перспективным способом для быстрого, высокочувствительного и селективного детектирования молекул БОВ и их экологически опасных аналогов (пестицидов, инсектицидов, гербицидов и др.).

В целом для сенсоров класса А характерна конкурентная реакция замещения лигандов лантанидного иона на молекулы аналита. Указанные



примеры свидетельствуют о практической применимости и эффективности такого методологического подхода. Следует обратить внимание, что все вышеперечисленные примеры лантанидных хемосенсоров касаются растворов, при этом примеры, касающиеся исследования аналитов в газовой среде, практически отсутствуют.

В классе сенсоров Б в основе механизма люминесцентного отклика лежит обратимая реакция взаимодействия аналита (как правило, катионов металлов или же некоторых пар катион – анион) с лантанидным хемосенсором. Для решения ряда медико-биологических проблем, в частности связанных с диагностикой и лечением онкологических заболеваний, актуальным является детектирование катионов  $Zn^{2+}$  [237, 238].

Воздействие катионов на комплекс лантанидов модулирует антенный эффект за счёт изменения эффективности процессов переноса энергии или электрона лиганд – металл. При этом возможны два варианта: «включение» либо «выключение» люминесценции лантанид иона.

Интересным примером сенсора с «включением» люминесценции является комплекс  $Eu(III)$ , в координационной сфере которого находятся молекулы антибиотика эноксацина и воды [239]. Люминесценция исходного комплекса практически отсутствует благодаря тушащему действию молекул воды и наличию водородных связей между молекулами эноксацина. При добавлении  $Ag^+$  и роданид-анионов наблюдается заметное усиление люминесценции за счёт удаления молекул воды и устранения возможности образовывать водородные связи между молекулами антибиотика и, таким образом, блокирования процессов диссипации энергии. Важно подчеркнуть, что пара  $Ag^+ - SCN^-$  уникальна, так как другие ионы ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $BrO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) не вызывают люминесцентного отклика и не создают помех для пары роданид – серебро.

Характерным примером сенсоров класса Б с «выключением» люминесценции является трис-добензоилметанат  $Eu(III)$  с производным фенантролина [240]. Данный сенсор в растворе ДМСО весьма чувствителен и

селективен к присутствию ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Координирование иона  $\text{Cu}^{2+}$  к антенному лиганду – производному фенантролина существенно ослабляет антенный эффект (перенос энергии лиганд  $\rightarrow$  Eu) и приводит к тушению люминесценции.

Для решения ряда медико-биологических проблем весьма перспективными являются лантанидные хемосенсоры, люминесцирующие в ближнем ИК диапазоне [237]. Действительно, при использовании оптических сенсоров видимой области возникает ряд трудностей: сильное рассеяние света, мощное поглощение света биомолекулами (при  $\lambda < 600$  нм) или молекулами воды (в области ближнего ИК), а также интенсивная собственная флуоресценция биомолекул, как правило, возбуждаемая в УФ или видимой области. В связи с этим весьма удачным является наличие оптической области с минимальными помехами так называемого «диагностического окна» (область 650 – 1450 нм) [237]. Именно поэтому в настоящее время идут интенсивные разработки флуоресцентных меток и красителей, люминесцирующих в ближнем ИК. Следует подчеркнуть достоинство лантанидных ИК хемосенсоров по сравнению с органическими ИК люминофорами: узкий линейчатый спектр, положение линий практически не зависит от экспериментальных условий; большой Стоксов сдвиг, предотвращающий эффект «самопоглощения»; повышенная фотостабильность; большие времена жизни возбуждённого состояния [131, 215]. Интересным примером хемосенсора, люминесцирующего в ближнем ИК, является комплекс Nd(III) с антенным лигандом, в роли которого выступают производные порфирина, к которому пришит цинк-связывающий пептид [237]. В отсутствие ионов  $\text{Zn}^{2+}$  практически отсутствует антенный эффект вследствие большого расстояния между антенной и лантанидным комплексом из-за отсутствия у пептида вторичной структуры. Но при наличии в растворе  $\text{Zn}^{2+}$  специфический цинк-связывающий пептид связывается с ионом цинка, образуя классическую вторичную структуру  $\beta\beta\alpha$  (две  $\beta$ -структуры и одна  $\alpha$ -спираль), образуя гидрофобное ядро вокруг иона

цинка и сближая пришитые к молекуле пептида комплекс лантанида и антенну (производное порфирина). Усиление антенного эффекта приводит к значительному разгоранию люминесценции Nd(III). Предел обнаружения аналита составляет 0,8  $\mu\text{M}$ . Важно подчеркнуть, что рассмотренная сенсорная система весьма селективна именно для детектирования  $\text{Zn}^{2+}$  и практически отсутствует люминесцентный отклик при взаимодействии с другими биологически важными катионами ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Разновидностью лантанидных хемосенсоров класса Б с «включаемой» люминесценцией являются комплексы лантанидов с ослабленной люминесценцией за счёт тушащего действия связанного с антенным лигандом катиона тяжёлого металла ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Подобные сенсоры успешно применены для детектирования сульфид или гидроксисульфид-анионов в водных средах. Актуальность детектирования сульфидов в водных средах обусловлена требованиями нефтяной промышленности и медико-биологическими задачами [241–244].

В работе [242] описан аза-краун-эфирный комплекс Tb(III), модифицированный пиридинил-триазольной антенной, к которой координирован катион  $\text{Cu}^{2+}$ , тушащий люминесценцию комплекса Tb(III). При добавлении в раствор гидроксисульфид-анионов происходит химическая реакция связывания меди в виде сульфида и освобождение антенного лиганда от тушителя. Предел обнаружения  $\text{HS}^-$  составил 130 нМ.

В работах [243–246] исследовались аналогичные люминесцентные хемосенсоры для детектирования  $\text{H}_2\text{S}$  на основе аза-краун-эфиров или  $\beta$ -дикетонатов комплекса Eu(III) с пиридинил или краун-эфирной антенной группой для связывания  $\text{Cu}^{2+}$ . Максимальный предел обнаружения  $\text{H}_2\text{S}$  составил 60 нМ при усилении люминесценции в 40 раз.

В работе [247] описан хемосенсор на основе комплекса Tb(III) с аза-краун-эфиром с пришитым хромофором азаксантоном. Данный люминесцентный хемосенсор успешно применён для детектирования группы

коферментов NAD(P)H (никотинамид-аденин-динуклеотидов), выполняющих важные функции в клеточном метаболизме. Появление протонированного NADH либо фосфорилированного и протонированного NADPH приводит к динамическому тушению люминесценции комплекса Tb(III) в результате электростатического взаимодействия. Хемосенсор использован в работе [248] для ферментативного мониторинга NAD(P)H энзимов.

В работах [249, 250] описаны люминесцентные хемосенсоры на основе полиаминокарбоксилатного макроциклического комплекса Tb(III) с пришитой фенантридиновой антенной для детектирования пуриновых (аденин, гуанин) оснований. Фенантридиновый фрагмент молекулы даёт возможность осуществления  $\pi$ - $\pi$ -стекинг-взаимодействия с пуриновыми основаниями (аденин, гуанин), тем самым способствуя тушению люминесценции в результате переноса энергии на пуриновую ароматическую систему. Дополнительно фенантридиновая антенна стерически затрудняет доступ к свободному координационному месту лантанида, тем самым предотвращая непосредственную координацию фосфатных групп. Избирательность этих лантанидных хемосенсоров предположительно объясняется различной степенью электростатического притяжения между нуклеотидом и положительным зарядом комплекса. Эта гипотеза частично подтверждена в работе [250], где был синтезирован гомологичный предыдущему комплекс Tb(III), в котором используется та же антенна фенантридина. Для внутренней части комплекса, взаимодействующей с лантаноидом, используется гомологичный лиганд DOTA (1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота), у которого все аминокислотные группы заменены на гидроксо-группы (в результате комплекс лантанида в растворе не приобретает значительного заряда). Как показано экспериментально, такой нейтральный комплекс даёт люминесцентный отклик на все нуклеотиды, однако не обладает селективностью (не отличает АТФ от АДФ и АМФ, а ГТФ от ГДФ и ГМФ). Пара именно этих комплексов Tb(III) была использована на практике для селективного ратиометрического

измерения концентраций АТФ и АДФ в процессе дефосфорилирования серин/треонин-специфичной протеинкиназой [250].

Интересный пример лантанидного люминесцентного хемосенсора, действие которого основано на изменении параметров водородной связи, описан в работе [251]. Авторы описали хиральные четырёхядерные геликатные комплексы La(III) и Nd(III) в качестве селективных хемосенсоров на фторид-анион. Механизм сенсорного отклика у этих комплексов заключается в замещении внешнесферных нитрато-групп, связанных водородными связями в исходных структурах с фторид-анионом. При этом либо усиливается интенсивность сигнала спектров кругового дихроизма, либо усиливается люминесценция в ближнем инфракрасном диапазоне.

Интересный пример люминесцентных хемосенсоров класса Б представляют системы субстрат-аналит, в которых оптический отклик (усиление или тушение люминесценции  $Ln^{3+}$ ) формируется в ответ на образование или разрушение ковалентных связей в процессе химических реакций. Для подобных процессов взаимодействия комплекс лантанида – аналит характерны такие реакции, как протонирование, депротонирование, нуклеофильное циклоприсоединение, восстановление, окисление, катализ. Следует подчеркнуть, что все эти хемосенсоры предназначены в основном для решения медико-биологических проблем, конкретно для внутриклеточных исследований. К примеру, величина и изменение внутриклеточного рН играют важнейшую роль в исследованиях физиологических, патофизиологических процессов в биологических системах, таких как ионный транспорт, поддержание гомеостаза, рост или гибель клеток, мультирезистентность к антибиотикам.

Показательным примером такого хемосенсора, действующего по механизму обратимого протонирования/депротонирования гидроксигруппы, является биметаллический комплекс  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$  с производными терпиридина [252]. Люминесцентный отклик состоит в ослаблении/усилении люминесценции  $Eu(III)$  в зависимости от повышения/понижения рН при

практически неизменной люминесценции Tb(III), выполняющего таким образом роль люминесцентного внутреннего стандарта. Протонирование или депротонирование гидроксигруппы антенного лиганда приводит к изменению соотношения интенсивностей люминесценции  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  в 9 раз. Отмечена высокая селективность данного хемосенсора по катиону водорода. Практическая эффективность хемосенсора подтверждена исследованиями на линии клеток HeLa [226].

Аналогично, в работе [253] описан синтез двудерного комплекса Eu(III) с лигандом из двух молекул DOTA, связанных дирадикалом диизопропилолом. В результате реакции депротонирования гидроксигруппы диизопропилола формируется двудерный комплекс Eu(III). Люминесцентный отклик основан на зависимости времени жизни люминесценции Eu(III) от pH среды. Данный хемосенсор, по мнению авторов, может быть полезен в исследованиях клеток *in vivo*.

Люминесцентный хемосенсор, представляющий собой комплексы лантанидов (Gd, Eu, Yb, Lu) с модифицированным DOTA, также основанный на реакции депротонирования, описан в работе [254]. Также интересные примеры pH-зависимых лантанидных хемосенсоров описаны в работах [255, 256]. Данные ратиометрические хемосенсоры, основанные на сравнении интенсивностей двух полос люминесценции, а также времени жизни люминесценции, успешно использованы для измерения pH эндоплазматического ретикула в живых клетках.

Отдельную группу люминесцентных хемосенсоров представляют комплексы лантанидов, в которых модуляция люминесцентных свойств происходит за счёт нуклеофильных реакций. Например, в работе [257] описана удачная попытка создания универсального дизайна «включаемого» люминесцентного хемосенсора. Этот хемосенсор содержит модифицированный лиганд DOTA, связывающий лантанид-ион ( $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Tb}^{3+}$ ). В результате нуклеофильной атаки соответствующего аналита (фторид-аниона, палладия,  $\beta$ -галактозидазы) на соответствующую защитную группу

(триизопропилсилильная группа, аллильная группа, галактоза), связанную по фенилэфирной группе в боковой цепи лиганда, происходит снятие защиты. Снятие защиты и преобразование фенилэфирной группы в фенольную инициирует формирование в боковой цепи DOTA кумариновой антенны, которая обеспечивает гораздо более эффективный перенос энергии электронного возбуждения на лантанидный центр. Степень селективности хемосенсора зависит от специфичности защитной группы по аналиту.

Также стоит упомянуть работы [258, 259], где исследовались триарилборон-функционализированные производные 1,3-дикетонатов [258] и дипиколиновой кислоты [259] в качестве лигандов в комплексах лантанидов для обнаружения фторид- и цианид-ионов по механизму нуклеофильного присоединения. После нуклеофильной атаки аналита по атому бора в присутствии фторид- или цианид-аниона борильный заместитель из электроноакцепторного становится электронодонорным, что приводит либо к тушению люминесценции, либо к изменению цвета люминесценции. Квантовые выходы люминесценции комплексов Eu(III) и Tb(III) 0,30 и 0,54 соответственно. Сообщается о высокой селективности сенсора по фторид- и цианид-анионам.

Пример использования «выключаемой» люминесценции для детектирования цианид-анионов приведён в работе [260]. Авторами описан комплекс Eu(III), в котором в результате реакции нуклеофильного присоединения аналита (цианид-аниона) по карбонильному углероду фенацильной группы лиганда образуется циангидринное производное, которое резко уменьшает эффективность переноса энергии между фенацильным хромофором и люминесцентным центром.

В работах [261–263] описаны лантанидные хемосенсоры с «включаемой» люминесценцией в процессе нуклеофильной реакции для детектирования  $\text{HS}^-$  (гидроксисульфид-анионов), глутатиона, цистеина, гомоцистеина и внутриклеточных тиолов – веществ, содержащих меркаптогруппу. В комплексе Tb(III) с модифицированным лигандом DOTA

[261] имеется малеимидная боковая ветвь, малеимид реагирует с гидросульфидными группами по реакции нуклеофильного 1,4-присоединения по Михаэлю, изменяя люминесцентные свойства комплекса. Интенсивность люминесценции комплекса возрастает на 500 % при добавлении глутатиона. Цистеин и гомоцистеин также усиливают люминесценцию, в то время как ряд других веществ не вызывает изменений люминесцентных свойств. Показана высокая селективность хемосенсора по меркаптогруппе. Для комплексов Eu(III) и Tb(III) в работах [262, 263], в которых использовался модифицированный лиганд терпиридин-диметиленнитрилло-тетрауксусная кислота, где к центральному пиридину через оксогруппу привязан тушащий агент 2,4-динитрофенилокси-фрагмент или 2,4-динитробензолсульфонилокси-группа, хемосенсорный люминесцентный отклик возникает в результате реакции ароматического нуклеофильного замещения 2,4-динитрофенильной группы с  $\text{HS}^-$  и 2,4-динитробензолсульфонилокси-группы с цистеином и глутатионом. Первый комплекс тербия (с 2,4-динитрофенильным фрагментом) реагирует на присутствие  $\text{HS}^-$ , но не реагирует на другие аналиты, в том числе и содержащие меркаптогруппу. Первый комплекс с европием не реагирует ни на какие из испытанных аналитов и предложен авторами в качестве внутреннего стандарта для ратиометрической композиции с вышеописанным комплексом тербия. Предел обнаружения аналита составил 3,5 нМ. Комплекс успешно использован для визуализации  $\text{HS}^-$  в клетках линии HepG2 [264]. Второй комплекс тербия (с 2,4-динитробензолсульфонилокси-группой) линейно реагирует на присутствие цистеина и глутатиона (взаимодействует с их меркаптогруппами) с увеличением интенсивности люминесценции в 36 раз, в то время как люминесценция аналогичного комплекса европия неизменна. Авторы [262, 263] применили ратиометрический хемосенсор на основе композиции комплексов европия и тербия для измерения суммарных концентраций внутриклеточных биотиолов в нескольких линиях клеток.



Другая группа лантанидных люминесцентных хемосенсоров связана с детектированием синглетного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ) в живых клетках по реакции с антраценовой частью молекулы лантанидного комплекса в результате [4+2] циклоприсоединения с образованием соответствующего эндопероксида. В ряде интересных исследований [265–268] наблюдалось разгорание люминесценции лантанидного иона (включая инфракрасную люминесценцию  $\text{Nd}^{3+}$  [268]) при использовании свойства антрацена и его гомологов образовывать эндопероксиды по реакции с синглетным кислородом.

Разновидностью люминесцентных лантанидных хемосенсоров, функционирующих по реакции циклоприсоединения, являются комплексы  $\text{Eu}(\text{III})$ , описанные в работах [269, 270] и  $\text{Tb}(\text{III})$  упомянутые в работе [271]. Описанные комплексные соединения дают усиление люминесценции в результате протекания катализируемого  $\text{Cu}(\text{I})$  азид-алкинного циклоприсоединения. Так называемая «клик-реакция» обычно используется для синтеза биоконъюгатов (соединённых ковалентной связью биомолекул с группами-модификаторами) и часто используется в фармакохимии. «Клик-реакция» происходит между алкин-модифицированным хелатом  $\text{Eu}(\text{III})$  и азид-модифицированной дансильной антенной (дансил – 5-(диметиламино)нафтален-1-сульфонил), катализируемой комплексом  $\text{Cu}(\text{I})$  с глутатионом [270]. В результате каталитической «клик-реакции» антенный лиганд модифицируется, в результате эффективность переноса на лантанид-ион резко возрастает (оптический отклик).

Интересные примеры биологически и экологически важного детектирования  $\text{HS}^-$  (гидроксисульфид-анионов) описаны в работах [272–275]. В роли хемосенсоров выступали комплексные соединения  $\text{Eu}(\text{III})$  и  $\text{Tb}(\text{III})$ , причём ключевой являлась реакция восстановления арил-азидной группы (тушителя люминесценции) до соответствующей арил-аминной группы. Модификация антенного лиганда приводит к значительному усилению люминесценции лантанид-иона. Авторы отмечают исключительно

высокую селективность данного хемосенсора. В работе [274] описан относительно простой арилазидный комплекс Tb(III) для разработки датчика на бумажной основе для обнаружения выдыхаемого сероводорода, причём предел обнаружения аналита составил от 10 нМ до 1 мМ. Датчик на бумажной основе получали простым нанесением водного раствора хемосенсора на фильтровальную бумагу. Надёжно регистрировались концентрации газообразного H<sub>2</sub>S более 30 ppm. В работе [275] дополнительно к восстановлению арилазида гидроксисульфид-анионом (растворённый сероводород) до соответствующего ариламина происходила инициированная восстановлением внутримолекулярная циклизация с образованием хинолиноновой группы, имеющей прекрасные антенные свойства.

В работах [276–281] описываются люминесцентные хемосенсоры для HOCl, ·OH (гидроксил-радикал) на основе лантанидов (Eu(III), Tb(III)), работающие на основе реакции окислительного отщепления тушащего люминесценцию заместителя в составе лиганда. Исходные комплексы не обладают люминесценцией вследствие наличия тушащего заместителя в антенном лиганде, при окислении заместитель отщепляется, а люминесценция лантанида значительно возрастает. Пределы обнаружения при детектировании HOCl или ·OH находятся в районе 1 нМ.

В интересной работе [281] описан оригинальный пример детектирования ·OH с использованием комплекса Tb(III). Оригинальность метода состоит в том, что в бимолекулярной хемосенсорной системе помимо комплекса Tb(III) со слабой люминесценцией дополнительно присутствуют антенные молекулы (бензоаты, бензамиды, изофталаты, изофталамиды, салицилаты, салициламиды, тримезинаты, тримезинамиды). Эти антенные молекулы гидроксилируются, взаимодействуя с ·OH, и полученный продукт, по предположению авторов, координируется с комплексом тербия и эффективно сенсibiliзирует люминесценцию лантанидного иона. Авторами отмечена хорошая селективность и чувствительность хемосенсорных систем

(интенсивность люминесценции возрастает значительно, для одной из систем почти в 1000 раз).

Вышеприведённые примеры лантанидных люминесцентных хемосенсоров классов А и Б убедительно свидетельствуют, что к этим сенсорам, основанным на различных механизмах взаимодействия с аналитом, в последнее время проявляется всё возрастающий интерес исследователей. Этот интерес обусловлен высокой селективностью и чувствительностью лантанидных хемосенсоров. Одним из недостатков лантанидных хемосенсоров зачастую является невозможность или сложность регенерации хемосенсора после детектирования аналита. В особенности это относится к хемосенсорам, детектирующим аналит по механизму образования или разрыва ковалентных связей. С другой стороны, большим плюсом лантанидных люминесцентных хемосенсоров является огромный спектр возможностей для разработки, синтеза и тонкой настройки хемосенсорных систем.

### **1.6 Аммиак и амины как аналиты. Актуальность флуоресцентного экспресс-метода определения аммиака и аминов**

Особый интерес для практического применения представляет разработка хемосенсорных систем для таких аналитов, как аммиак и летучие амины [282]. Аммиак в огромных объёмах применяется в химической промышленности (для производства удобрений, взрывчатых веществ, полимеров, азотной кислоты, соды). Жидкий аммиак используют в рефрижераторах в качестве хладагента, а также в химическом производстве в качестве растворителя. Аммиак токсичен, даже малые количества вещества губительно действуют на многие водные организмы. Утечки больших количеств аммиака в промышленности губительны для человека [26, 27].

По токсическому действию аммиак относится к группе веществ удушающего и нейротропного действия, так как при ингаляционном поражении вызывает токсический отёк лёгких и тяжёлое поражение нервной

системы. Аммиак обладает как местным, так и резорбтивным действием. Пары аммиака раздражают слизистые оболочки глаз и органов дыхания, а также кожные покровы, вызывают обильное слезотечение, боль в глазах, химический ожог конъюнктивы и роговицы, потерю зрения, приступы кашля, покраснение и зуд кожи. Предельно допустимые концентрации (ПДК) аммиака в воздухе рабочей зоны составляет  $20 \text{ мг/м}^3$  [283]. Согласно гигиеническим нормативам ГН 2.1.6.1338-03 ПДК аммиака в атмосферном воздухе населённых мест равна среднесуточной  $0,04 \text{ мг/м}^3$  и максимальной разовой  $0,2 \text{ мг/м}^3$ . При хронической интоксикации газообразным аммиаком отмечают головные боли, расстройства обмена веществ, понижение артериального давления, неврастению, хронические воспалительные заболевания верхних дыхательных путей, угнетение системы иммунитета и кроветворения и др. [284]. Таким образом, токсическое действие аммиака проявляется не только при высоких концентрациях в условиях химических аварий, но и при превышении ПДК в среде обитания человека, что приводит к развитию хронических патологий и инвалидизации.

В индивидуальной медицине [198] для ранней диагностики состояний и заболеваний необходимо в динамике детектировать концентрацию около 600 биомаркеров [189, 190]. Аммиак является одним из биомаркеров – газом-метаболитом, который выделяется человеком и животными, в том числе и при выдохе. Повышенные концентрации аммиака при выдохе могут указывать на заболевания печени, почек, диабет, лучевую болезнь, рак, дефекты цикла мочевины, инфекцию *Helicobacter Pylori* [31–36, 189, 190, 194–197]. Необходимая чувствительность и скорость детектирования биомаркеров для применения в индивидуализированной медицине составляет менее миллионных долей по объёму и менее десятков секунд по времени [198, 199].

Однако и малые превышения ПДК аммиака и аминов также способны неблагоприятно воздействовать на здоровье человека. Характерным примером является проблема эмиссии аммиака и аминов из строительных

материалов [285]. В связи с интенсивным ростом жилищного строительства выявилась острая экологическая проблема, связанная с эмиссией аммиака и аминов из строительных и отделочных материалов и бетонных конструкций, как на один из источников как кратковременного, так и длительного химического загрязнения воздушной среды жилых помещений. В результате загрязнения воздуха неуклонно снижается качество внутрижилищной среды и растёт число людей с аллергическими и другими заболеваниями [285–287].

Главными причинами появления эмиссии аммиака из бетонных конструкций и отделки являются превышение дозировки модификаторов помола цементов (триэтанолламин, диэтанолламин, моноэтанолламин) [286], наличие солей аммония в золах уноса, применяемых в качестве минеральной добавки в цементе и бетоне [288], но большинство случаев загрязнения внутрижилищной среды аммиаком связано с передозировкой мочевины в качестве противоморозной добавки к бетону [287, 289, 290].

Синтетические амины производятся в количестве миллионов тонн ежегодно и широко применяются в сельском хозяйстве, фармацевтике и пищевой промышленности [26, 27].

Биогенные и летучие амины также часто образуются при разложении аминокислот в метаболических процессах, и их аномально высокие концентрации могут указывать на порчу пищевых продуктов [1, 28–30] или являться биомаркерами различных заболеваний, таких как рак [31, 32], инфекция *Helicobacter Pylori* [33, 34], уремия [35], и гепатопатия [36]. В связи с широким применением аминов следует учитывать, что летучие пары аминов токсичны, обладают раздражающим и повреждающим действием на человеческую кожу, глаза и дыхательную систему [26, 283, 284]. В связи с этим весьма актуальной задачей является разработка эффективных методов детектирования аминов. Обычно обнаружение паров аминов основано на методах газовой хроматографии и масс-спектрометрии [201], ВЭЖХ [202], электрохимических [203, 204] и колориметрических методах [205, 206]. Следует отметить, что вышеперечисленные методы анализа требуют

больших, стационарных и сложных приборов, что значительно уменьшает области их применения. В последнее время всё большие преимущества приобретают флуоресцентные датчики для обнаружения аминов, сочетающие высокую чувствительность, низкую стоимость и простоту эксплуатации [27, 174, 175, 200, 206–214, 282].

Как показывает анализ литературных данных, особенно перспективными люминесцентными лантанидными хемосенсорами являются комплексные соединения Eu(III) и Tb(III). К достоинствам этих соединений в отличие от большинства органических люминофоров и квантовых точек можно отнести наличие узких линий люминесценции с характерной для каждого комплекса индивидуальной штарковской структурой спектра («отпечатки пальцев»), большие стоксовы сдвиги, большие времена жизни возбуждённого состояния, фотостабильность. К дополнительным уникальным достоинствам этих хемосенсоров можно отнести также широкий спектр возможностей для исследования взаимодействий субстрат-аналит, наличие потенциально большого числа механизмов и типов взаимодействий (водородная связь, стэкинг-взаимодействия, и т. д.) [22, 131, 215].

Что касается детектирования аминов и аммиака, то в связи с выраженными электронодонорными свойствами азота и уникальной способностью этих аналитов формировать водородные связи, особенно с водой, на наш взгляд наиболее перспективным из вышеперечисленных механизмов формирования люминесцентного отклика для лантанидных хемосенсоров представляется использование механизма формирования водородной связи аналит-субстрат. В связи с этим целесообразным представляется использование лантанидного хемосенсора с ослабленной люминесценцией (например, трис- $\beta$ -дикетонаты лантанидов) благодаря наличию в координационной сфере молекул воды – эффективного тушителя люминесценции.

## **Глава 2 Экспериментальная часть**

### **2.1 Исходные соединения и материалы**

Для синтеза в качестве исходных соединений использованы соли и оксиды лантанидов производства Новосибирского «Завода редких металлов». Используются  $\beta$ -дикетоны, 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил, трифенилфосфиноксид, аммиак, амины и соли аминов, полимеры производства фирм «Реахим», «Acros Organics», «Alfa Aesar», «Sigma-Aldrich». Используются растворители, щелочи и кислоты производства фирм «Экос-1», «Криохром», «НеваРеактив». Использовались пластины для тонкослойной хроматографии ПТСХ-АФ-А фирмы «Sorbfil», фильтры стандартов ФС «белая лента» и ФМ «синяя лента» фирмы «РЕАКОН».

Использовалась дистиллированная вода централизованного источника водоснабжения. Растворители очищены перегонкой, перегонкой на бане, перегонкой с дефлегматором, с колонкой в соответствии с температурой кипения и параметрами разделения. При необходимости производилась повторная перегонка и осушение растворителей. Жидкие амины и  $\beta$ -дикетоны очищены двойной перегонкой, перегонкой при пониженном давлении. Соли аминов, соли лантанидов и твёрдые лиганды перекристаллизованы из очищенных растворителей, в основном из растворителя для синтеза.

### **2.2 Синтез комплексных соединений Eu(III) и Tb(III)**

В соответствии с целями работы и с поставленными задачами производился синтез centrosymmetric кристаллов комплексных соединений Eu(III) и Tb(III), обладающих интенсивной триболоминесценцией. Данная работа сосредоточена на поиске методов синтеза триболоминесцирующих кристаллов, укрупнения кристаллов, улучшения триболоминесцентных свойств кристаллов. Кристаллическая

структура кристаллов триболюминофоров представляла интерес с точки зрения исследования взаимосвязи триболюминесцентных свойств и особенностей упаковки centrosимметричных кристаллов комплексных соединений лантаноидов.

Синтез  $[\text{Tb}(\text{NO}_3\text{-}\kappa^2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  произведён путём растворения смешанного оксида тербия  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  в растворе азотной кислоты в соответствии с известной методикой [291 С. 78] и дальнейшей перекристаллизацией. РФА и РСА подтвердили структуру  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Синтез  $[\text{TbCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$  произведён путём растворения смешанного оксида тербия  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  в растворе соляной кислоты в соответствии с методикой [291 С. 7–8] и дальнейшей перекристаллизацией. Также кристаллы гексагидрата хлорида тербия(III) получены перекристаллизацией из этанола хлорида тербия шестиводного, ТУ 6-09-4773-84. РФА и РСА подтвердили структуру  $[\text{TbCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ .

Синтез  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(\text{acac-}\kappa^2\text{O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N})_2]\text{H}_2\text{O}$  проведён двумя способами.

1. Свежеполученный гексагидрат нитрата тербия 1 ммоль (0,453 г)  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворили в 2 мл 96 % перегнанного этанола. В 8 мл 96 % перегнанного этанола растворили при нагревании 2 ммоль (0,396 г) 1,10-фенантролина, очищенного перекристаллизацией, и добавили уже при нормальной температуре 2 ммоль (0,200 мл) перегнанного ацетилацетона. Смесь тщательно перемешали и прилили к ней при перемешивании спиртовой раствор нитрата тербия, приготовленный ранее. Тщательно перемешав, сосуд с реакционной смесью поместили в темноту, рН полученного раствора в пределах 6 – 6,5. Полученные прозрачные бледнорозовые кристаллы отделили от маточного раствора, промыли этанол-водной смесью (1 : 1), просушили в течение суток в эксикаторе над силикагелем. Кристаллы обладают интенсивной ФЛ и ТБЛ. РФА и РСА подтвердили структуру  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(\text{acac})(\text{phen})_2]\text{H}_2\text{O}$ .

2. Свежеполученный гексагидрат нитрата тербия 1 ммоль (0,453 г) растворили в 5 мл дистиллированной воды, добавили 4 ммоль (0,792 г)



1,10-фенантролина, растворённого в 15 мл 96 % перегнанного этанола, и добавили 4 ммоль (0,400 мл) перегнанного ацетилацетона. Мольное соотношение исходных компонентов составляет 1 : 4 : 4. Раствор тщательно перемешали и прилили при перемешивании по каплям 20 % раствор  $\text{HNO}_3$  (223 г/л при 20 °С) до  $\text{pH} = 2$ , затем добавили при перемешивании по каплям 25 % спиртовой раствор аммиака до  $\text{pH} = 6$ . Полученные мелкие прозрачные бледно-розовые кристаллы отфильтровали, промыли 30 мл водно-этанольной смеси (1 : 1) и высушили в течение суток на воздухе. Кристаллы обладают интенсивной люминесценцией и триболоминесценцией [292]. РФА и РСА подтвердили структуру  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(\text{acac})(\text{phen})_2]\text{H}_2\text{O}$ .

Синтез  $\text{Tb}(\text{NO}_3)(\text{btfa-}\kappa^2\text{O})_2(\text{tppo})_2$  проведён аналогично [293].

Свежеполученный гексагидрат нитрата тербия 1 ммоль (0,453 г) растворили в 5 мл дистиллированной воды, добавили 2 ммоль (0,432 г) очищенного бензоилтрифторацетилацетона и добавили 2 ммоль (0,557 г) очищенного трифенилфосфиноксида, растворённых в 15 мл 96 % очищенного этанола. Мольное соотношение исходных компонентов составляет 1 : 2 : 2. Раствор тщательно перемешали и прилили при перемешивании по каплям 20 % раствор  $\text{HNO}_3$  до  $\text{pH} = 6$ . Реакционную смесь оставили при комнатной температуре до выпадения кристаллов. Полученные продолговатые прозрачные кристаллы отфильтровали, промыли 30 мл водно-этанольной смеси (1 : 1) и высушили в течение суток на воздухе. Кристаллы обладают интенсивной люминесценцией и триболоминесценцией. РФА и РСА подтвердили структуру  $\text{Tb}(\text{NO}_3)(\text{btfa})_2(\text{tppo})_2$ .

Синтез  $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{dbm-}\kappa^2\text{O})_2(\text{tppo})_2$  проведён согласно [293].

Перекристаллизованный гексагидрат нитрата европия(III), ТУ 6-09-4676-83, 1 ммоль (0,446 г) растворили в 5 мл дистиллированной воды, добавили 2 ммоль (0,449 г) очищенного дибензоилметана и добавили 2 ммоль (0,557 г) очищенного трифенилфосфиноксида, растворённых в 15 мл 96 % очищенного этанола. Мольное соотношение исходных компонентов составляет 1 : 2 : 2. Раствор тщательно перемешали и прилили при

перемешивании по каплям 20 % раствор  $\text{HNO}_3$  до  $\text{pH} = 6$ . Реакционную смесь оставили при комнатной температуре до выпадения кристаллов. Полученные жёлтые прозрачные призматические кристаллы отфильтровали, промыли 30 мл водно-этанольной смеси (1 : 1) и высушили в течение суток на воздухе. Кристаллы обладают интенсивной ФЛ, но не обладают ТБЛ. РФА и РСА подтвердили структуру  $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{dbm})_2(\text{tppo})_2$ .

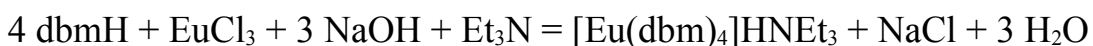
Синтез  $[\text{Eu}(\text{dbm}-\kappa^2\text{O})_4]\text{HNEt}_3$  проведён несколькими способами.

1. Классический синтез [129] изменён в соответствии со стехиометрией:



8 ммоль очищенного перекристаллизацией дибензоилметана растворили в 20 мл горячего 96 % очищенного этанола. К этому раствору добавили 8 ммоль очищенного триэтанолamina. При интенсивном перемешивании смеси по каплям добавили раствор 2 ммоль хлорида европия(III) в 10 мл воды. Образовались масло и белесо-жёлтый аморфный осадок с яркой люминесценцией. При перекристаллизации из ацетона при медленном охлаждении выпали друзами длинные и тонкие тускло-жёлтые игольчатые кристаллы, представляющие собой тройники. Выход  $\sim 30\%$ . ФЛ и ТБЛ слабые. РФА и РСА подтвердили структуру  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ .

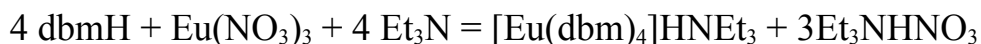
2. Проведен синтез по [294] через дибензоилметанат натрия:



4 ммоль очищенного перекристаллизацией дибензоилметана растворили в 20 мл горячего 96 % очищенного этанола. К этому раствору добавили 1 ммоль очищенного триэтанолamina и 3 ммоль спиртового раствора гидроксида натрия. При интенсивном перемешивании смеси по каплям добавили раствор 1 ммоль хлорида европия(III) в 10 мл этанола. Происходит помутнение раствора, при медленном охлаждении — кристаллизация. Кристаллы призматические, жёлтые, обладают интенсивной люминесценцией и трибллюминесценцией, присутствует много масла. Выход кристаллов  $\sim 20\%$ . Кристаллы использованы для исследований и для

перекристаллизации. РФА и РСА подтвердили структуру  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ .

3. В дальнейшем синтез  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  скорректирован в соответствии с [130] (замена хлорида европия на нитрат европия, замена спирта на ацетон, ускорение процесса растворения и использование водяной бани для уменьшения термического разрушения дибензоилметана):



Навеску 13 ммоль (2,915 г) очищенного перекристаллизацией дибензоилметана растворили в 30 мл горячего очищенного ацетона. При интенсивном перемешивании горячей смеси добавили 4 ммоль (1,784 г) нитрата европия(III) шестиводного, ТУ 6-09-4676-83. После растворения осадка к этому раствору добавили 14 ммоль (1,952 мл) очищенного триэтанолamina и нагревали до получения прозрачного раствора. Добавили 10 мл ацетона, при медленном охлаждении и нахождении при комнатной температуре в темноте в течение 12 часов происходит кристаллизация. Кристаллы отфильтрованы на фильтре Шотта и высушены на воздухе. Кристаллы призматические, жёлтые, обладают интенсивной ФЛ и ТБЛ, присутствует масло (по всей видимости из-за использования кристаллогидрата нитрата европия). Выход кристаллов ~ 50 %. Кристаллы использованы для исследований и для перекристаллизации. РФА и РСА подтвердили структуру  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ .

Синтез  $[\text{TbCl}(\text{acac-}\kappa^2\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N})_2]\text{Cl} \cdot [\text{Tb}(\text{acac-}\kappa^2\text{O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N})(\text{OH}_2)_4] \cdot 2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$  произведен следующим образом. Гексагидрат хлорида тербия(III) в количестве 1,99 ммоль (0,743 г) растворили в 6 мл этанола. В 10 мл этанола растворили при нагревании 4,44 ммоль (0,800 г) 1,10-фенантролина и добавили уже при нормальной температуре 4 ммоль (0,4 мл) ацетилацетона. Смесь тщательно перемешали и в темноте прилили к ней при перемешивании приготовленный ранее спиртовой раствор хлорида тербия. Тщательно перемешав, оставили реакционную смесь в темноте, pH полученного раствора 6,5. Спустя длительное время (1 месяц) выпали крупные, прозрачные, плотные, обладающие интенсивной зелёно-голубой ФЛ

и ТБЛ кристаллы. После выделения из раствора и высушивания на воздухе, в эксикаторе над силикагелем или в герметичном флаконе кристаллы через небольшое время (от 24 часов до нескольких дней в зависимости от размера кристалла) мутнеют и распадаются в мелкий порошок. Кристаллы, оставшиеся в растворе, после вскрытия сосуда с раствором также через небольшое время перестают триболоминесцировать и распадаются. Для предотвращения разрушения кристаллов и дальнейшего применения для исследований кристаллы были заморожены при  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Методом РСА определена структура  $[\text{TbCl}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ .

Кристаллы  $[\text{TbCl}(\text{OH}_2)_3(\text{phen}-\kappa^2\text{N})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  выпали из этанола через сутки после проведения реакции согласно методике [295]. Выпавшие кристаллы сушили на воздухе. Полученное соединение представляет собой прозрачные бесцветные кристаллы, обладающие люминесцентными, но не обладающие триболоминесцентными свойствами. РФА и РСА подтвердили структуру  $[\text{TbCl}(\text{OH}_2)_3(\text{phen})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Синтез комплекса  $\text{Tb}(\text{acac}-\kappa^2\text{O})_3\text{phen}-\kappa^2\text{N}$  провели аналогично методике [294]. Очищенные 3,5 ммоль  $\text{acacH}$  и 1 ммоль  $\text{phen}$  растворили при нагревании в 15 мл этанола, добавили 3 мл 1 н раствора  $\text{NaOH}$ . При интенсивном перемешивании прибавили по каплям концентрированный водный раствор 1 ммоль хлорида тербия(III) гексагидрата. Прозрачную смесь с рН 6,5 поставили охлаждаться в темноте. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывали из этанола и сушили на воздухе. Для увеличения размеров кристаллов производилась повторная перекристаллизация. Полученное соединение представляет собой крупные прозрачные бесцветные кристаллы, растворимые в этаноле, ацетоне, бензоле. Кристаллы обладают интенсивными люминесценцией и триболоминесценцией. Методом РСА определена структура  $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ .

Трис- $\beta$ -дикетонаты  $\text{Eu}(\text{III})$  для исследования хемосенсорных свойств были синтезированы по методике, описанной в [291 С. 133] в лаборатории

светотрансформирующих материалов [355], ряд  $\beta$ -дикетонатов был синтезирован д.х.н. Федоренко Е. В. Комплексные соединения  $\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (где  $\beta\text{-dik} = \text{ba}^-$  – бензоилацетонат-ион,  $\text{anac}^-$  – анизоилацетонат-ион,  $\text{pphba}^-$  – 4-фенилбензоилацетонат-ион,  $\text{dbm}^-$  – дибензоилметанат-ион,  $\text{anbm}^-$  – анизоилбензоилметанат-ион,  $\text{dtolm}^-$  – ди(4-толуил)метанат-ион,  $\text{nfac}^-$  – 2-нафтолоилацетонат-ион) получены взаимодействием  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ТУ 6-09-4676-83, и соответствующего  $\beta$ -дикетоната при мольном соотношении реагентов 1 : 3 смешением растворов чистых веществ в абсолютизированном этаноле при нагревании. В дальнейшем производилась нейтрализация итогового раствора (до pH 8 по универсальной индикаторной бумаге) путём добавления по каплям этанольного раствора аммиака. Полученный осадок отфильтровали, промыли этанолом, высушили на воздухе, перекристаллизовали из этанола. В соответствии с целями работы и с поставленными задачами для проведения хемосенсорных исследований было выбрано комплексное соединение  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (с наиболее оптимальными сенсорными параметрами).

В качестве матриц для иммобилизации трис- $\beta$ -дикетоната  $\text{Eu}(\text{III})$  использовали фильтровальную бумагу марок ФС «белая лента» и ФМ «синяя лента» фирмы «РЕАКОН», пластины для тонкослойной хроматографии ПТСХ-АФ-А фирмы «Sorbfil» (ПТСХ), полиметилметакрилат (ПММА) и полиэтилен (ПЭ) фирмы «Alfa Aesar». Образцы на бумаге и пластинах для тонкослойной хроматографии (ПТСХ) получали импрегнированием матрицы соответствующим раствором трис- $\beta$ -дикетоната  $\text{Eu}(\text{III})$  в ацетоне (диапазон концентраций от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  моль/л) и выдерживанием в сухой атмосфере в течение 30 мин. до полного испарения растворителя. Образцы хранились тщательно упакованными в полиэтилен в эксикаторе над силикагелем. Для приготовления полимерных композиций к раствору ПММА в диоксане добавляли навеску кристаллического трис- $\beta$ -дикетоната  $\text{Eu}(\text{III})$ , соответствующую массовой доле 0,5 % (композиция 1), 1 % (композиция 2), 2 % (композиция 3), 6 % (композиция 4), 8 % (композиция 5) и 10 %

(композиция б). Полимерные композиции наносили на стеклянные подложки методом полива, толщина плёнки составляла 20-50 мкм. Для приготовления допированных полиэтиленовых плёнок смесь порошка полиэтилена и комплекса трис- $\beta$ -дикетоната Eu(III) с массовой долей 0,5 и 1,0 % тщательно перемешивали и прессовали по известной методике [296].

Индивидуальность полученных комплексных соединений доказывалась методами химического элементного анализа, ИК-спектроскопии, люминесцентной спектроскопии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа.

### 2.3 Физические методы исследования

Полное рентгеноструктурное исследование кристаллов соединений проведено к.ф.-м.н. Буквецким Б. В. в системе KAPPA APEX II CCD («Bruker AXS», Германия) (Mo K $\alpha$  – излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Для съёмки ряда образцов использовалась низкотемпературная система Cobra Plus («Oxford Cryosystems», Великобритания) с температурным диапазоном 80 – 500 К и стабильностью температуры 0,1 К. Сбор, редактирование данных, уточнение параметров элементарных ячеек и пересчёт интегральных интенсивностей в модули структурных амплитуд проведены с помощью программ [297]. Структуры определены прямым методом с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программ [298, 299]. Положения атомов водорода лигандов комплекса, хотя и выявлялись на синтезах электронной плотности, однако не вносят принципиальной новизны и для дальнейшей работы были использованы расчётные и уточнённые по модели «наездника». Положения атомов водорода молекул воды выявлены на синтезах электронной плотности и изотропно уточнены в обычном порядке. Структурные данные по исследованным структурам были депонированы в Кембриджском банке структурных данных, и их можно получить по email: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)

или по URL: [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif/](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif/).

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции кристаллических и закреплённых в матрицах образцов регистрировали с помощью спектрофлуориметра RF-5301PC («Shimadzu», Япония). Регистрация производилась в спектральном диапазоне от 220 нм до 750 нм (погрешность установки длины волны согласно документации до  $\pm 1,5$  нм, по факту – менее 0,5 нм) при спектральной ширине щелей 1,5 нм, при скоростях сканирования Fast, Medium, Slow, Very Slow, с коэффициентами усиления ФЭУ Low ( $\times 1$ ) и High ( $\times 40$ ) – по факту отличаются в  $\sim 40$  раз. Выбор спектрального диапазона, режима и скорости сканирования, прочих параметров, а также точное соотношение коэффициентов усиления определялось в каждом эксперименте специально. Прибор обеспечен программным пакетом ranogama («LabCognition», Германия), включающем модули управления, сбора и обработки данных.

С помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 («HORIBA Scientific», Япония) также проводились исследования по стационарной и время-разрешённой спектроскопии кристаллических и закреплённых в матрицах образцов. Прибор оснащён двумя источниками излучения: непрерывной ксеноновой лампой со средней мощностью 450 Вт и импульсной ксеноновой лампой со средней мощностью 50 Вт, длительность импульса от 40 мс. В качестве приёмников излучения используются ФЭУ (240 – 850 нм) и InGaAs-детектор (750 – 1600 нм). Прибор оснащён двойным монохроматором: на источник (решётка 1200 лин./мм, самый яркий дифракционный максимум 350 нм) и приёмники (решётка 1200 лин./мм, самый яркий дифракционный максимум 500 нм). Источники и приёмники излучения располагаются в T-геометрии. Разрешение от 0,1 нм, ширина спектральной щели 0,1 – 15 нм. Прибор обеспечен фирменным программным пакетом FluorEssence, включающем модули управления, сбора и обработки данных.

ИК-спектры пропускания образцов снимали на ИК-фурье-спектрометре IRAffinity-1 («Shimadzu», Япония) в диапазоне  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  и количеством сканирований – 30. Образцы готовили либо в виде тонкого слоя порошка, полученного при испарении ацетонового раствора соответствующего вещества, либо в виде тонкого слоя суспензии образца, растёртого в вазелиновом масле, снимали на стекле KRS-5. Прибор обеспечен фирменным программным пакетом IRsolution, включающем модули управления, сбора и обработки данных.

Элементный анализ образцов проводился на анализаторе CHNS-O EuroEA3000 («EuroVector SpA», Италия) в конфигурации CNHS Single. Прибор обеспечен фирменным программным пакетом Callidus, включающем модули управления, сбора и обработки данных.

#### **2.4 Экспериментальный приборный комплекс для измерения триболоминесценции**

Для получения спектров триболоминесценции использовали экспериментальный комплекс [300] на основе многоканального оптического анализатора Flame Vision PRO System.

Схема экспериментальной установки показана на рисунке 2.1. Исследуемый образец (5) помещают в прозрачную кювету (3), объем которой составляет  $0,314 \text{ см}^3$ , и закрывают поршнем (4). После этого образец в кювете и с поршнем помещаются в контейнер (2), который, в свою очередь, расположен на основании (1). Пучок оптического волокна (11) диаметром 12 мм подсоединён ко дну кюветы в контейнере для сбора света и направления его через объектив (13) в многоканальный оптический анализатор (14). К верхней части контейнера подсоединена труба высотой 1 м. В верхней части трубы устроен механический затвор (8), который фиксирует металлический шарик (7) массой 110 г. После получения управляющего сигнала затвор выпускает шарик, который начинает падать и пересекает световой луч от светодиода (9), что регистрируется



фотоприемником (10). Сигнал с фотоприемника активирует многоканальный оптический анализатор FlameVision PRO System, который состоит из монохроматора SpectraPro-150 («Acton Research», США) и стробированной ПЗС камеры с усилением DiCAM-PRO («PCO», Германия) с характеристиками: ПЗС-матрица с разрешением  $1024 \times 768$  пикселей, 12-битный АЦП, частота стробирования до 3 нс.

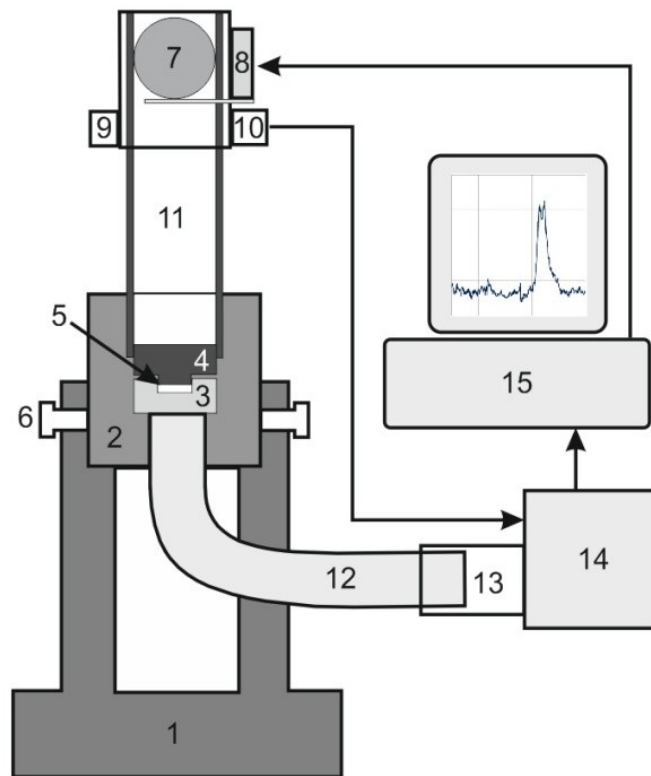


Рисунок 2.1 – Блок-схема экспериментального комплекса для исследования ТБЛ: основание (1), контейнер для размещения кюветы с образцом (2), прозрачная кювета (3), стальной поршень (4), образец (5), зажимные винты (6), стальной шар (7), механический затвор (8), светодиод (9), фотоприемник (10), труба (11), световод (12), объектив (13), оптический многоканальный анализатор спектра (14), управляющий компьютер (15)

Попадание металлического шарика на поршень создаёт калиброванное ударное давление на образец. Свет из кюветы при триболоминесценции собирается пучком оптоволокну и анализируется многоканальным оптическим анализатором. Временная задержка между появлением управляющего сигнала от фотоприемника и моментом начала записи

устанавливается с точностью до 3 нс. Динамика эволюции спектров триболюминесценции также регистрируется с разрешением 3 нс. Управление прибором и обработка полученных данных осуществляется с помощью программного обеспечения, реализованного в LabVIEW («NI», США) и MATLAB («MathWorks», США). В сравнении с аналогами [152, 301], данная система способна обеспечить измерение не только интегральных характеристик триболюминесценции (интенсивности и продолжительности), но может также регистрировать временную эволюцию и спектр триболюминесценции.

## **2.5 Экспериментальные приборные комплексы для измерения люминесцентного хемосенсорного отклика**

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образцов регистрировали спектрофлуориметром RF-5301 (Shimadzu). Для обнаружения люминесцентного отклика образцы помещали в оптическую кювету с крышкой (толщина кюветы = 1 см, высота 4 см), в которую добавляли одну каплю (0,05 мл) воды или водного раствора аммиака/амин или чистого амина (для создания определённого давления насыщенных паров), кювета термостатировалась на 20 °С, баростатирование отсутствовало.

Количественные исследования сенсорного отклика проводились на экспериментальных приборных комплексах для измерения люминесцентного хемосенсорного отклика (рисунок 2.2). Первый комплекс устроен так, что в герметичной камере (1) объёмом 700 см<sup>3</sup> помещается образец хемосенсора (4). Источником излучения служил УФ-светодиод (2) («Полироник», Россия) с длиной волны  $\lambda = (365 \pm 5)$  нм и средней мощностью 300 мВт. Уровень концентрации аммиака или амина создавался путём смешения воздушного потока, содержащего 300 ppmv аммиака/амин, с различными объёмами лабораторного воздуха. Точное значение концентрации аммиака/амин в камере определялось газоанализатором (3) МАГ-6П («ЭКСИС», Россия) или Коллион-1В («Аналитприбор», Россия).

Предел обнаружения аммиака составляет 5 ppbv, предел обнаружения метиламина составляет 7 ppbv, как указано в паспорте газоанализатора МАГ-6П. Регистрация спектров люминесценции образца хемосенсора (4) проводилась при помощи высокоскоростного спектрометра (5) HSS Andor («L.O.T. – Oriel», Германия), сопряжённого с компьютером (6), спектр люминесценции записывался в области 600 – 630 нм. Газоанализатор и спектрометр синхронизировались с системой подачи потока газа для получения информации о динамике изменения концентрации аммиака или амина в измерительной камере. Измерения проводились при 21 °С и уровне относительной влажности 30 %, баростатирование отсутствовало.

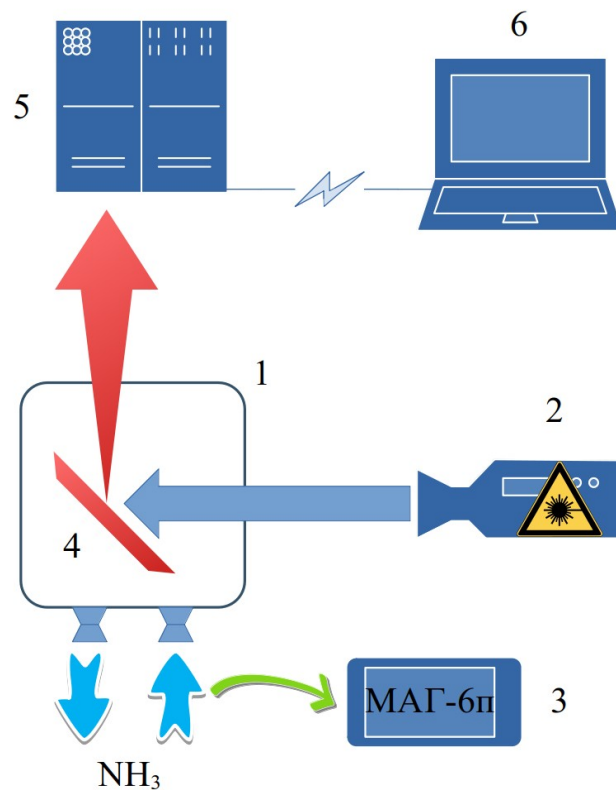


Рисунок 2.2 – Блок-схема экспериментального комплекса для исследований люминесцентных хемосенсоров: герметичная камера (1), УФ-светодиод (2), газоанализатор (3), образец хемосенсора (4), высокоскоростной спектрометр (5), управляющий компьютер (6)

Второй экспериментальный комплекс отличается от первого анализатором спектра и источником излучения. Количественные исследования сенсорных характеристик и исследования кинетики люминесценции проводились на спектрофлуориметре Fluorolog-3 («HORIBA Scientific», Япония). При проведении исследований сенсорного отклика в измерительную камеру спектрофлуориметра помещалась герметичная сенсорная ячейка объёмом  $700 \text{ см}^3$ , внутри которой был закреплён образец. Образец освещался излучением с длиной волны, соответствующей возбуждению максимума люминесценции. Излучение люминесценции регистрировалось под углом  $90^\circ$  (Т-геометрия) по отношению к возбуждающему излучению. Сенсорная ячейка снабжена системой подачи парогазовой смеси требуемого химического состава. Указанная система представляет собой компрессор с возможностью контроля скорости воздушного потока, создающий смесь аналита с лабораторным воздухом в требуемой концентрации. Система подачи парогазовой смеси соединена с сенсорной ячейкой силиконовыми трубками с внутренним диаметром 4 мм. Объём системы подачи парогазовой смеси составляет  $350 \text{ см}^3$ . Первоначальная концентрация аналита создавалась путём смешения 2 – 80 мкл (в зависимости от требуемой концентрации) раствора аммиака/амин или чистого амина с 50 мл воздуха. Контроль концентрации аммиака/амин в сенсорной ячейке производился с помощью предварительно калиброванного газоанализатора Коллион-1В.

Спектр люминесценции для образцов комплексов  $\text{Eu(III)}$  записывался в области люминесцентного максимума 616 нм при спектральных щелях 3 нм в диапазоне 570 – 700 нм с шагом в 1 нм и временем накопления 0,1 с. Длина волны возбуждения люминесценции соответствовала 365 нм. Для уточнения данных о динамике изменения концентрации аммиака/амин в сенсорной ячейке газоанализатор и спектрометр были синхронизированы с системой подачи парогазовой смеси. Исследования проводились при  $21^\circ \text{C}$  и относительной влажности 30 %, баростатирование отсутствовало.

Первоначально образцы комплексов Eu(III) подвергали воздействию 28,4 ppmv аммиака и регистрировали время достижения максимальной интенсивности люминесценции. После этого камеру продували чистым воздухом до тех пор, пока интенсивность свечения не возвращалась на начальный уровень. Определение отклика датчика и времени восстановления производилось с помощью  $t_{90}$  критерия, указывающего время изменения уровня сигнала на 90 % от начального [302]. Эти значения были использованы для дальнейших исследований в качестве контрольных. Основной цикл исследований состоял из напуска аналита требуемой концентрации в течение 10 минут, после этого в течение 10 минут измерительная ячейка продувалась чистым воздухом для оценки времени восстановления чувствительного элемента. Вне зависимости от степени возвращения сигнала на первоначальный уровень после 10 минут продувки производился следующий напуск аналита в течение 10 минут и т. д.

Стандартные параметры для исследования времени жизни люминесценции определены для временного интервала 0,001 – 2 мс, длительность возбуждающего импульса составляла 50 мс, усреднение проводилось по 30 импульсам, шаг регистрации – 0,001 мс.

## 2.6 Квантово-химическое моделирование

Для выявления детального механизма влияния паров аммиака и аминов на люминесцентный отклик к.х.н. Емелиной Т. Б. проведены квантово-химические расчёты комплекса  $\text{Eu}(\text{dbm-к}^2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с разным количеством молекул воды, аммиака и аминов в координационной сфере Eu(III). Расчёты в рамках теории функционала плотности (DFT) проводились с использованием программы квантовой химии Firefly [303], частично основанной на исходном коде GAMESS (US) [304]. Был использован гибридный функционал плотности B3LYP. Базисный набор ECP52MWB с псевдопотенциалом 52MWB использовался для атома Eu [305], а соответствующие базисные наборы MWB с псевдопотенциалами MWB использовались для лёгких

атомов [306]. Исходные геометрические параметры были взяты из экспериментальных данных, а затем полностью оптимизированы.

### Глава 3 Кристаллическая структура и триболюминесценция центрo- и нецентросимметричных комплексных соединений Eu(III) и Tb(III). Зоны деструкции

В настоящее время проводятся интенсивные исследования по разработке «smart» материалов, чувствительных к внешним воздействиям (механическое воздействие, давление, температура и т. д.). Одним из представителей таких «smart» материалов являются высокочувствительные лантанидные триболюминесцентные сенсоры, перспективные для регистрации в реальном времени (*in situ*) величины и месторасположения микротрещин в критических объектах (самолёты, автомобили, дамбы, мосты, топливные баки космических аппаратов и т. д.) [2–5, 9, 10, 11, 14, 307, 308]. Следует отметить, что для большей части работ, посвящённых исследованию триболюминесценции лантанидных комплексных соединений, характерно отсутствие однозначной интерпретации механизма ТБЛ [4, 5, 131–134, 309, 310]. В основном публикации посвящены синтезу триболюминофоров с приведением спектра ТБЛ, без попытки обсуждения механизма эффекта [311, 312]. Зачастую результаты различных экспериментов, в особенности количественные данные, трудно сравнимы вследствие использования нестандартизированной аппаратуры различного технического уровня и применения различных экспериментальных методик [313].

В настоящее время предлагаются различные механизмы формирования триболюминесценции: электризация при трении [64], электрический разряд между противоположно заряженными поверхностями разлома кристалла [17], пьезоэлектричество [314]. Некоторые исследователи в результате анализа большого количества кристаллических структур утверждают, что ТБЛ могут обладать только нецентросимметричные кристаллы [58]. В попытке выявить механизм ТБЛ хелатов лантанидов в начальном периоде исследований рассматривалась почти исключительно пьезоэлектрическая модель. На первый взгляд представляется естественным, что для формирования ТБЛ

свойств необходимо наличие пьезоэлектрических свойств и соответственно принадлежность кристалла к полярной кристаллографической точечной группе (нецентросимметричность). В работе [58], посвящённой проблеме ТБЛ, проанализировано большое количество кристаллических соединений. Авторы [58] показали, что нецентросимметричные кристаллы с пьезоэлектрическими свойствами обладают ТБЛ свойствами, в то время как кристаллы, не проявляющие ТБЛ свойств, не обладают пьезоэлектрическими свойствами.

### 3.1 Триболоминесцентные свойства тройных комплексов $\text{Ln}(\text{NO}_3)(\beta\text{-dik})_2(\text{tppo})_2$

В этой связи весьма интересны результаты выполненного нами сопоставления ТБЛ свойств гомологического ряда комплексов  $\text{Eu}(\text{III})$  и  $\text{Tb}(\text{III})$  состава  $\text{Ln}(\text{NO}_3)(\beta\text{-dik})_2(\text{tppo})_2$  (где  $\beta\text{-dik}$  –  $\text{btfa}$ ,  $\text{dbm}$ ,  $\text{tta}$ ) и их кристаллических структур. Все комплексы интенсивно люминесцируют, однако, несмотря на гомологичность, ТБЛ свойствами обладают только соединения (I), (V), (VI) (таблица 3.1). В качестве примера на рисунке 3.1 представлен полученный нами спектр ТБЛ комплекса (VI).

Таблица 3.1 – Триболоминесцентные свойства соединений  $\text{Ln}(\text{NO}_3)(\beta\text{-dik})_2(\text{tppo})_2$

№	Формула соединения	Центр симметрии	ТБЛ	$\lambda_{\text{max}}$ , нм
(I)	$\text{Tb}(\text{NO}_3)(\text{btfa})_2(\text{tppo})_2$	нет	есть	545
(II)	$\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{btfa})_2(\text{tppo})_2$	*	нет	-
(III)	$\text{Tb}(\text{NO}_3)(\text{dbm})_2(\text{tppo})_2$	*	нет	-
(IV)	$\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{dbm})_2(\text{tppo})_2$	есть	нет	-
(V)	$\text{Tb}(\text{NO}_3)(\text{tta})_2(\text{tppo})_2$	нет	есть	545
(VI)	$\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{tta})_2(\text{tppo})_2$	нет	есть	612

\* – структурные данные отсутствуют.



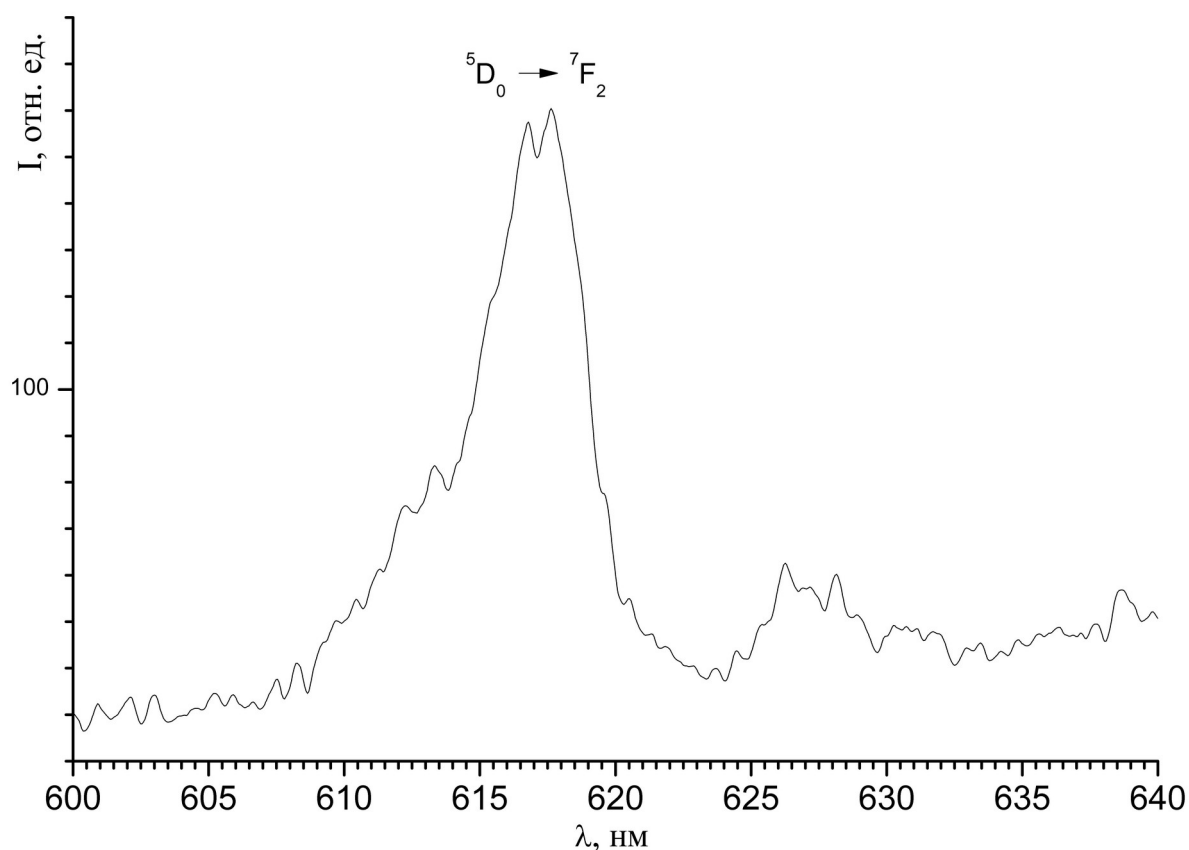


Рисунок 3.1 – Спектр ТБЛ комплекса (VI)

Анализ литературных данных по структурам (I)–(VI) позволил выявить характерные особенности взаимосвязи кристаллической структуры и ТБЛ свойств. Определена кристаллическая структура комплексов (I) [315], (IV) [293], (V) [316] и (VI) [166, 168]. Сведения о структуре комплексных соединений (II) и (III) в Кембриджском банке структурных данных отсутствуют.

Кратко опишем известные структуры кристаллов (I), (IV), (V) и (VI). Все кристаллы островного мотива и построены из обособленных молекул комплексов. Молекулы комплексов содержат три заряженных бидентатных лиганда (два  $\beta$ -дикетонат-аниона и  $\text{NO}_3$ -группу) и два нейтральных монодентатных лиганда (два трифенилфосфиноксида). Кристаллы (I), (V) и (VI) триклинные, нецентросимметричные, пр. гр.  $P1$ . Кристалл (IV), моноклинный, центросимметричный, пр. гр.  $B2/b$ . Нецентросимметричные кристаллы (I) построены из обособленных молекул  $\text{Tb}(\text{btfa})_2(\text{NO}_3)(\text{tppo})_2$ .

Восемь атомов кислорода от пяти лигандов, координированных тербием, образуют вокруг центрального атома восьмивершинник, который можно отнести к искажённому додекаэдру [315]. Координационный полиэдр Eu центросимметричного кристалла (IV)  $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{dbm})_2(\text{tppo})_2$ , не обладающего ТБЛ, представляет собой додекаэдр ( $D_{2d}$ ), вытянутый вдоль двойной поворотной оси. Восемь атомов кислорода от пяти лигандов, координированных европием, образуют вокруг него восьмивершинник [293]. Следует отметить, что кристаллы (I), (V), (VI), обладающие ТБЛ, являются нецентросимметричными. В то же время кристалл (IV), в котором отсутствует ТБЛ, является центросимметричным. Таким образом, анализ данных таблицы 3.1 на первый взгляд свидетельствует о правомочности использования пьезоэлектрической модели формирования ТБЛ свойств в комплексных соединениях лантанидов.

Встаёт закономерный вопрос: является ли нецентросимметричность кристаллов определяющим фактором и является ли пьезоэлектрическая модель формирования ТБЛ свойств превалирующей? Результат исследования литературы свидетельствует, что вопрос не однозначен. Анализ структур 45 неорганических сульфатов с ТБЛ свойствами выявил, что только 30 из них обладают нецентросимметричностью структуры. Таким образом, центросимметричные кристаллы также могут обладать ТБЛ свойствами, но их механизм свечения непьезоэлектрической природы [78]. Аналогичные выводы получены при исследовании ТБЛ свойств органических соединений [135]. Действительно, рядом исследователей [18, 58, 61, 78, 118, 135–140, 317] получены центросимметричные кристаллы комплексов лантаноидов, обладающих ТБЛ. Дополнительным подтверждением того, что нецентросимметричность кристалла не является превалирующим фактором формирования ТБЛ в лантанидных соединениях, являются результаты работы [138]. Авторы работы [138] обнаружили ряд центросимметричных комплексов европия и тербия, обладающих интенсивной ТБЛ. В ряде работ [135–138, 141] одним из важных факторов, способствующих формированию

ТБЛ, предполагается статистическая разупорядоченность атомов лигандов. Однако в исследованных авторами [138] центросимметричных кристаллах почти полностью отсутствует разупорядоченность атомов лигандов, и по предположению авторов причиной возникновения ТБЛ являются слабые взаимодействия в решётке [138].

Наглядный пример центросимметричных триболюминесцирующих кристаллов слюды, обладающих уникальной спайностью, позволяет предположить существование в структуре кристаллов, обладающих ТБЛ, особых областей пространства (зон деструкции), которые благодаря наличию слабых, межмолекулярных взаимодействий способны при механическом воздействии приводить к генерированию заряженных плоскостей [5, 73, 76, 99, 102, 118, 120, 122].

Так как в настоящее время механизм формирования ТБЛ в лантанидных комплексах является дискуссионным, то актуально выявление взаимосвязи молекулярного дизайна и ТБЛ свойств. В этой связи особый интерес представляют поиск и исследование центросимметричных лантанидных комплексов, обладающих ТБЛ, и выявление структурных факторов, способствующих формированию этих свойств. В следующих разделах нами представлены результаты исследования кристаллических структур ряда центрo- и нецентросимметричных комплексных соединений Tb(III) и Eu(III), выявлены структурные факторы, способствующие формированию ТБЛ.

### **3.2 Кристаллическая структура и триболюминесценция центросимметричного комплекса $[\text{Tb}(\text{phen})_2(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$**

При облучении ультрафиолетом кристаллов соединения бис(1,10-фенантролин)-(ацетилацетонато-О,О')-бис(нитрато-О,О')-тербия(III) моногидрата наблюдается яркая зелёная люминесценция [318]. На рисунке 3.2 представлены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции кристаллического комплекса  $[\text{Tb}(\text{phen})_2(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$ . Широкая полоса в спектре возбуждения люминесценции комплекса

обусловлена внутрелигандными  $\pi^* \leftarrow \pi$  переходами ацетилацетонат-аниона и 1,10-фенантролина. Штарковская структура спектра люминесценции комплекса схожа по структуре со спектрами люминесценции других известных комплексов Tb(III) и является результатом  $f-f$  переходов лантанидного иона.

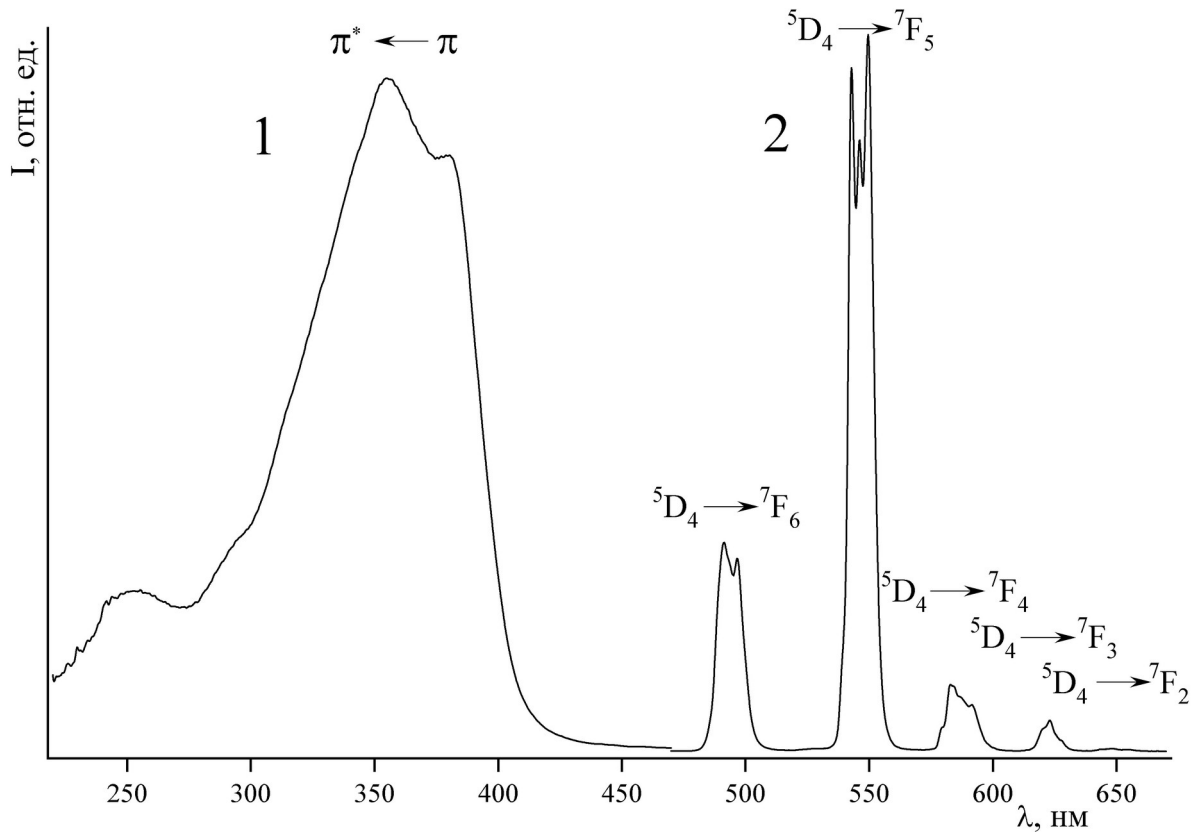


Рисунок 3.2 – Спектры возбуждения люминесценции (1) и люминесценции (2) кристаллического комплекса  $[\text{Tb}(\text{phen})_2(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$

При механическом воздействии на кристаллы наблюдается яркая зелёная триболюминесценция, видимая невооружённым глазом. На рисунке 3.3 представлены спектры ТБЛ и люминесценции кристаллов (переход  ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_5$ ). Как видно из рисунка, штарковская структура полос ТБЛ и ФЛ идентична, что свидетельствует о том, что симметрия кристаллического поля при раскалывании кристаллов существенно не изменяется.

Методом рентгеноструктурного анализа определена атомная структура кристаллов соединения (бис(1,10-фенантролин)-(ацетилацетонато-О,О')-бис(нитрато-О,О')-тербия(III) моногидрат,  $[\text{Tb}(\text{phen})_2(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$ , где

асас – ацетилацетонат-ион, phen – 1,10-фенантролин), обладающего интенсивной люминесценцией и триболюминесценцией.

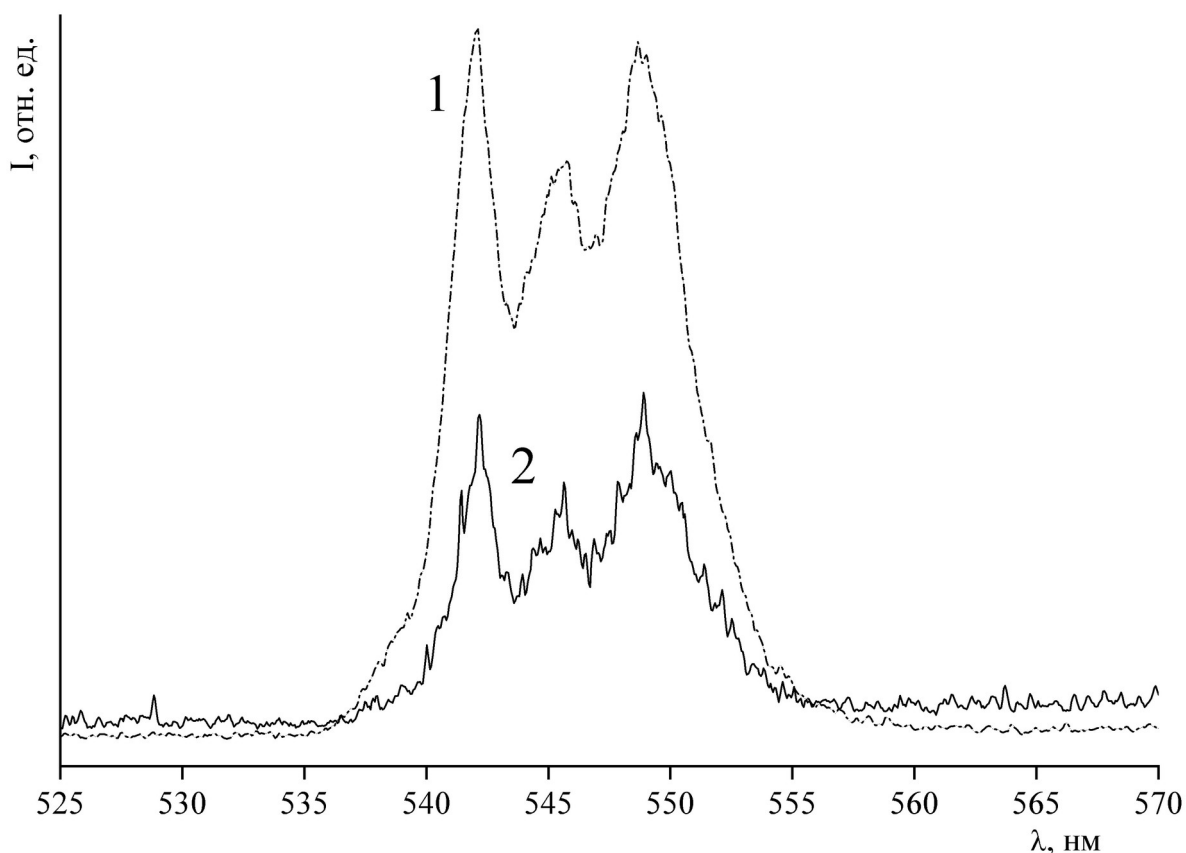


Рисунок 3.3 – Спектры ФЛ (1) и ТБЛ (2) комплекса  $[\text{Tb}(\text{phen})_2(\text{асас})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Сингония центросимметричных кристаллов моноклинная:  $a = 11,2298(1)$ ,  $b = 9,6492(1)$ ,  $c = 13,2745(1)$  Å,  $\beta = 101,290(1)^\circ$ , пространственная группа  $P 2/n$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{выч.}} = 1,790$  г/см<sup>3</sup>. Структура кристаллов соединения островного типа и представлена обособленными молекулярными комплексами и молекулами воды. Основные кристаллографические данные приведены в приложении (приложение 1). CIF файл, содержащий полную информацию, опубликован в Кэмбриджской кристаллографической базе данных под номером CCDC: 1405979 и доступен для скачивания по запросу: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Кристаллы  $[\text{Tb}(\text{phen})_2(\text{асас})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  построены из обособленных комплексов  $[\text{Tb}(\text{phen})_2(\text{асас})(\text{NO}_3)_2]$  и молекул воды. В рамках координационного числа 10 два атома кислорода от ацетилацетонат-иона,

четыре атома кислорода от двух нитрато-групп и четыре атома азота от двух фенантролинов образуют вокруг атома Tb искажённую квадратную антипризму с центрированными квадратными крышками граней (рисунок 3.4).

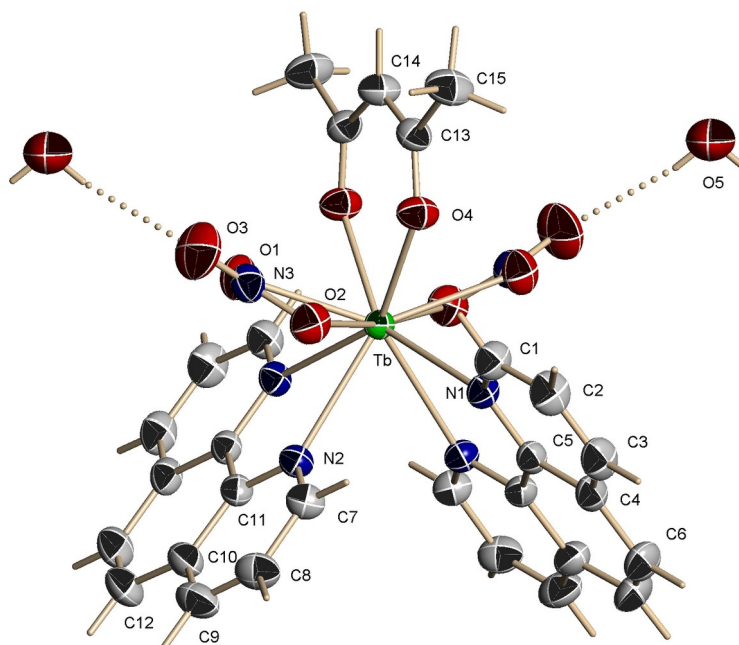


Рисунок 3.4 – Молекулярная структура комплекса  $[\text{Tb}(\text{phen})_2(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$

Размноженные трансляцией в направлении кристаллографической оси  $a$  комплексы посредством действия водородных связей  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  от молекул воды (с межатомными расстояниями  $\text{D}-\text{A} = 2,964(2)$ ,  $\text{D}-\text{H} = 0,73(3)$ ,  $\text{H}-\text{D} = 2,24(3)$  Å и стереоуглом  $\text{DHA} = 168(1)^\circ$ ) между концевыми кислородами нитрато-групп, выстраиваются в бесконечную вдоль оси  $a$  цепочку (рисунок 3.5). 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 повторяемости, параллельный плоскости (010). Развёртка структуры такого слоя повторяемости соединения в плоскости (010) представлена на рисунке 3.5.

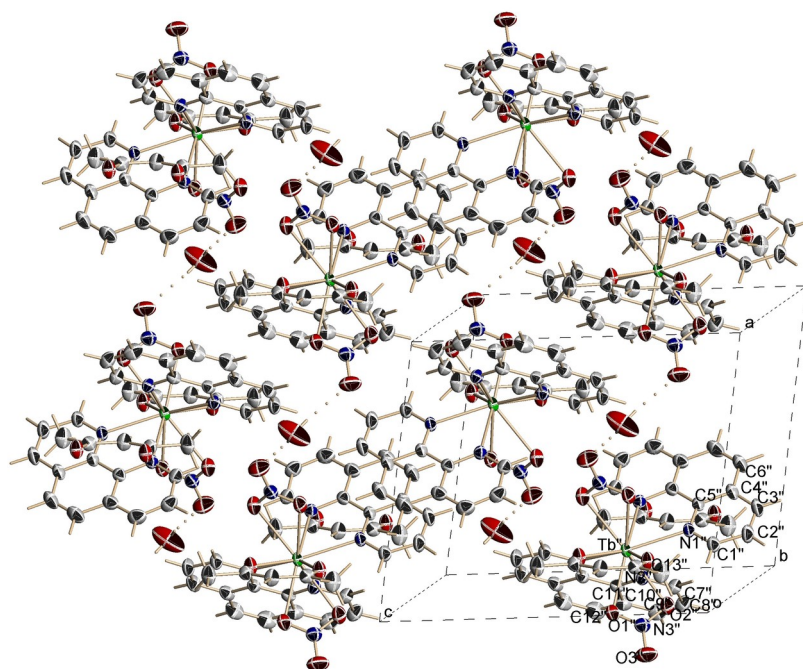


Рисунок 3.5 – Проекция структуры элементарного слоя повторяемости в  $[\text{Tb}(\text{phen})_2(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  в направлении кристаллографической оси  $b$

Трансляция слоёв в направлении  $b$  оставляет между слоями на уровне  $b/2$  несколько увеличенное и относительно слабо заселённое элементами структуры пространство с выходом в него молекул ацетилацетоната. Такое пространство можно условно принять за плоскость скола кристалла при разрушении в результате механического воздействия.

При механическом воздействии растрескивание кристаллов будет проходить, прежде всего, по этим естественно выделенным местам пространства в кристалле, названных нами плоскостями скола между слоями, параллельными плоскости (010) (голубой участок на рисунке 3.6), в местах, названных нами зонами деструкции. На этом этапе удобно ввести понятия зоны деструкции и ширины зоны деструкции в кристалле при механическом разрушении. Границы и ширина этой зоны естественным образом определяются плоскостями, проходящими через центральные атомы тербия молекулярных комплексов. В зоне деструкции в результате механического воздействия происходит смещение (например при сдвиговой деформации) и ионизация ацетилацетонат-аниона. Для исследуемого комплекса

$[\text{Tb}(\text{phen})_2(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$  ширина такой зоны деструкции равна 7,446 Å.

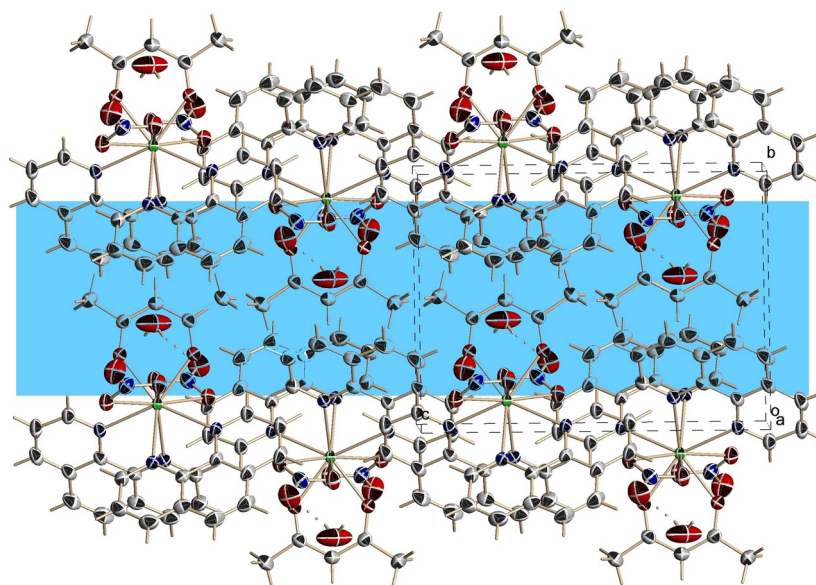


Рисунок 3.6 – Проекция структуры  $[\text{Tb}(\text{phen})_2(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$  в направлении кристаллографической оси  $a$ . Голубым цветом обозначена зона деструкции в кристалле

Можно утверждать, что при механическом воздействии растрескивание кристалла будет происходить, прежде всего, по естественно выделенной части пространства кристалла, которую мы выше назвали зоной деструкции, границы которой являются плоскостями, параллельными плоскости (010) (синяя область на рисунке 3.6), и проходят через ионы тербия. Очевидно, что при сдвиговой деформации при разрушении кристаллов в соответствии с этой схемой наиболее вероятным будет ионизация ацетилацетонат-анионов, появление некомпенсированного заряда на поверхностях скола и, наконец, формирование триболоминесцентных свойств.

На рисунке 3.6 хорошо видно, что ацетилацетонат-ионы как носители заряда существенно (на 0,2 Å) выходят за середину пространства между слоями повторяемости (за середину зоны деструкции) и при деструкции могут или испытать воздействие, приводящее к генерации частичного заряда, или вовсе быть оторванным от комплекса, а значит могут явиться причиной формирования заряда на поверхности скола. Этому обстоятельству способствует и тот факт, что каждый ацетилацетонат-анион в зоне



деструкции расположен между нейтральными молекулами фенантролина соседнего слоя (рисунок 3.7). Поэтому при сдвиговой деформации эти молекулы фенантролина соседнего слоя способны непосредственно воздействовать на вышеупомянутый ацетилацетонат-анион. Вся зона деструкции содержит только нейтральные молекулы фенантролина, молекулы воды и носители заряда ацетилацетонат-ионы (рисунок 3.7).

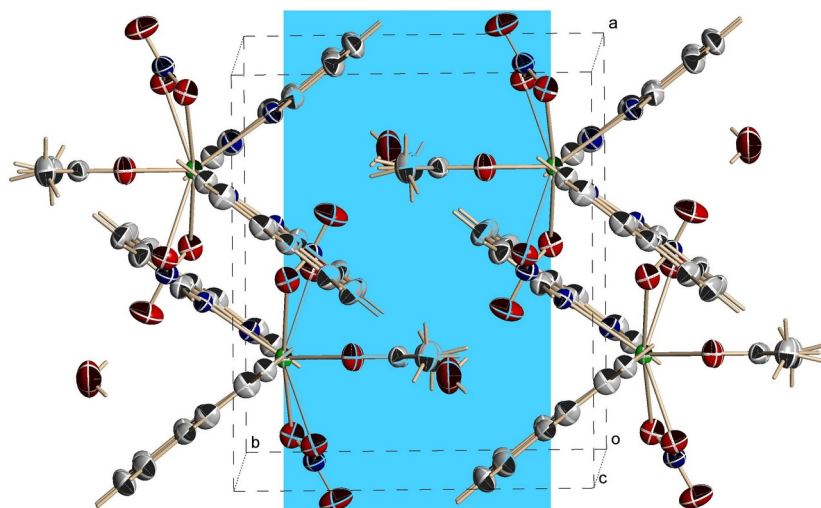


Рисунок 3.7 – Проекция структуры  $[\text{Tb}(\text{phen})_2(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  в направлении кристаллографической оси  $c$ . Голубым цветом обозначена зона деструкции в кристалле

Таким образом, в условиях выбранной модели с учётом слабого выхода нитрато-групп в зону деструкции и дополнительного связывания концевых атомов кислорода нитрато-групп водородными связями от молекул воды очевидна превалирующая роль ацетилацетонат-аниона в формировании нескомпенсированного заряда и электрического поля 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, производят электроны, которые возбуждают триплетные уровни лиганда. Затем в результате внутримолекулярного переноса энергии от возбуждённых уровней лигандов на резонансный  $^5\text{D}_4$  уровень Tb(III)

возбуждается ТБЛ.

Таким образом, мы рассмотрели конкретный пример лантанидного комплекса, который, несмотря на centrosymmetrichность кристаллов обладает яркой ТБЛ. В то же время можно отметить характерные особенности структуры кристаллов данного триболюминофора: слоистость структуры, обусловленную наличием плотно внутрисвязанных элементарных слоёв повторяемости; в пространстве между этими элементарными слоями расположены ослабленные области, так называемые зоны деструкции, в которые выходят зарядонесущие ацетилацетонат-анионы, координированные к лантанидному иону.

### **3.3 Кристаллическая структура и триболюминесценция centrosymmetrichного комплекса Tb(acac)<sub>3</sub>phen**

При облучении кристаллов соединения трис(ацетилацетонато-О,О')-1,10-фенантролин тербия(III) ультрафиолетом наблюдается яркая зелёная люминесценция [319]. На рисунке 3.8 представлены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции кристаллического комплекса Tb(acac)<sub>3</sub>phen. Широкая полоса в спектре возбуждения люминесценции комплекса обусловлена внутрелигандными  $\pi^* \leftarrow \pi$  переходами ацетилацетонат-аниона и 1,10-фенантролина. Штарковская структура спектра люминесценции комплекса Tb(acac)<sub>3</sub>phen схожа по структуре со спектрами люминесценции других известных комплексов Tb(III) и обусловлена f–f переходами лантанидного иона. При механическом воздействии на кристаллы наблюдается яркая зелёная триболюминесценция, хорошо видимая невооружённым глазом при дневном освещении. На рисунке 3.9 представлены спектры ТБЛ и люминесценции кристаллов (переход  $^5D_4 - ^7F_5$ ). Как видно из рисунка 3.9, штарковская структура полос ТБЛ и ФЛ идентична, что свидетельствует о том, что симметрия кристаллического поля при раскалывании кристаллов существенно не изменяется.

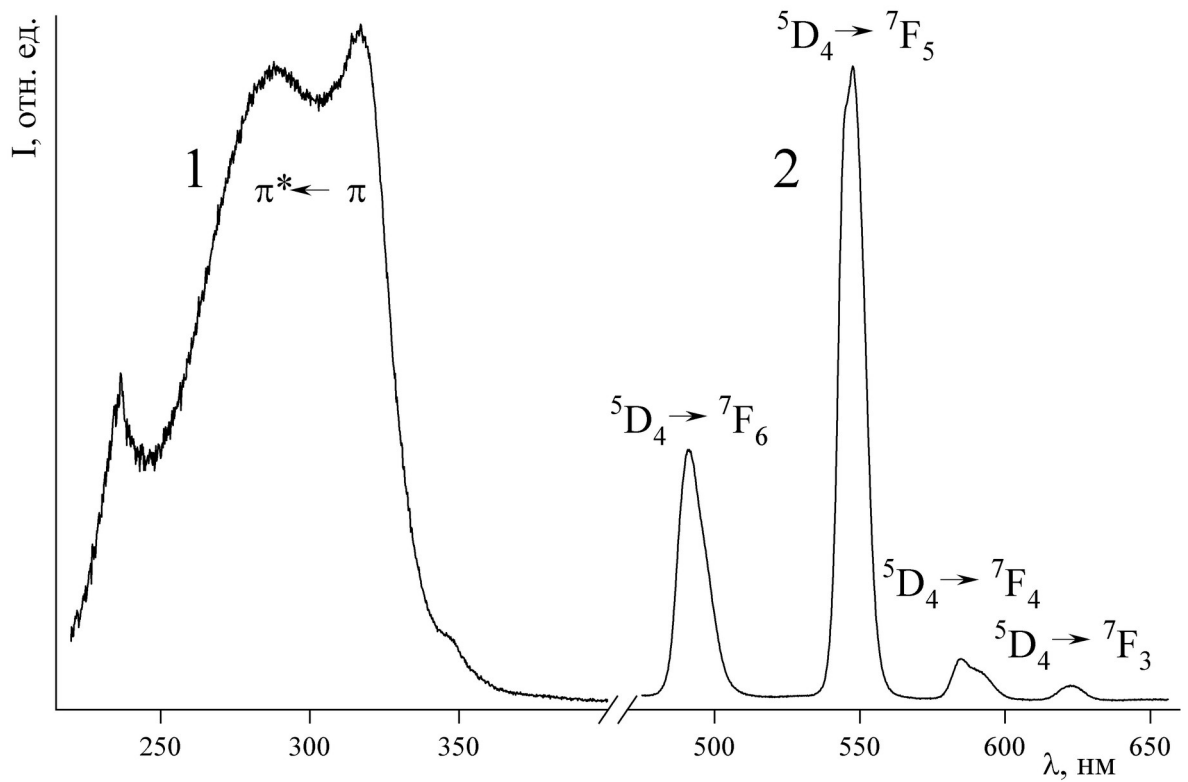


Рисунок 3.8 – Спектры возбуждения люминесценции (слева) и люминесценции (справа) кристаллического комплекса Tb(acac)<sub>3</sub>phen

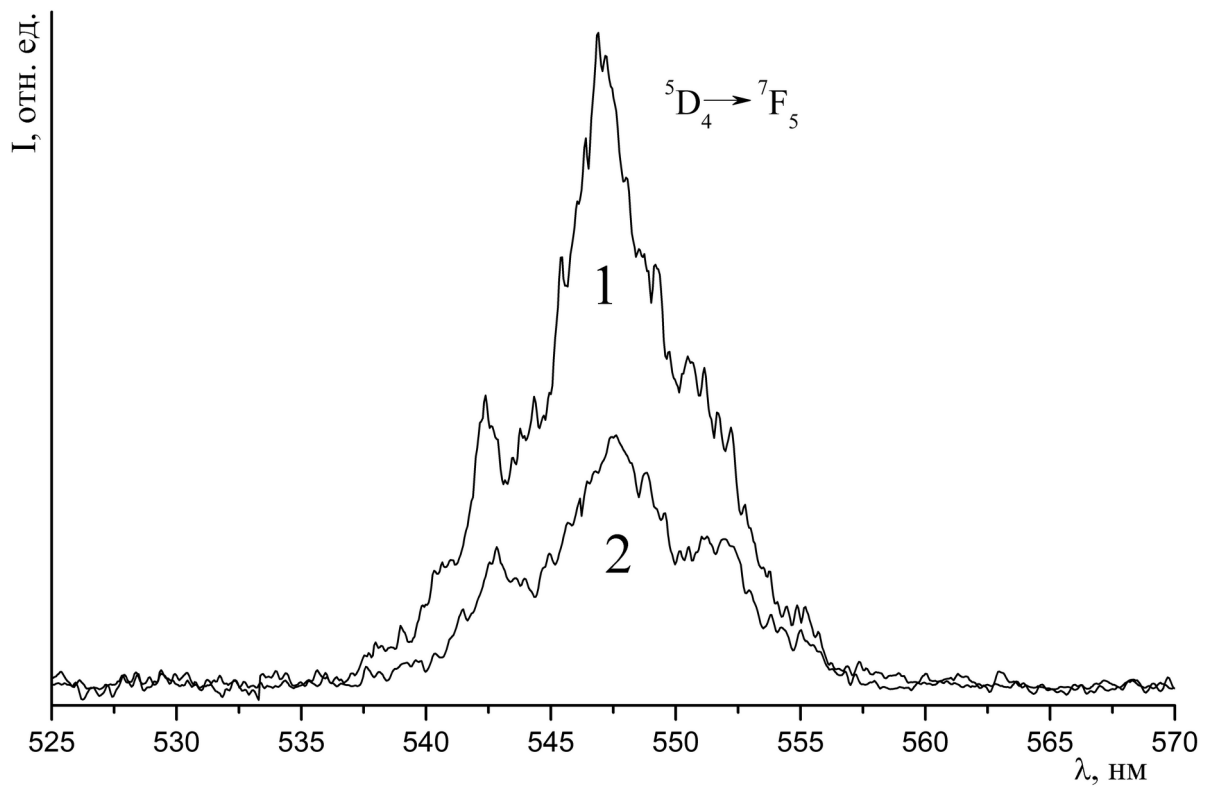


Рисунок 3.9 – Спектры ФЛ (1) и ТБЛ (2) комплекса Tb(acac)<sub>3</sub>phen

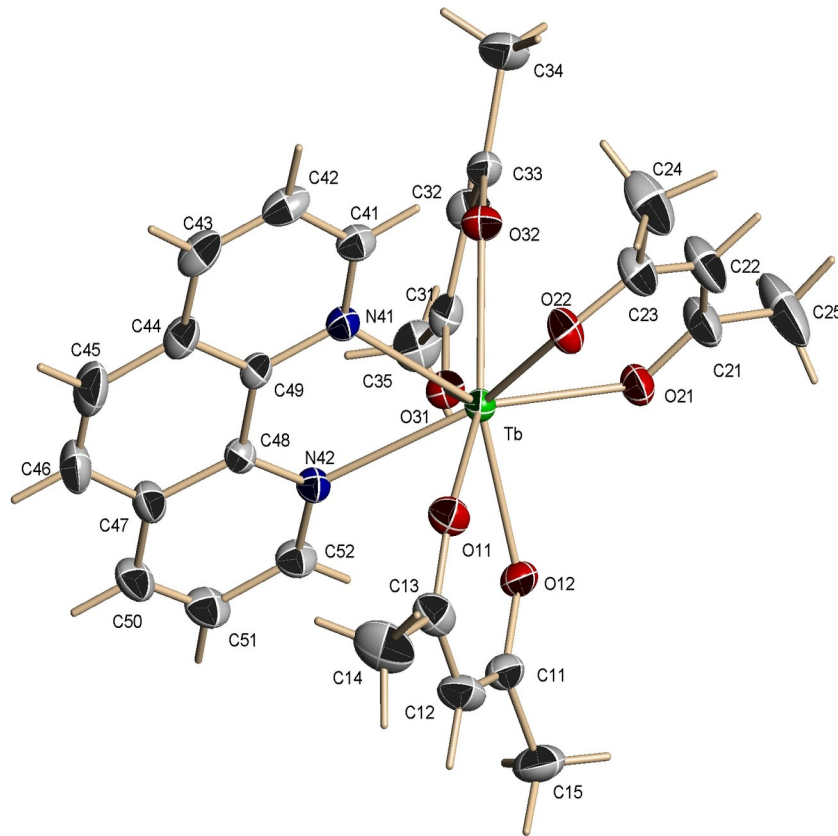


Рисунок 3.10 – Молекулярная структура Tb(acac)<sub>3</sub>phen

Кристаллическая структура состоит из отдельных островных комплексов Tb(acac)<sub>3</sub>phen (рисунок 3.10). Островные комплексы Tb(acac)<sub>3</sub>phen [319], размноженные элементами симметрии, плотно упакованы и образуют трёхмерную сетку, сшитую Ван-дер-Ваальсовыми связями. В соответствии с координационным числом 8 центрального атома, два атома кислорода от каждого из трёх ацетилацетонат-анионов и два атома азота от молекулы 1,10-фенантролина образуют искажённую квадратную антипризму вокруг центрального атома тербия (рисунок 3.10). Основные кристаллографические данные приведены в приложении (приложение 2). CIF файл, содержащий полную информацию, опубликован в Кэмбриджской кристаллографической базе данных под номером CCDC: 1482080 и доступен для скачивания по запросу: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

В параграфе 3.2 отмечены характерные особенности структуры кристаллов триболоминофора [Tb(phen)<sub>2</sub>(acac)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O [318]: слоистость

структуры, обусловленная наличием внутрисвязанных элементарных слоёв; в пространстве между этими элементарными слоями расположены так называемые зоны деструкции, в которые выходят зарядонесущие ацетилацетонат-анионы, координированные к лантанидному иону. Граница и ширина этих зон деструкции естественным образом определяются плоскостями, проходящими через центральные атомы Tb, на которых в результате механического воздействия происходит смещение и ионизация заряженного ацетилацетонат-аниона.

Для комплекса  $Tb(acac)_3phen$  [319] не наблюдается ярко выраженных структурных особенностей, связанных с наличием слоёв и несущих заряд структурных элементов в межслойном пространстве, которые, как правило, сопровождают ТБЛ. Действительно, если в вышеуказанной структуре  $[Tb(phen)_2(acac)(NO_3)_2]H_2O$  [318] наблюдается слоистая структура с размещением зарядонесущих структурных элементов (ацетилацетонатных и нитратных групп) в межслойном пространстве, то в случае  $Tb(acac)_3phen$  [319] попытка выделить слоистость структуры не дала никаких результатов. Здесь следует отметить, что структура  $Tb(acac)_3phen$  [319] не содержит разупорядоченных структурных фрагментов, на которые ссылаются авторы ряда работ, посвящённых интерпретации свойств ТБЛ [138, 142, 317].

В то же время тщательный анализ структуры  $Tb(acac)_3phen$  [319] с использованием приведённых выше критериев показывает, что в комплексе, аналогично упомянутому комплексу  $[Tb(phen)_2(acac)(NO_3)_2]H_2O$  [318], можно выделить бесконечные области пространства, параллельные плоскости (010), на уровнях  $b$  и  $b/2$  в элементарной ячейке [319]. Эти области содержат, как и в случае комплекса  $[Tb(phen)_2(acac)(NO_3)_2]H_2O$  [318], пары ионов ацетилацетоната из комплексов Tb соседних элементарных слоёв, связанных центрами симметрии  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  и  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  [319]. Такие пары ионов ацетилацетоната, размноженные трансляциями в вышеуказанной плоскости, образуют единственно возможную бесконечную зону, которую можно рассматривать как зону деструкции, ограниченную кристаллографически

строгими плоскостями, проходящими через атомы Tb [319]. Здесь ширина зоны деструкции в случае прохождения плоскости скола в кристалле по этой зоне деструкции равна 6,414 Å (рисунок 3.11). Таким образом, в случае комплекса Tb(acac)<sub>3</sub>phen [319] зарядонесущими лигандами, формирующими зону деструкции, являются ацетилацетонат-анионы.

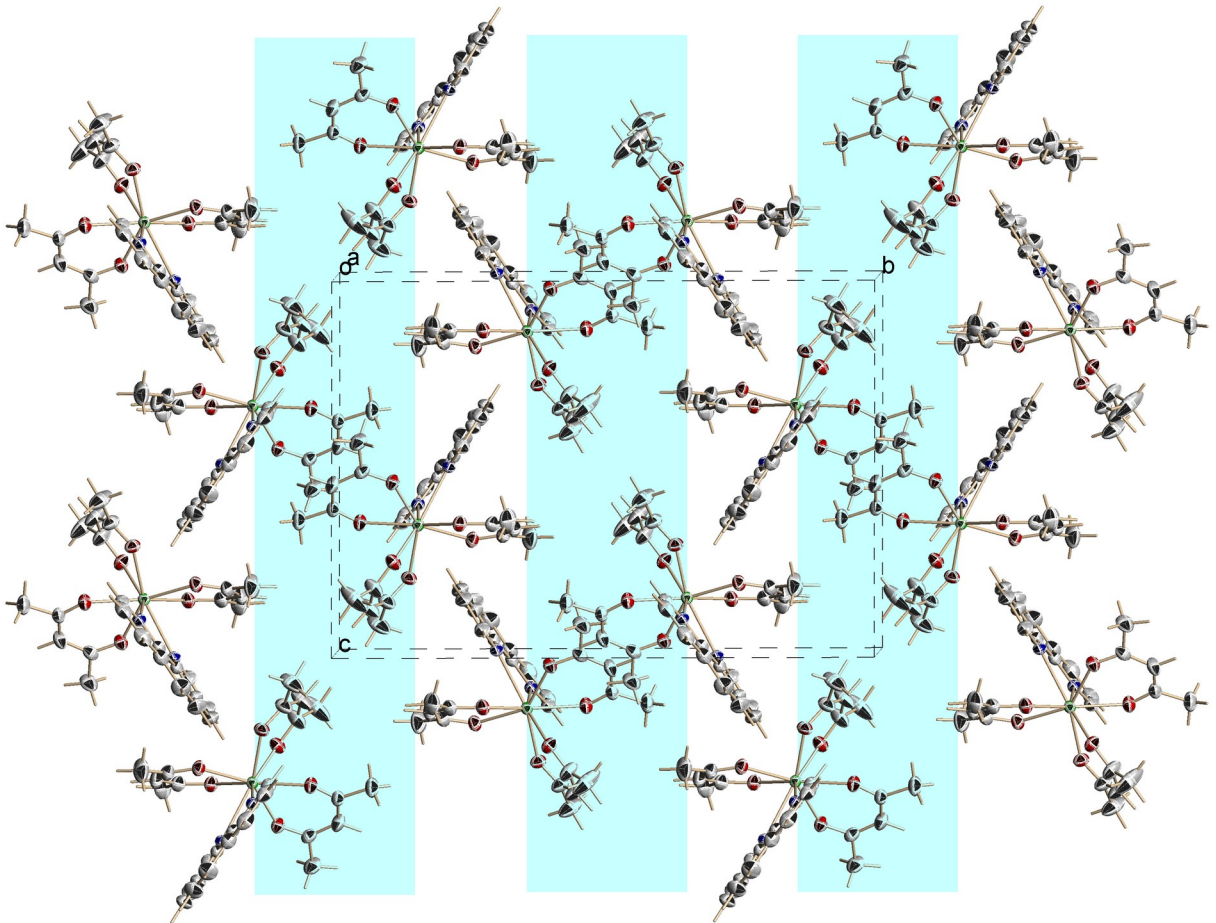


Рисунок 3.11 – Проекция структуры Tb(acac)<sub>3</sub>phen в направлении кристаллографической оси *a*. Голубым цветом выделены зоны деструкции

Появление нескомпенсированного заряда и электрического поля при механическом воздействии производит электроны, возбуждающие энергетические уровни лиганда. Затем в результате внутримолекулярного переноса энергии от возбуждённых уровней лигандов на резонансный <sup>5</sup>D<sub>4</sub> уровень Tb(III) возбуждается ТБЛ. Кристаллы Tb(acac)<sub>3</sub>phen представляют пример лантанидного комплекса, который, несмотря на

центросимметричность кристаллов, обладает яркой ТБЛ. Можно отметить характерные особенности структуры кристаллов данного триболоминофора: слоистость структуры, обусловленную наличием внутрисвязанных элементарных слоёв; в пространстве между этими элементарными слоями расположены области пространства, зоны деструкции, в которые выходят зарядонесущие ацетилацетонат-анионы, координированные к иону тербия.

### 3.4 Кристаллическая структура и триболоминесценция нецентросимметричного комплекса $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$

Как указано в литературном обзоре, тетра-дибензоилметанато-европиат(III) триэтиламмония благодаря высокой интенсивности ТБЛ является на сегодняшний день одним из наиболее перспективных для практического использования механосенсором, которому посвящено значительное количество публикаций [4, 5].

На рисунке 3.12 представлены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции кристаллов комплекса  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ .

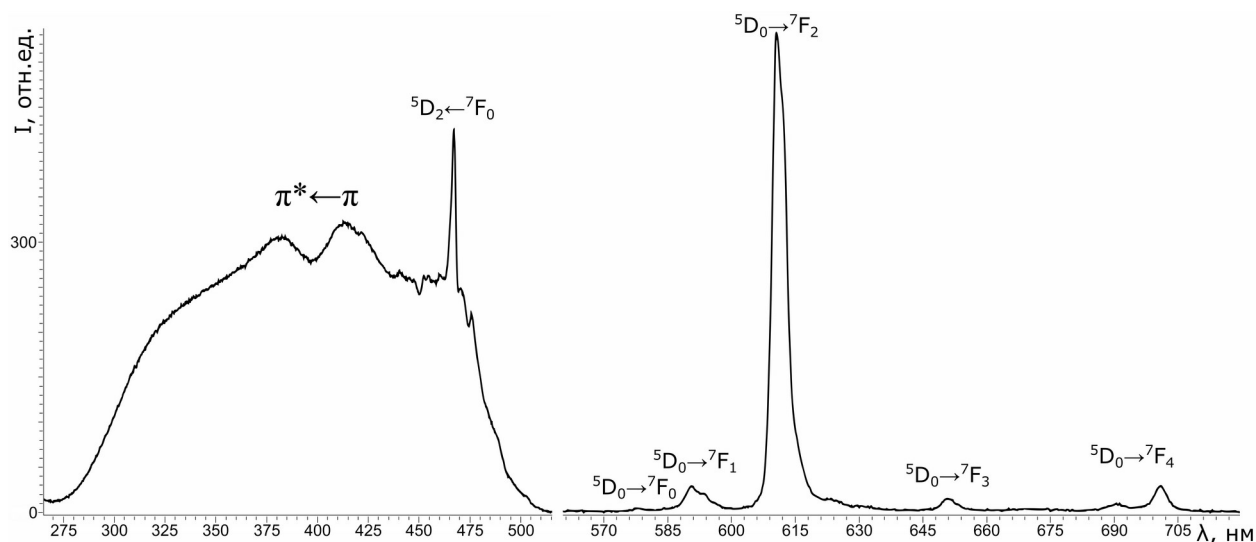


Рисунок 3.12 – Спектры возбуждения люминесценции (слева) ( $\lambda_{\text{люм}} = 612 \text{ нм}$ ) и люминесценции (справа) ( $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$ ) кристаллического комплекса  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  при 300 К

Спектр возбуждения представлен широкой диффузной полосой,

соответствующей  $\pi^* \leftarrow \pi$  переходу координированного дибензоилметанат-аниона, и узкими дискретными полосами, соответствующим  $f-f$  переходам Eu(III). Штарковская структура спектров люминесценции комплекса соответствует переходам  ${}^5D_0 - {}^7F_j$  ( $j = 0-4$ ). Максимальная интенсивность люминесценции характерна для головной линии 612 нм, соответствующей электродипольному переходу  ${}^5D_0 - {}^7F_2$ . На рисунке 3.13 представлены спектры люминесценции и триболоминесценции комплекса  $[Eu(dbm)_4]HNEt_3$  в области электродипольного перехода  ${}^5D_0 - {}^7F_2$ , в которой сосредоточена основная энергия излучения. Как видно из рисунка 3.13, спектры ТБЛ и ФЛ практически идентичны, что свидетельствует о том, что в процессе разрушения кристалла симметрия кристаллического поля комплекса не изменяется. Встаёт естественный вопрос, какие факторы способствуют исключительно высокой интенсивности ТБЛ комплекса  $[Eu(dbm)_4]HNEt_3$ ?

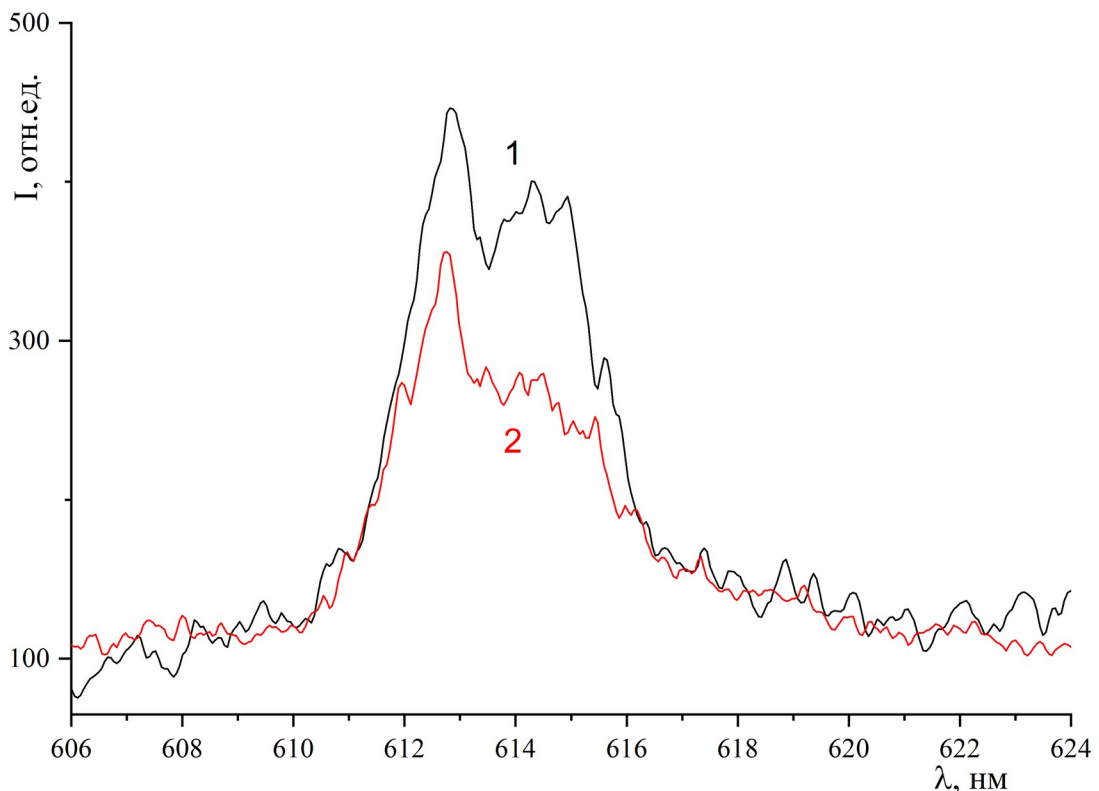


Рисунок 3.13 – Спектры люминесценции (2) и триболоминесценции (1) комплекса  $[Eu(dbm)_4]HNEt_3$

Для выявления структурных особенностей, способствующих



формированию ТБЛ свойств в  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ , по аналогии с анализом, проведённым в параграфах 3.2 и 3.3, в структуре комплекса  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  выявлены зоны деструкции, соответствующие вышеназванным критериям и, следовательно, способствующие формированию ТБЛ. На рисунке 3.14 голубым цветом выделена зона деструкции 1, параллельная плоскости (001), в которой в соответствии с вышеназванными критериями при раскалывании кристалла может формироваться нескомпенсированный заряд. Ширина зоны деструкции 12,771 Å.

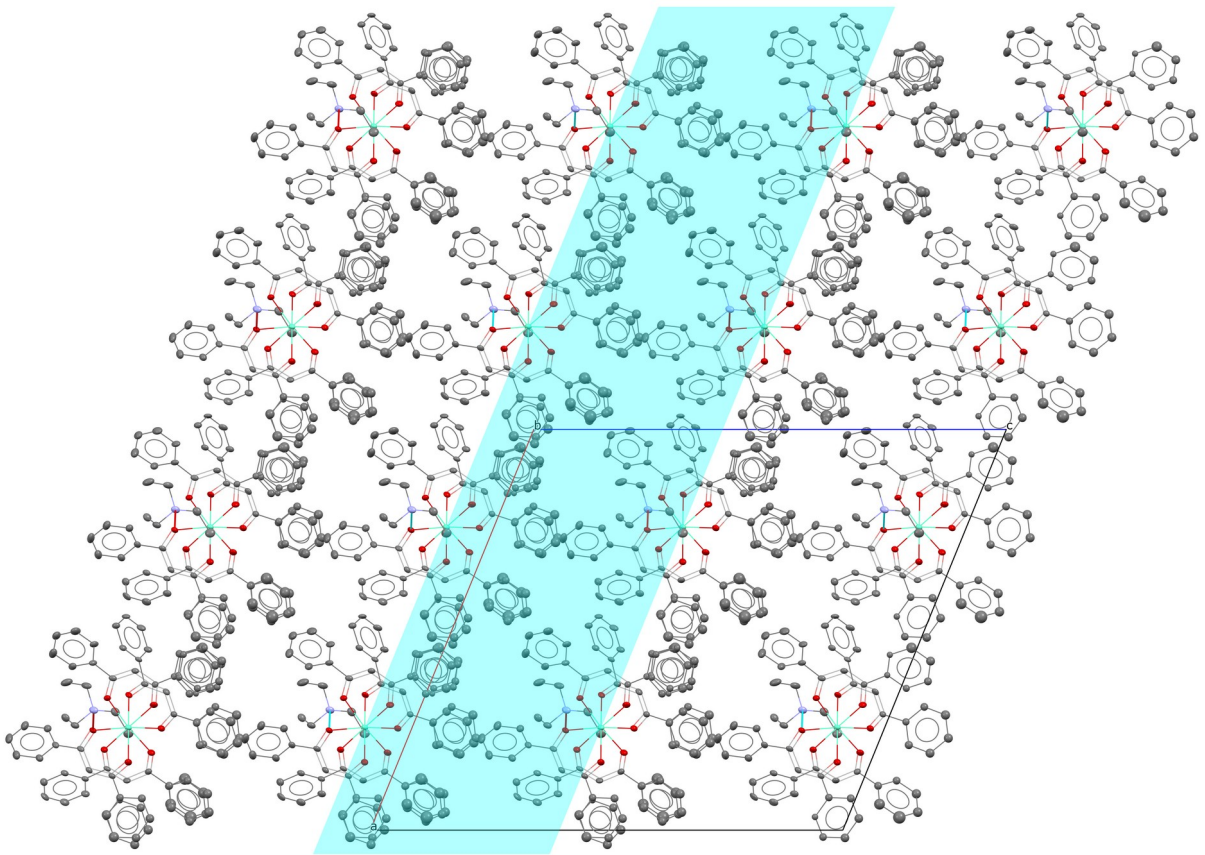


Рисунок 3.14 – Зона деструкции 1  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ , параллельная плоскости (001)

Действительно, в зоне деструкции 1 присутствуют зарядонесущие фрагменты комплекса – дибензоилметанат-анионы и триэтиламмоний-катионы. Следует отметить, что каждый из дибензоилметанат-анионов в каждом из двух элементарных слоёв, составленных из тетрааксидибеноилметанат европиат комплексных анионов и триэтиламмоний-

контракатионов, эффективно входит в зону деструкции одним из своих фенильных колец. Анализ структуры кристалла  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  однозначно указывает на особенную ослабленность зоны деструкции 1, в которой находятся все статистически разупорядоченные фенильные кольца. Эта разупорядоченность фенильных колец в зоне деструкции 1, безусловно, является дополнительным фактором, способствующим расколу кристалла именно по этому направлению.

В зоне деструкции 1 присутствуют и триэтиламмоний-катионы. Однако в отличие от дибензоилметанат-анионов, глубоко входящих в зону деструкции, катионы находятся практически на границе зоны и эффективно экранированы фенильными кольцами лигандов. Соответственно, при расколе кристалла в зоне деструкции 1, в отличие от dbm-анионов, эти катионы, по-видимому, не участвуют в генерации нескомпенсированного заряда.

Встаёт закономерный вопрос, является ли зона 1 единственной зоной деструкции, способствующей формированию ТБЛ свойств? Детальный анализ структуры комплекса  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  выявил дополнительно области кристалла (зоны деструкции 2–4), в которых в принципе при механическом воздействии возможно появление нескомпенсированного заряда.

На рисунке 3.15 розовым цветом выделена зона деструкции 2, параллельная плоскости (100). Ширина зоны деструкции 11,706 Å. В данном случае в роли зарядонесущих фрагментов также выступают дибензоилметанат-анионы и триэтиламмоний-катионы. По сравнению с зоной 1 катионы находятся ближе к границе зоны деструкции и, следовательно, их участие в зарядообразовании маловероятно. Следует отметить, что зона деструкции 2 по сравнению с зоной 1, по-видимому, не является приоритетной для формирования ТБЛ свойств. Действительно, в зоне 2 отсутствует сплошная область пространства, заполненная статистически разупорядоченными фенильными кольцами дибензоилметанат-анионов, что затрудняет раскалывание кристалла именно по этой зоне и образование нескомпенсированного заряда.

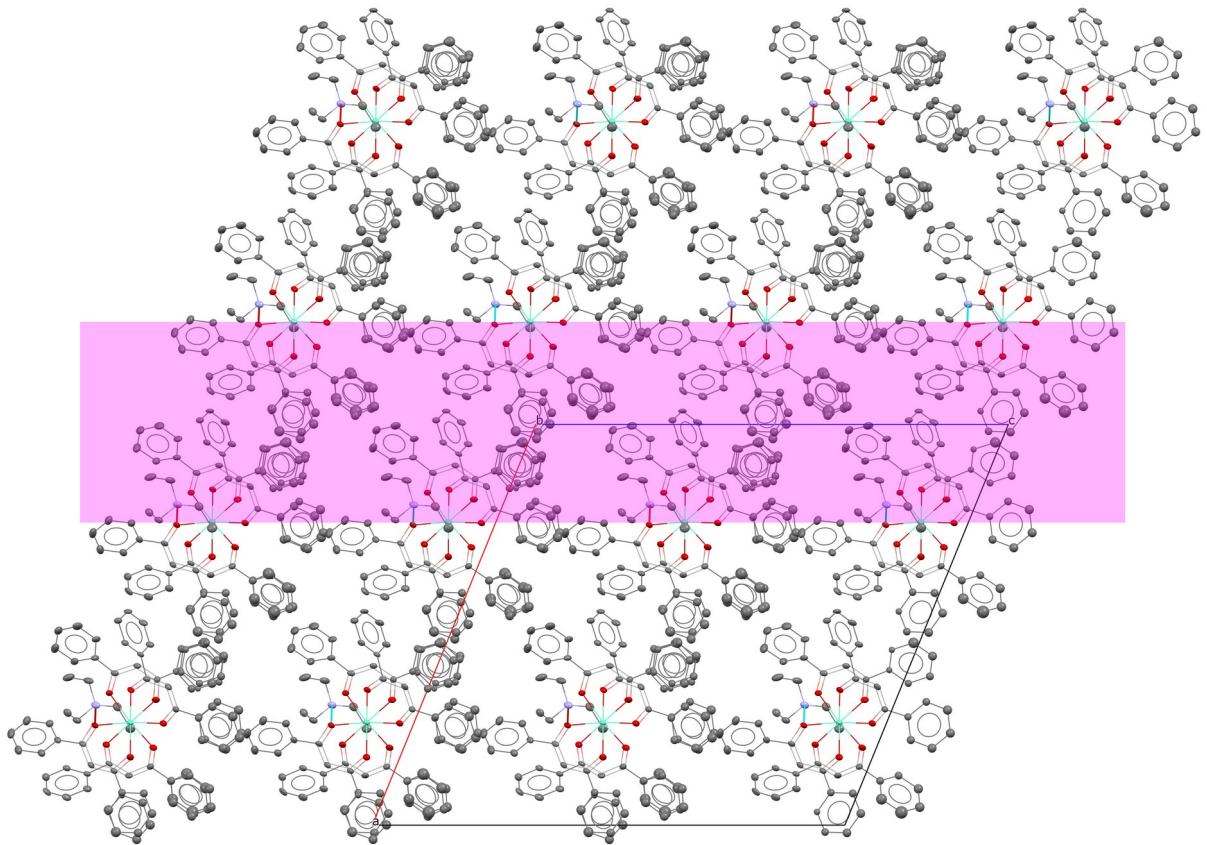


Рисунок 3.15 – Зона деструкции 2  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ , параллельная плоскости (100)

На рисунке 3.16 жёлтым цветом выделена зона деструкции 3, параллельная плоскости (102). Ширина зоны деструкции 7,356 Å. В данном случае в роли зарядонесущих фрагментов также выступают дибензоилметанат-анионы и триэтиламмоний-катионы. По сравнению с зоной 1 зона 3 намного уже, и катионы располагаются практически по центру зоны деструкции. Следует отметить, что зона деструкции 3 по сравнению с зоной 1, по-видимому, не является приоритетной для формирования ТБЛ свойств. Действительно, узость зоны 3, а также отсутствие сплошной области пространства, заполненной статистически разупорядоченными фенильными кольцами дибензоилметанат-анионов, затрудняет раскалывание кристалла именно по этой зоне и формирование нескомпенсированного заряда.

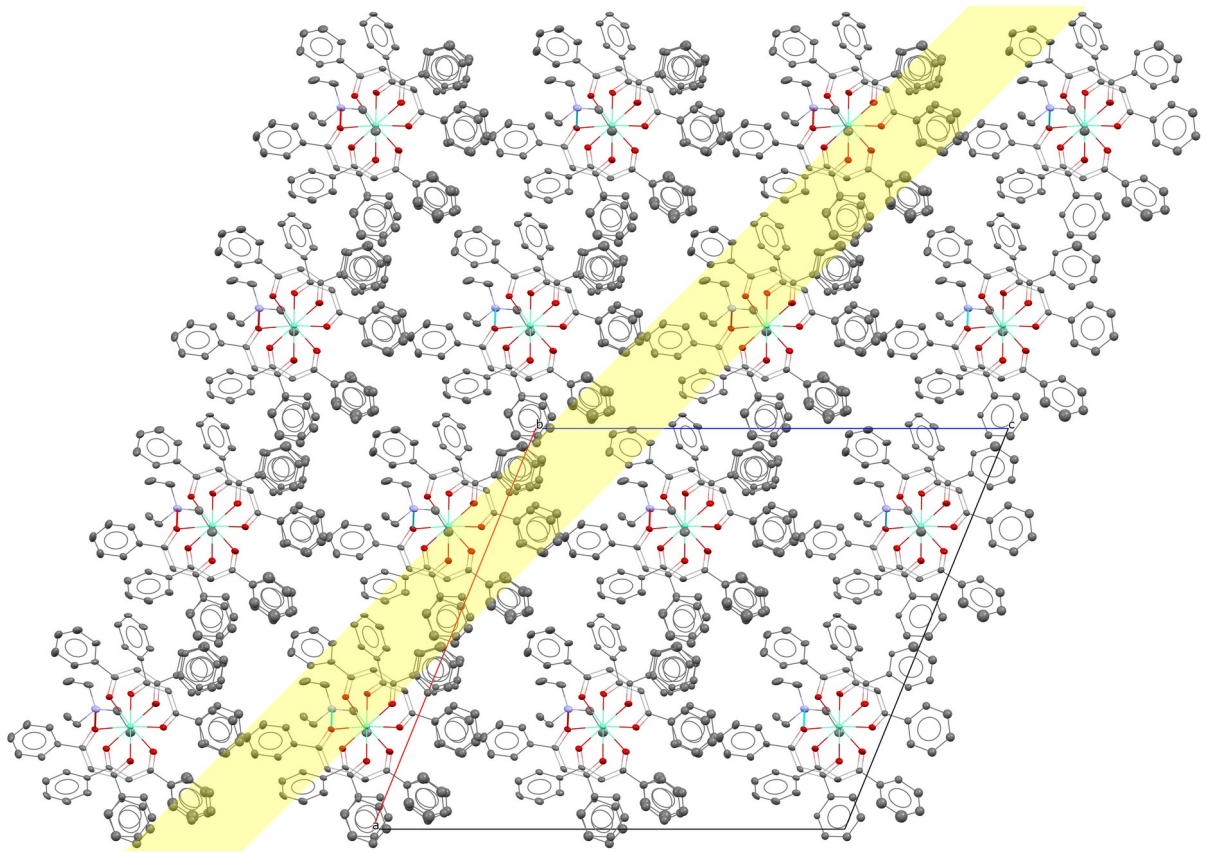


Рисунок 3.16 – Зона деструкции 3  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ , параллельная плоскости (102)

На рисунке 3.17 зелёным цветом выделена зона деструкции 4, параллельная плоскости  $(10\bar{1})$ . Ширина зоны деструкции 10,925 Å. В данном случае в роли зарядонесущих фрагментов также выступают дибензоилметанат-анионы и триэтиламмоний-катионы. По сравнению с зоной 1 в зоне 4 катионы находятся близко к границе зоны деструкции и их участие в зарядообразовании также маловероятно. Следует отметить, что зона деструкции 4 по сравнению с зоной 1, по-видимому, не является приоритетной для формирования ТБЛ свойств. Действительно, в зоне 4 отсутствует сплошная область пространства, заполненная статистически разупорядоченными фенильными кольцами дибензоилметанат-анионов, что затрудняет раскалывание кристалла именно по этой зоне и формирование нескомпенсированного заряда.

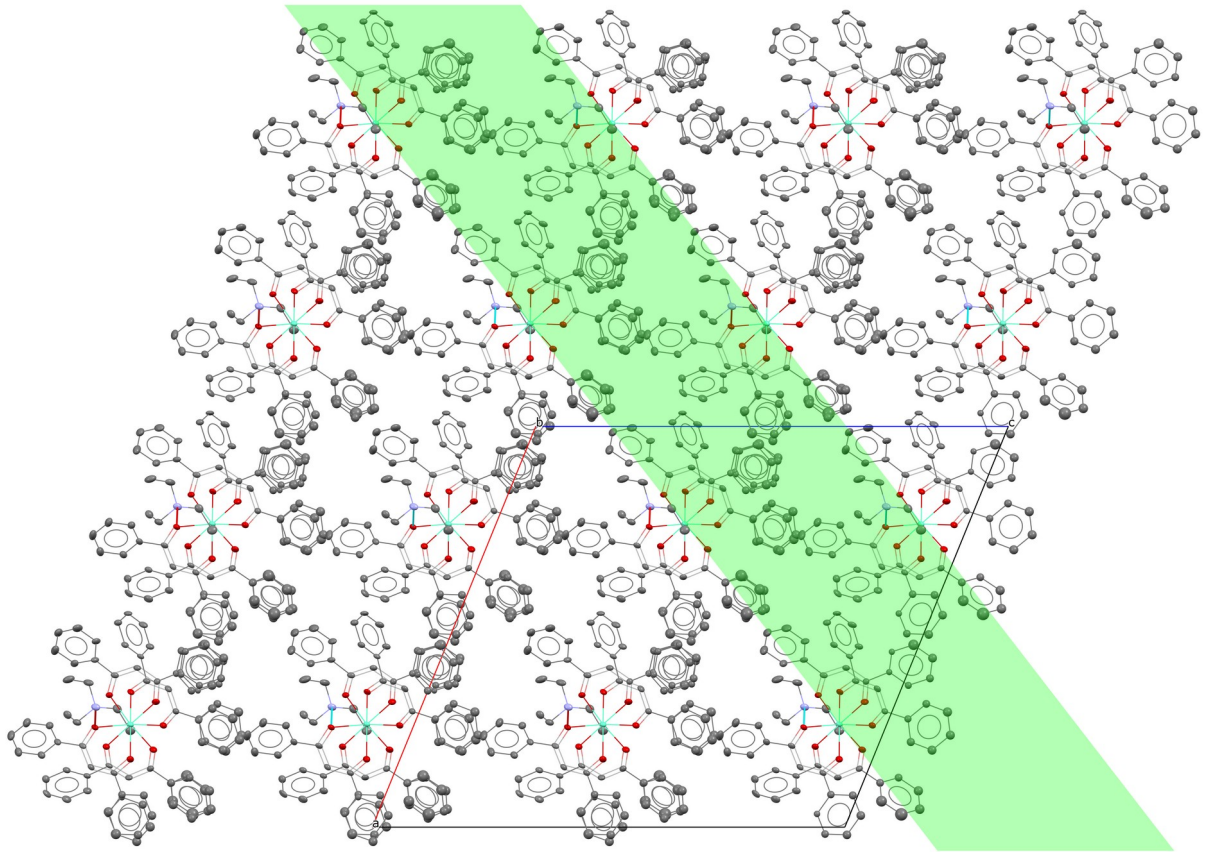


Рисунок 3.17 – Зона деструкции 4  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ , параллельная плоскости  $(10\bar{1})$

Таким образом, детальный анализ структуры  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  выявил наличие четырёх зон деструкции, которые в принципе способны способствовать формированию ТБЛ свойств (рисунок 3.18). Несмотря на то, что приоритетной зоной деструкции является зона 1, наличие нескольких зон деструкции по нескольким направлениям может объяснить тот факт, что на сегодняшний день триболоминофор  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  является, судя по литературным данным [4, 5, 14, 130, 134], наиболее перспективным механосенсором для практического использования в ряду лантанидсодержащих комплексов.

Следует подчеркнуть, что в отличие от вышеописанных нами триболоминофоров (параграфы 3.1–3.3) кристаллы триболоминофора  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$  являются нецентросимметричными и таким образом удовлетворяет пьезоэлектрической модели формирования ТБЛ.

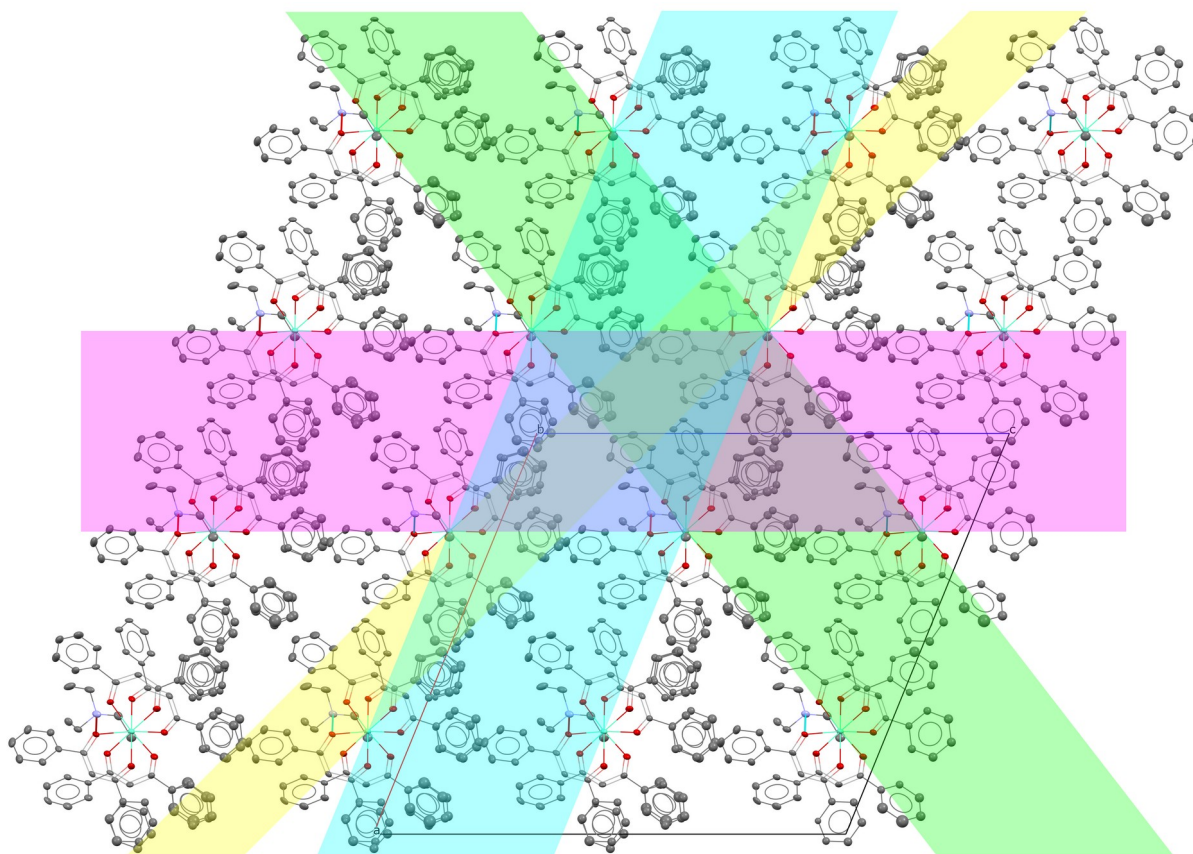


Рисунок 3.18 – Зоны деструкции 1–4 в кристалле комплекса  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$

С другой стороны, слоистость структуры, явно выделенные зоны деструкции 1–4 (рисунок 3.18) и присутствие в них зарядонесущих фрагментов полностью соответствуют критериям формирования ТБЛ в centrosymmetric кристаллах.

### 3.5 Кристаллические структуры трёх комплексов Tb(III). Триболоминесценция centrosymmetric комплекса $[\text{Tb}(\text{acac})\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{phen})_2]\text{Cl}[\text{Tb}(\text{acac})(\text{OH}_2)_4(\text{phen})] \cdot 2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$

В связи с разработкой структурной модели триболоминесценции centrosymmetric кристаллов, интересен пример кристаллов мусковита (слюды), обладающих ТБЛ и уникальной спайностью [118, 120]. Исходя из структуры мусковита, составленной из бесконечных алюмосиликатных слоёв, объединённых между собой прослойками из ионов калия [119], естественно предположить формирование нескомпенсированного заряда на поверхностях

раскола кристалла. Слюда не является пьезоэлектриком, поскольку её кристаллы имеют центр симметрии [119], однако кристаллы слюды светятся при раскалывании в темноте [118]. По данным [118, 120] разделение алюмосиликатных пакетов в вакууме вызывает свечение вследствие того, что листочки слюды в процессе раскалывания приобретают заряд и между заряженными поверхностями происходит электрический разряд в газе [118].

Наглядный пример centrosимметричных кристаллов слюды, обладающих уникальной спайностью, позволяет предположить существование в структуре кристаллов, обладающих ТБЛ, особых областей пространства (слоёв или зон деструкции) [99], которые благодаря наличию слабых межмолекулярных взаимодействий способны при механическом воздействии приводить к образованию противоположно заряженных плоскостей [5, 138, 166, 215, 320]. В параграфах 3.2–3.4 нами предложены структурная модель и возможный механизм формирования триболоминесцентных свойств в лантанидных комплексах, выявлена ключевая роль плоскостей спайности, введено понятие зоны и ширины зоны деструкции в кристалле при механическом воздействии [168, 300, 315, 318, 319, 321–324]. В обзоре [5] предложенная структурная модель формирования ТБЛ получила положительную оценку, а авторы работы [325] использовали данную модель для интерпретации ТБЛ комплекса Tb(III).

В настоящем разделе представлены результаты сравнительного исследования особенностей строения кристаллов трёх соединений [326]: гексааквадихлоридотербий(III) хлорида  $[\text{TbCl}_2(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}$  (VII), аквапентан-2,4-дионато- $\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^4$ -бис(1,10-фенантролин- $\kappa^2\text{N}^1, \text{N}^{10}$ )хлоридотербий(III)(+) хлорид тетрааквапентан-2,4-дионато- $\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^4(1,10\text{-фенантролин-}\kappa^2\text{N}^1, \text{N}^{10})$ тербий(III) (2+) дихлорид дигидрат–этанольята  $[\text{Tb}(\text{acac-}\kappa^2\text{O})\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{phen-}\kappa^2\text{N})_2]\text{Cl}[\text{Tb}(\text{acac-}\kappa^2\text{O})(\text{OH}_2)_4(\text{phen-}\kappa^2\text{N})]2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot \text{EtOH}$  (VIII) и триаквабис(1,10-фенантролин- $\kappa^2\text{N}^1, \text{N}^{10}$ )хлоридотербий(III)(2+) дихлорид гидрата  $[\text{TbCl}(\text{OH}_2)_3(\text{phen-}\kappa^2\text{N})_2]2\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$  (IX). Соединения (VII) [106] и (VIII) обладают ТБЛ, а в третьем (IX) [327, 328] свойство ТБЛ отсутствует.

Основные кристаллографические параметры исследуемых образцов, характеристики рентгеновского дифракционного эксперимента и детали уточнения моделей кристаллических структур, как и основные межатомные расстояния приведены в приложениях 3–5, для (VII)–(IX) соответственно.

Структурные данные по исследованным структурам были депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номерами CCDC: 1967218, CCDC: 1988731 и CCDC: 1988478 для (VII), (VIII) и (IX) соответственно (их можно получить по запросу на [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk) или по интернет-ссылке: [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

Структуры соединений (VII) [138] и (IX) [328] были определены ранее. В связи с детальным выявлением взаимосвязи структурных особенностей формирования ТБЛ структуры (VII) и (IX) определены нами повторно.

### [TbCl<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl

Молекулярная структура кристаллов (VII) показана на рисунке 3.19.

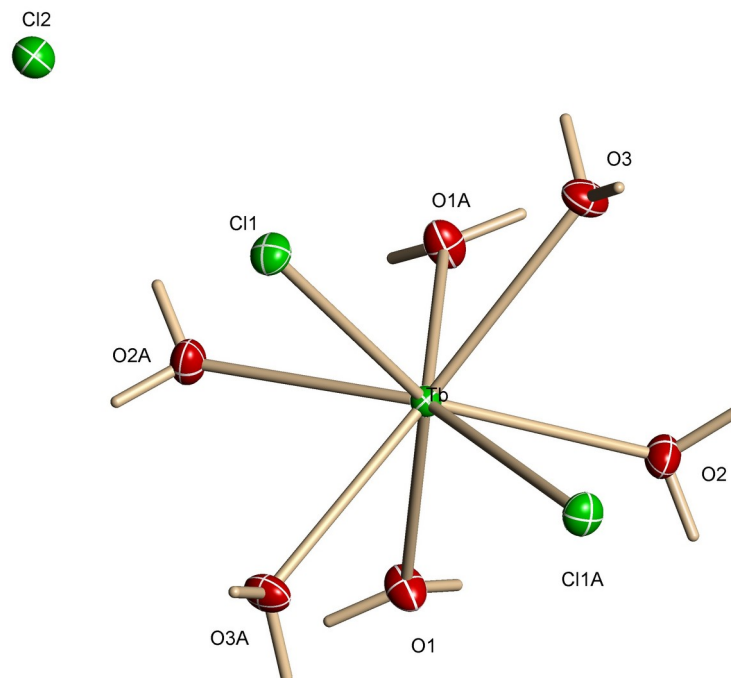


Рисунок 3.19 – Молекулярная структура (VII)

Кристаллы (VII) построены из обособленных комплексных катионов



$[\text{TbCl}_2(\text{OH}_2)_6]^+$ . В рамках координационного числа 8 шесть атомов кислорода молекул воды и два атома хлора образуют вокруг атома тербия несколько искажённую квадратную антипризму. Центральный атом комплекса тербий расположен на двойной поворотной оси, подчиняя тем самым этой симметрии весь комплекс (рисунок 3.20).

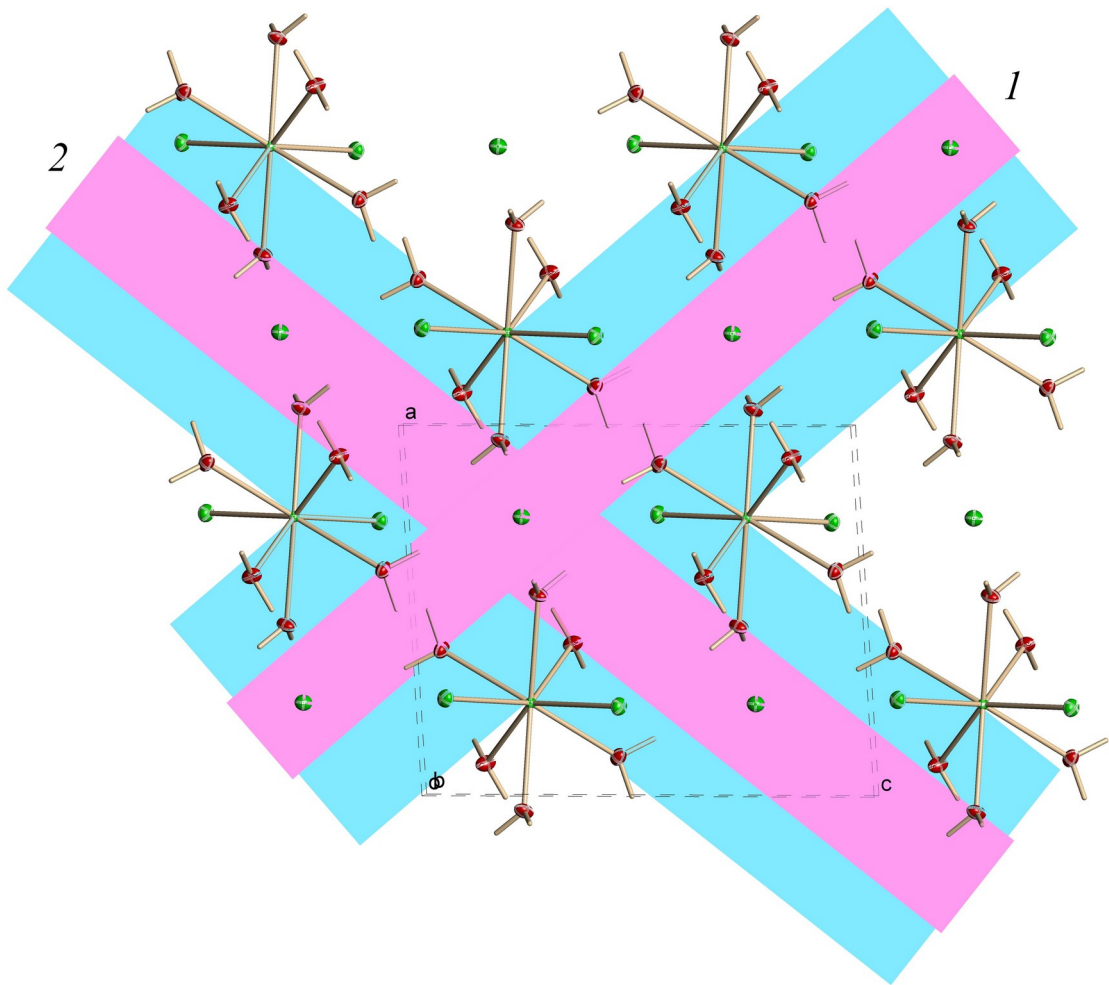


Рисунок 3.20 – Проекция структуры (VII) в направлении кристаллографической оси  $b$ . Синими широкими полосами выделены пространства зон деструкции 1 и 2. Зоны зарядообразования отмечены узкими розовыми полосами

Размноженные плоскостью скользящего отражения  $n$  и трансляциями в направлениях кристаллографических осей  $a$  и  $c$  комплексные катионы  $[\text{TbCl}_2(\text{OH}_2)_6]^+$  соединения (VII) 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-Ваальсовских взаимодействий упаковываются в трёхмерный каркас (рисунок 3.20).

Здесь следует отметить, что слоистое описание структуры весьма условно, так как эта структура островного типа, однако это целесообразно в рамках предлагаемой структурной модели формирования ТБЛ [318, 319]. Таким образом, соединение (VII) по расположению комплексных катионов  $[TbCl_2(OH_2)_6]^+$  можно условно отнести к слоистым в классе островных структур. Такой отдельный слой комплексных катионов  $[TbCl_2(OH_2)_6]^+$  можно рассматривать как элементарный слой.

По аналогии со слюдой (в работе [120] достаточно убедительно показано, что граница зоны деструкции в слюде определена поверхностью жёсткого элементарного слоя) комплекс (VII) имеет элементарные слои из комплексных катионов  $[TbCl_2(OH_2)_6]^+$ , между которыми располагаются внешнесферные  $Cl^-$ . Таким образом, при механическом воздействии (при сдвиговой деформации кристаллов (VII) по направлению  $[101]$ ) и при раскалывании по плоскостям, параллельным  $(10\bar{1})$ , по областям пространства между элементарными слоями заряженные частицы в этих областях пространства будут работать на генерацию ТБЛ (рисунок 3.20). Такая область пространства названа зоной деструкции, заряженные частицы в зоне деструкции – зарядоносители зоны деструкции [318, 319]. Строго посередине между такими элементарными слоями на двойных поворотных осях размещены хлорид-анионы  $Cl(2)$ .

Для кристаллической структуры комплекса (VII) возможные плоскости скола могут быть проведены через внешнесферные  $Cl^-$  (зарядоносители зон деструкции) между слоями из комплексных катионов  $[TbCl_2(OH_2)_6]^+$ . Действительно, размноженные плоскостью скользящего отражения  $n$  и трансляциями в направлениях кристаллографических осей  $a$  и  $c$  комплексные катионы выстраиваются в кристаллографически строгий слой. Соответственно, в данном случае границы такого элементарного слоя столь же кристаллографически строгие (рисунок 3.20). Аналогично для зоны 2.

В каждом элементарном слое, параллельном плоскости  $(10\bar{1})$ , центральные атомы Tb лежат в единой плоскости, делящей элементарный слой пополам. Отрезок на перпендикуляре между такими плоскостями соседних элементарных слоёв является расстоянием между плоскостями из атомов Tb соседних элементарных слоёв. На рисунке 3.20 голубыми широкими полосами отмечено пространство между этими соседними плоскостями. Это пространство представляет собой область, включающую в себя половину каждого из соседних элементарных слоёв и межслойное пространство.

В комплексе (VII), аналогично [318, 319], границы зон деструкции можно определить поверхностями, проходящими через центральные атомы Tb в элементарных слоях.

В параграфах 3.2, 3.3 и работах [318, 319] указано, что зарядонесущими фрагментами являлись координированные к центральному атому объёмные лиганды  $асас^-$  и  $NO_3^-$ , глубоко входящие в зону деструкции. Соответственно, зона деструкции ограничивалась плоскостями в соседних элементарных слоях, проведённых через центральные лантанидные ионы элементарного слоя [318, 319]. К примеру, для  $Tb(асас)_3phen$  [319] характерен островной мотив организации структуры, и в этой структуре можно выделить слои. Для  $Tb(асас)_3phen$  [319] элементарными слоями являются слои нейтральных комплексов в плоскостях, параллельных  $(010)$ . Зоны деструкции ограничиваются плоскостями в соседних элементарных слоях, проведённых через центральные ионы Tb элементарного слоя.

Однако в случае комплекса (VII) зарядонесущими фрагментами являются как внутрисферные, так и внешнесферные  $Cl^-$ , расположенные в относительно свободном пространстве между соседними элементарными слоями. В данном случае зарядообразование при сдвиговой деформации может происходить за счёт узкой «прослойки» внешнесферных  $Cl^-$ , а не за счёт внутрисферных лигандов (как в зоне деструкции 1, так и в зоне 2).

Соответственно, из-за «рыхлости» пространства между элементарными

слоями зоной деструкции в данном случае могло бы являться только пространство между границами соседних элементарных слоёв. Такие возможные зоны зарядообразования 1 и 2 отмечены на рисунке 3.20 узкими розовыми полосами. Можно было бы принять такие узкие зоны зарядообразования за зоны деструкции, разрушение по которым является необходимым и достаточным.

Однако по данным работ [107–109] при исследовании ТБЛ неорганических солей лантанидов в спектре ТБЛ уверенно регистрируется ОН-радикал, образованный разрушением координированных молекул воды. До тех пор, пока нет более чётких данных для (VII), имеющего гораздо более слабую ТБЛ по сравнению с Tb(III) сульфатом [107–109] и, следовательно, имеющего более слабую интенсивность сигнала ОН-радикала, мы будем предполагать, что способность этих соединений генерировать ОН-радикал аналогична. Учитывая данные работ [107–109], за зону деструкции в (VII) мы принимаем область пространства, показанную на рисунке 3.20 голубыми широкими полосами, и границы её проходят через центральные атомы Tb соседних элементарных слоёв.

Расстояние между плоскостями из атомов Tb соседних элементарных слоёв и соответственно ширины зон деструкции 1 и 2 равны 5,898 и 6,286 Å (на рисунке 3.20 отмечено голубыми широкими полосами). В исследовательских целях мы приводим также расстояния между границами соседних элементарных слоёв для зон деструкции 1 и 2, равные 2,076 и 2,109 Å (на рисунке 3.20 отмечено узкими розовыми полосами).

Таким образом, при механическом воздействии растрескивание кристаллов может происходить по различным направлениям, в том числе и по плоскостям, проходящим между слоями из обособленных комплексных катионов  $[\text{TbCl}_2(\text{OH}_2)_6]^+$ , параллельных плоскостям  $(10\bar{1})$  и  $(101)$  (широкие голубые полосы на рисунке 3.20). При растрескивании кристаллов по зонам деструкции возникновение нескомпенсированного заряда на поверхности скола вследствие неравномерного распределения зарядонесущих

внешнесферных  $Cl^-$  приводит к возникновению ТБЛ.

В параграфах 3.2–3.4 нами были введены понятия «зоны деструкции» и «ширины зоны деструкции» в кристалле триболоминофора при раскалывании этого кристалла [318, 319]. Границы таких зон естественно определялись поверхностями, проходящими через центральные атомы молекулярных комплексов, теряющих при деструкции кристалла зарядонесущие молекулы. В отличие от комплексов, описанных в параграфах 3.2, 3.3, где зарядоносителями являлись координированные лиганды [318, 319], для (VII) зарядообразование на поверхностях сколов кристаллов в процессе деструкции кристалла предполагается за счёт случайного и неравномерного остаточного распределения зарядонесущих внешнесферных и внутрисферных  $Cl^-$  на каждой из противоположащих ювенильных поверхностей соседних элементарных слоёв.

### **[Tb(acac)Cl(OH<sub>2</sub>)(phen)<sub>2</sub>]Cl[Tb(acac)(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(phen)] 2Cl·2H<sub>2</sub>O·EtOH**

Молекулярная структура двудерной комплексной соли кристаллов соединения (VIII), обладающего ТБЛ, представлена на рисунке 3.21. Кристаллы (VIII) построены из двух обособленных и кристаллографически независимых комплексных катионов:  $[Tb(acac-\kappa^2O)Cl(OH_2)(phen-\kappa^2N)_2]^+$  – (комплексный катион Tb(1)) и  $[Tb(acac-\kappa^2O)(OH_2)_4(phen-\kappa^2N)]^{2+}$  – (комплексный катион Tb(2)), трёх внешнесферных  $Cl^-$  (которые являются «ионным клеем» для комплексных катионов), двух внешнесферных молекул H<sub>2</sub>O и внешнесферной молекулы EtOH. Координационные сферы обоих кристаллографически независимых центральных атомов представлены несколько искажёнными квадратными антипризмами. Tb(1) и Tb(2) комплексные катионы на уровнях  $c$  и  $c/2$ , размноженные центрами симметрии и трансляциями вдоль  $a$  и  $b$  кристаллографических параметров, образуют слои только из одноимённых типов комплексов (отдельный слой из Tb(1) комплексных катионов и отдельный слой из Tb(2) комплексных катионов), параллельных плоскости (001). Чередование таких слоёв в направлении кристаллографической оси  $c$  даёт

трёхмерное построение структуры кристаллов (VIII). Закрепляет трёхмерное построение густая сетка водородных связей типа O–H···O и O–H···Cl, в которых принимают участие как координированные к атомам Tb молекулы воды, так и некоординированные молекулы воды, EtOH и внешнесферные Cl<sup>-</sup>.

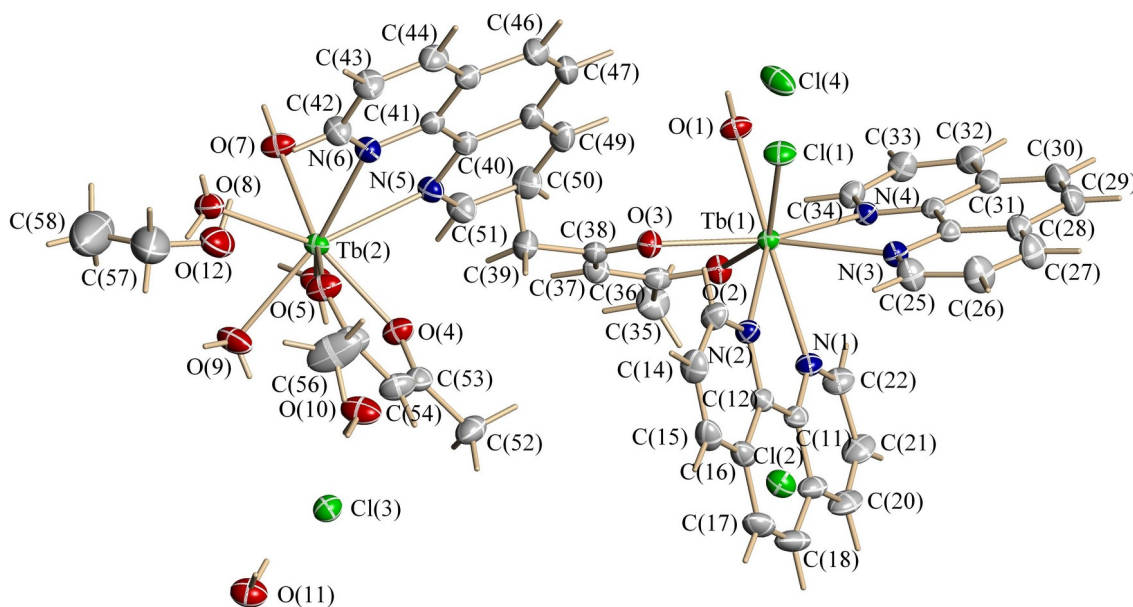


Рисунок 3.21 – Молекулярная структура (VIII)

Таким образом, структура соединения (VIII) имеет хорошо выраженный слоистый характер. Внутри слоя из Tb(1) комплексных катионов имеются две противоположащие в комплексном катионе кристаллографически независимые молекулы Phen1 (N(1)N(2)) и Phen2 (N(3)N(4)) (рисунок 3.21). Эти молекулы phen действием центров симметрии (0, 0, 0) и (1/2, 1/2, 0) и посредством  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействий в направлении [110] выстраивают такие комплексные катионы в бесконечные цепочки. Параметры  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействия в цепочке выражены независимыми расстояниями между центроидами в областях перекрытия ароматических систем phen. Расстояние между центроидами гомоатомных колец молекул Phen1 (N(1)N(2)) равно 3,525 Å (рисунок 3.22). Расстояние между центроидами попарно сопряжённых центром симметрии типа (1/2, 1/2, 0) пар ароматических ядер, двух ароматических систем молекул Phen2 (N(3)N(4)) равно 3,752 Å.

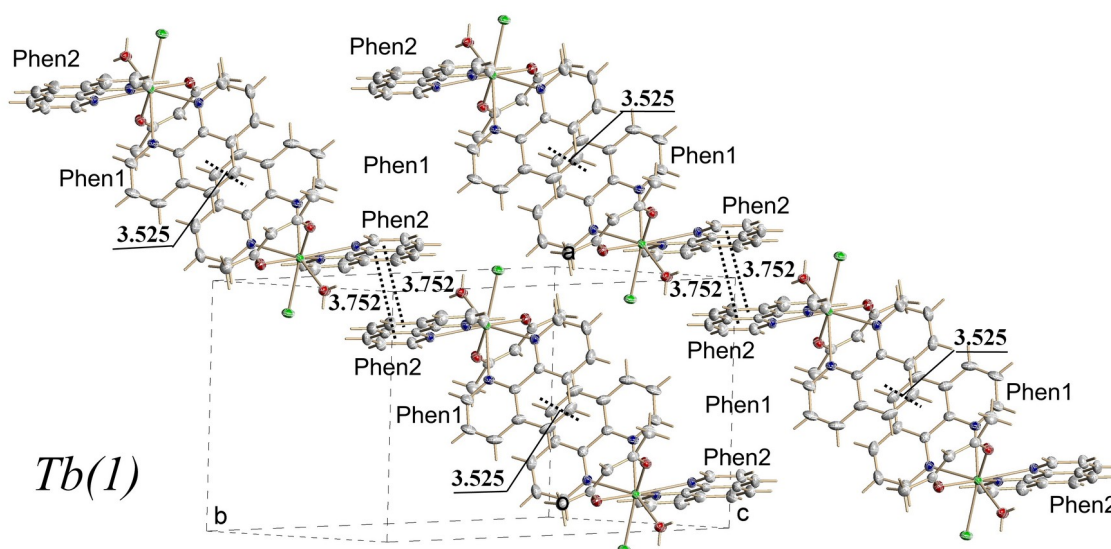


Рисунок 3.22 – Элементарный слой Tb(1) комплексных катионов в (VIII). Показаны  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействия в  $\pi$ - $\pi$ -аддукте для молекул Phen1 (N(1)N(2)) и Phen2 (N(3)N(4))

При этом расстояния между плоскостями ароматических систем phen в зоне стекинг-сопряжения соответственно равны 3,481 Å для пары Phen1-Phen1 (N(1)N(2)-N(1)N(2)) и 3,549 Å для пары Phen2-Phen2 (N(3)N(4)-N(3)N(4)).

Соседние цепочки посредством Ван-дер-Ваальсовских взаимодействий в плоскости (001) выстраивают бесконечный элементарный слой Tb(1) комплексных катионов. Такой слой выделен широкой жёлтой полосой на рисунке 3.23 и обозначен Tb(1).

В слое из Tb(2) комплексных катионов обособленные соседние комплексные катионы попарно своими единственными независимыми молекулами Phen3 (N(5)N(6)) образуют связанные  $\pi$ - $\pi$ -стекингом centrosymmetric димерные структуры, которые можно рассматривать как отдельные  $\pi$ - $\pi$ -аддукты [329].  $\pi$ - $\pi$ -Стекинг взаимодействие в таком  $\pi$ - $\pi$ -аддукте характеризуется расстоянием между центроидами в областях перекрытия двух пар ядер ароматических систем Phen3 (N(5)N(6)), сопряжённых центром симметрии типа  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  и соответственно равным 3,777 Å (рисунок 3.24). При этом расстояние между плоскостями  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействующих

ароматических систем равно 3,372 Å.

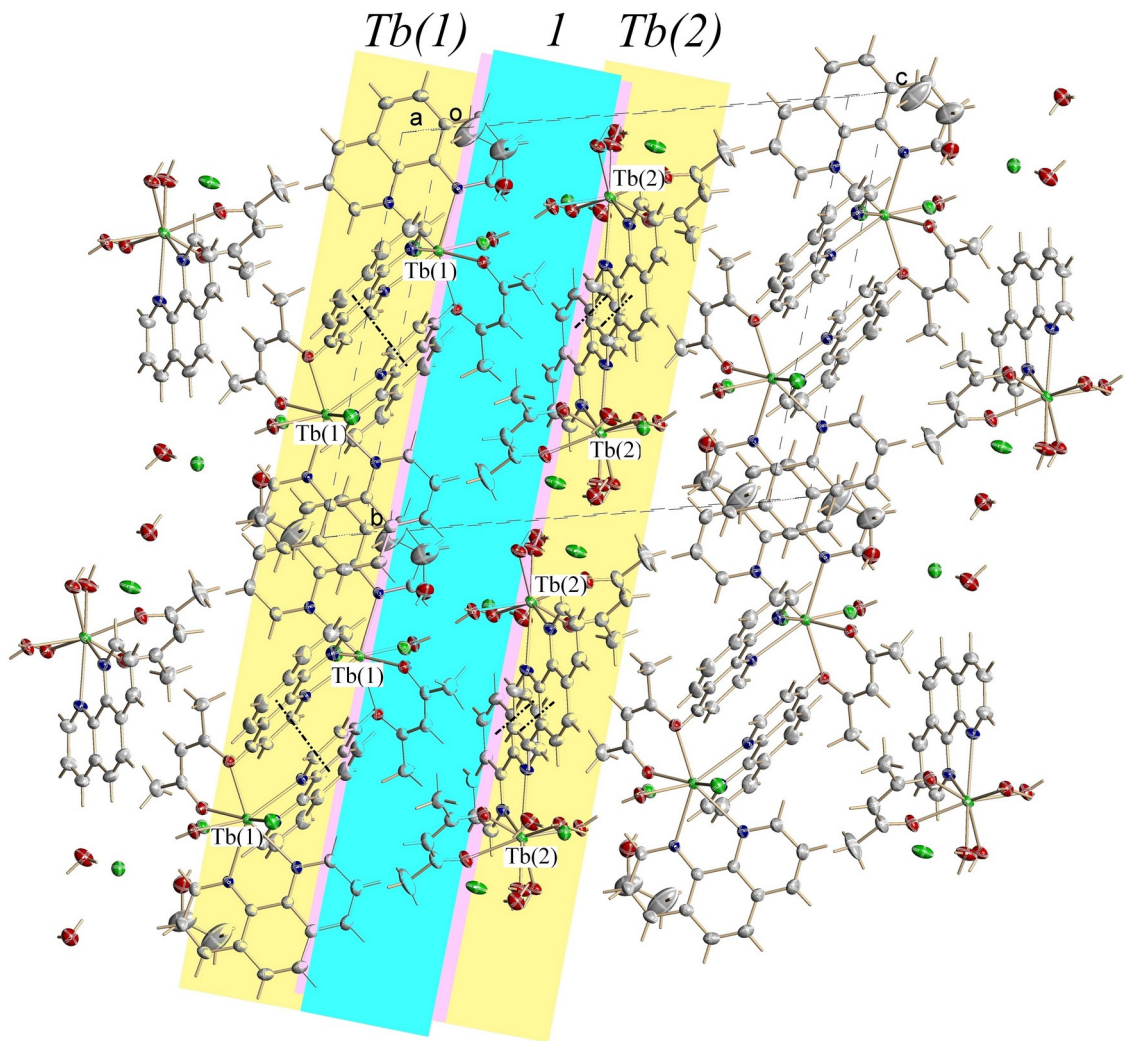


Рисунок 3.23 – Структура (VIII). Элементарные слои Tb(1) и Tb(2) отмечены широкими жёлтыми полосами. Зона деструкции 1 отмечена широкой голубой полосой

В  $\pi$ - $\pi$ -аддуктах в координационных сферах атомов Tb(2) также присутствуют координированные молекулы воды. Таким образом, в ближнем окружении  $\pi$ - $\pi$ -аддукта возникают области плотного заселения молекулами воды, которые при участии внешнесферных Cl<sup>-</sup> образует густую сетку водородных связей. Эти водородные связи сшивают  $\pi$ - $\pi$ -аддукты в бесконечные цепочки в направлении [110], а также объединяют такие цепочки в элементарный слой, параллельный плоскости (001) (рисунок 3.24). Все эти водородные связи расположены только в пространстве слоя Tb(2) комплексных



КАТИОНОВ.

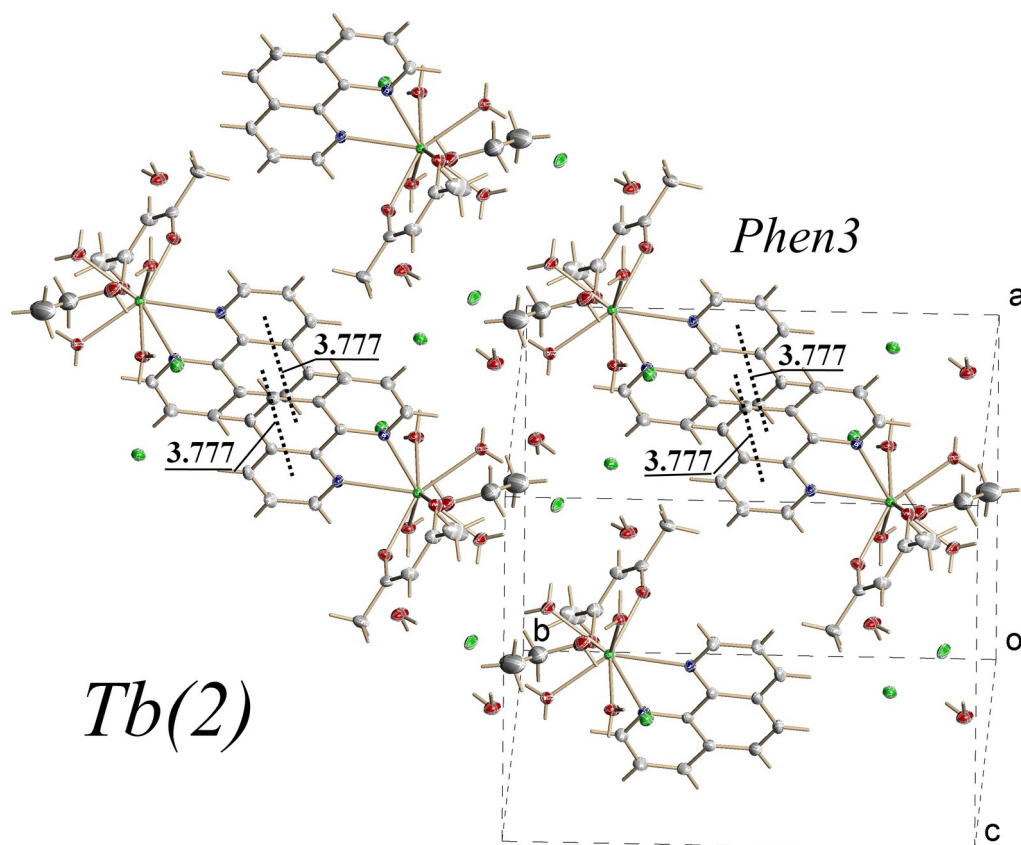


Рисунок 3.24 – Элементарный слой Tb(2) в (VIII). Показаны  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействия в  $\pi$ - $\pi$ -аддукте для молекул Phen3 (N(5)N(6))

Молекула EtOH также удерживается Tb(2) комплексным катионом водородной связью O(6)–H(68)⋯O(12). Своей OH-группой EtOH посредством хлорид-аниона Cl(2), водородными связями O(12)–H(12)⋯Cl(2) и O(7)–H(63)⋯Cl(2) упрочняет связь с Tb(2) комплексным катионом. Элементарный слой из Tb(2) комплексных катионов выделен широкой жёлтой полосой и отмечен как Tb(2) на рисунке 3.23. Фрагмент элементарного слоя из Tb(2) комплексов показан на рисунке 3.24.

Таким образом, в (VIII) легко просматривается ослабленная область пространства структуры кристалла между слоями из Tb(1) и Tb(2) комплексных катионов, в которой может происходить разрушение кристалла при механическом воздействии. Эта область пространства представляет собой зону деструкции 1, которая на рисунке 3.23 отмечена широкой голубой

полосой между элементарными слоями Tb(1) и Tb(2).

Границы зоны деструкции 1 для наглядности обозначены узкими розовыми полосами. Зона 1 располагается между элементарными слоями повторяемости из Tb(1) и Tb(2) комплексных катионов и параллельна плоскости (001). Зарядонесущими фрагментами в зоне деструкции 1 являются асас<sup>-</sup>, входящие в координационные сферы Tb(1) и Tb(2) комплексных катионов, и внешнесферные хлорид-анионы Cl(1) и Cl(2). Глубина выхода этих асас<sup>-</sup> из обоих элементарных слоёв в зону деструкции 1 велика, за геометрическую середину зоны деструкции 1 асас<sup>-</sup> выходит на 35 % от собственного размера. Значительная величина выхода асас<sup>-</sup> в зону деструкции 1 будет способствовать эффективной активации зарядонесущих лигандов при сдвиговой деформации.

Ширина зоны деструкции 1 определяется расстоянием между плоскостями, проходящими через комплексообразователи Tb(1) и Tb(2), и равна 6,648 Å. В зону деструкции 1 попадают как внутрисферные асас<sup>-</sup>, так и внешнесферные хлорид-анионы Cl(1) и Cl(2), что увеличивает общее число и плотность распределения зарядоносителей в объёме зоны деструкции 1.

В соединении (VIII) можно выделить и другие квазизоны (такие зоны, которые не удовлетворяют совокупности трёх критериев структурной модели), в частности квазизону деструкции 2, параллельную плоскости (111), которая принципиально отлична от зоны 1. В квазизону 2 не выходят зарядонесущие асас<sup>-</sup>, однако в ней размещены как координированные, так и внешнесферные Cl<sup>-</sup>.

Внимательное рассмотрение квазизоны деструкции 2 показывает, что границы квазизоны не составляют единой плоскости. Действительно, в зоне деструкции 1 соединения (VIII), а также в зонах деструкции 1 и 2 соединения (VII) границы зон деструкции представляют собой кристаллографически строгие единые плоскости, проходящие через Tb(III). Кристаллографически строгие плоскости – это абсолютно ровные плоскости, построенные действием элементов симметрии. В то же время в квазизоне деструкции 2 комплекса (VIII)

границы квазизоны деструкции не строги, наблюдается отклонение атомов Tb от усреднённой плоскости от 0,233 до 0,468(3) Å.

### $[\text{TbCl}(\text{OH}_2)_3(\text{phen})_2]2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Подобные отклонения центральных атомов Tb каждого элементарного слоя от единой плоскости характерны и для квазизон деструкции соединения (IX). Молекулярная структура кристаллов соединения (IX) представлена на рисунке 3.25.

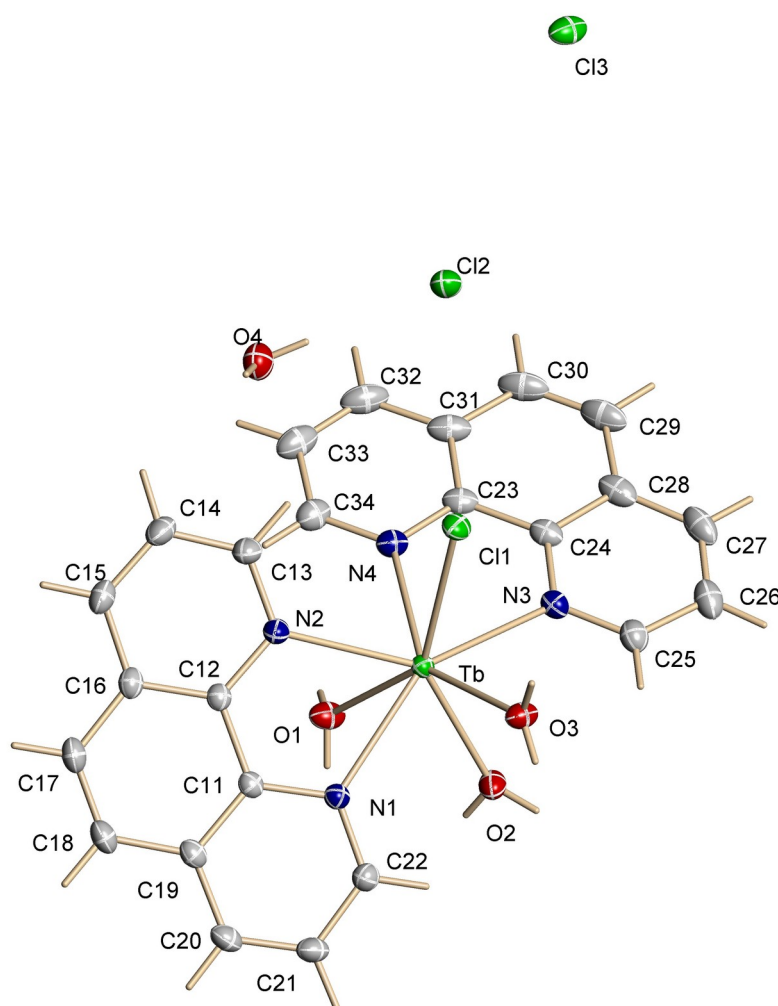


Рисунок 3.25 – Молекулярная структура (IX)

Кристаллы (IX) построены из обособленных комплексных катионов  $[\text{TbCl}(\text{OH}_2)_3(\text{phen-}\kappa^2\text{N})_2]^{2+}$ , внешнесферных  $\text{Cl}^-$  и внешнесферных молекул воды. В рамках координационного числа 8 три атома кислорода молекул воды, атом

хлора и четыре атома азота от двух молекул phen образуют вокруг атома тербия несколько искажённую квадратную антипризму (рисунок 3.25). И в этом случае, также как и в (VIII), центральный атом комплекса Tb по сравнению с (VII) не зафиксирован симметрией, а находится в общем положении как отражение общей симметрии кристалла. Частное положение атома – это случай, когда атом находится на элементе симметрии и имеет ограниченное количество степеней свободы по сравнению с атомом в общем положении, когда атом не ограничен каким-либо элементом симметрии. Так же как и в соединении (VIII), размноженные центрами симметрии и трансляциями в направлениях кристаллографических осей комплексные катионы соединения (IX) с учётом  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействия между противоположащими в комплексе молекулами phen выстраиваются в бесконечные в направлении  $[01\bar{1}]$  цепи. В направлении  $[100]$  Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия и  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействия объединяют цепи в слои, параллельные семейству плоскостей (011). Таким образом, организовано построение элементарного слоя повторяемости. Слои посредством водородных связей O–H...Cl и Ван-дер-Ваальсовских взаимодействий упаковываются в трёхмерный каркас.

Сравнительный анализ структур (IX) и (VIII) обнаруживает общие черты их строения. Структуры кристаллов (IX) и (VIII), так же как и (VII), имеют хорошо выраженный слоистый характер. Внутри слоя кристаллов (IX), также как и в (VIII) (в элементарном слое Tb(1)), две кристаллографически независимые молекулы phen комплексного катиона  $[\text{TbCl}(\text{OH}_2)_3(\text{phen-}\kappa^2\text{N})_2]^{2+}$  посредством  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействия в направлении  $[111]$  выстраивают такие комплексы в бесконечные цепочки.

$\pi$ - $\pi$ -Стекинг взаимодействия в цепочке характеризуются независимыми расстояниями между центроидами в областях перекрытия ароматических систем, соответственно равными 4,100 Å между N(4)-кольцом одной молекулы Phen2 и гомоатомным (углеродным) кольцом другой молекулы Phen2 (N(4)N(3)-N(4)N(3)) и 3,584 Å между гетероатомными и 3,629 Å между гомоатомными кольцами молекул Phen1 (N(1)N(2)-N(1)N(2)) (рисунок 3.26).

Расстояния между плоскостями колец соответственно равны 3,396 Å (Phen2; N(4)N(3)-N(4)N(3)) и 3,310 Å (Phen1; N(1)N(2)-N(1)N(2)). Такие цепочки посредством Ван-дер-Ваальсовских взаимодействий и  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействующих phen между соседними цепочками в плоскости (011) выстраиваются в бесконечный элементарный слой.

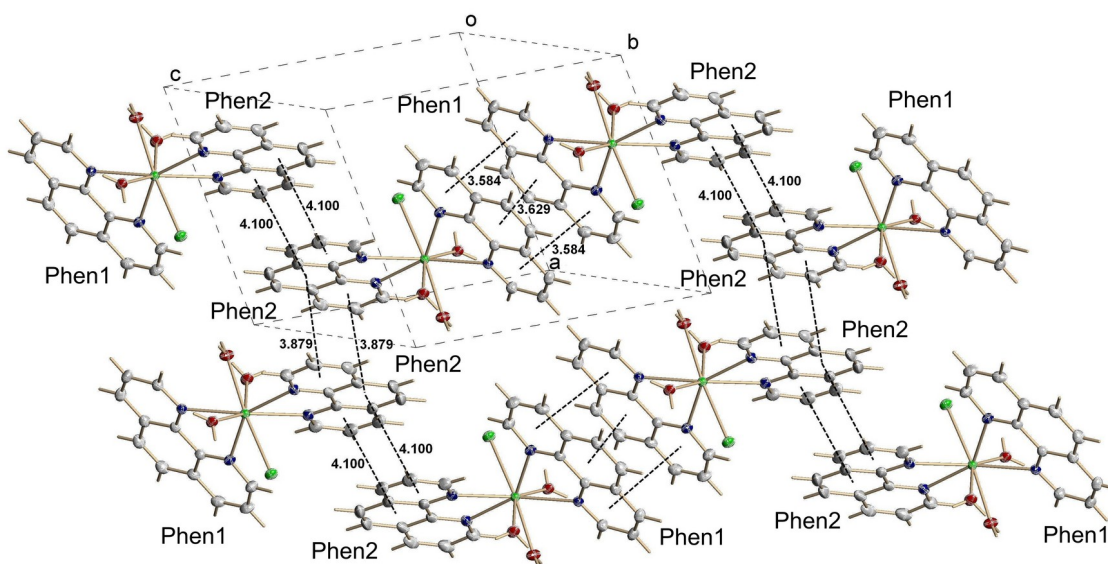


Рисунок 3.26 – Структура (IX). Плотная сеть  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействий в элементарном слое повторяемости

При этом внутри элементарного слоя между соседними цепочками и поперек их направленности можно выделить бесконечную стопку из  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействующих N(3)N(4)-N(3)N(4) молекул Phen2 с чередующимися расстояниями между центроидами в областях перекрытия ароматических ядер, соответственно равными 4,100 Å между N(4)-кольцом одного phen и гомоатомным кольцом другого phen (для молекул Phen2 при N(4)N(3)-N(4)N(3)) и 3,879 Å между N(3)-кольцом одного phen и гомоатомным кольцом другого phen (для молекул Phen2 при N(3)N(4)-N(3)N(4)) (рисунок 3.26). Расстояния между плоскостями колец соответственно равны 3,396 Å (Phen2 при N(4)N(3)-N(4)N(3)) и 3,508 Å (Phen2 при N(3)N(4)-N(3)N(4)).

Таким образом, пространственное положение комплексных катионов

$[\text{TbCl}(\text{OH}_2)_3(\text{phen-}\kappa^2\text{N})_2]^{2+}$  в кристаллической структуре (IX), особенности организации комплексных катионов в слой густой сеткой  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействий между ними однозначно указывают на существование элементарного слоя повторяемости и определяют его устройство (рисунок 3.26). Между элементарными слоями расположены зарядонесущие внешнесферные  $\text{Cl}^-$  и внешнесферные молекулы воды, связанные сетью водородных связей (рисунок 3.27). Розовой полосой отмечено межслойное пространство в (IX) между соседними элементарными слоями, ширина межслойного пространства составляет 2,562 Å.

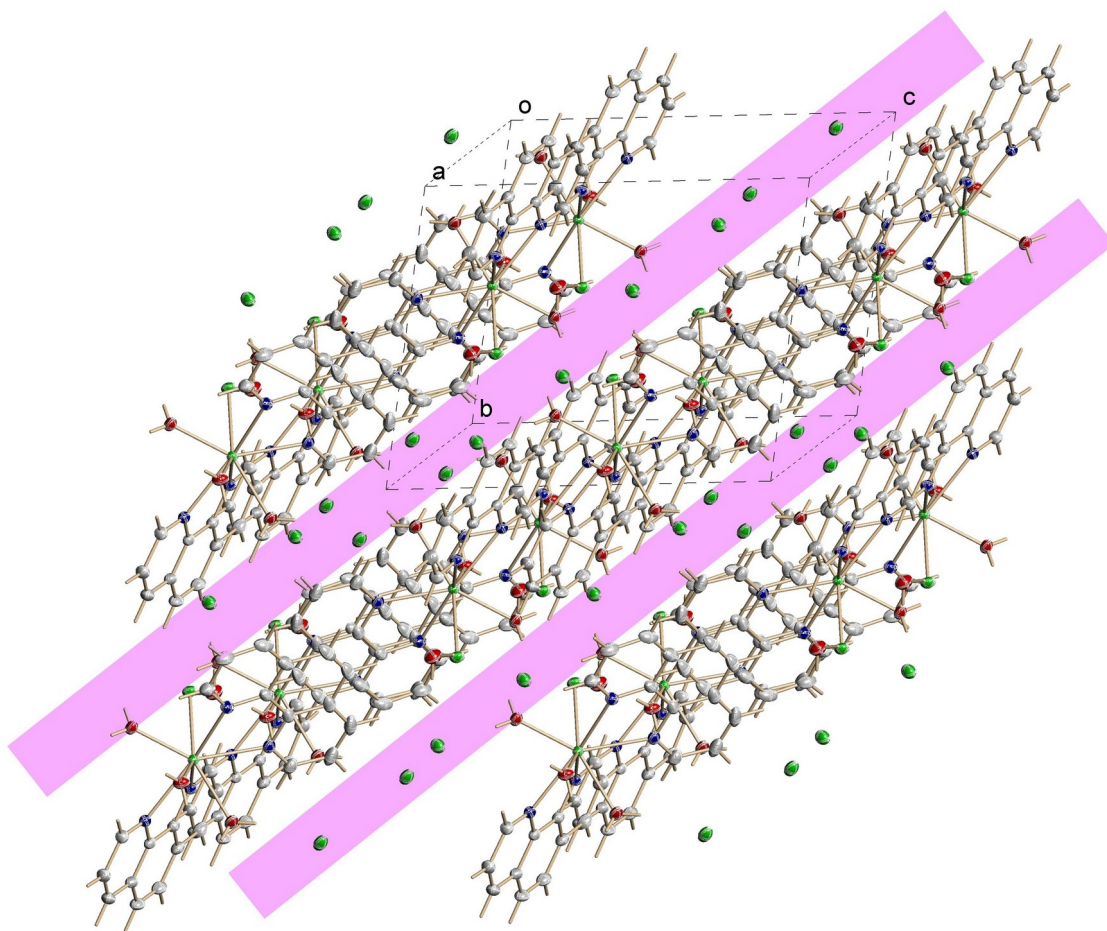


Рисунок 3.27 – Структура (IX). Межслойное пространство между соседними элементарными слоями отмечено розовой полосой

Тщательный анализ структуры (IX) показывает, что границы квазиузлы деструкции не составляют единой плоскости, в комплексе (IX) наблюдается отклонение атомов Tb от усреднённой плоскости, проведённой через них в

элементарном слое, в пределах от 0,011 до 0,382(3) Å. Следует повторить, что в вышеупомянутых комплексах (VII) и (VIII), обладающих ТБЛ, наблюдается иная картина. В зонах деструкции 1 и 2 комплекса (VII) и в зоне деструкции 1 комплекса (VIII) границы зон деструкций, в данном случае определяемые как плоскости проходящие через атомы Tb в их элементарных слоях, составляют единую плоскость.

Как и в случае комплекса (VII), зарядонесущими фрагментами в (IX) являются как внутрисферные, так и внешнесферные  $Cl^-$ , расположенные в относительно свободном пространстве между соседними элементарными слоями. В данном случае зарядообразование при сдвиговой деформации может происходить за счёт достаточно узкой «прослойки» внешнесферных  $Cl^-$ , а не за счёт внутрисферных лигандов.

Соответственно, из-за «рыхлости» пространства между элементарными слоями квазизоной деструкции в (IX) может являться пространство между границами соседних элементарных слоёв.

По аналогии со структурой (VII) в структуре (IX) зоной деструкции следует считать область пространства, определяемую плоскостями, проходящими через центральные атомы Tb соседних элементарных слоёв. Поскольку атомы Tb в элементарном слое не составляют единой плоскости, но при этом имеют малое отклонение от усреднённой плоскости, проведённой через них, проводится именно усреднённая плоскость. Расстояние между усреднённой плоскостью, проведённой через атомы Tb в элементарном слое, и соседней такой плоскостью в соседнем элементарном слое равно 7,220 Å. Такое измерение ширины зоны деструкции и расстояния между соседними элементарными слоями необходимо в дальнейших исследованиях для сравнения различных триболюминесцентных и нетриболюминесцентных комплексов.

Как сказано выше, в отличие от комплексов (VII) и (VIII), обладающих слабой и сильной ТБЛ соответственно, комплекс (IX) не обладает ТБЛ свойствами. Таким образом, несмотря на слоистость структуры и наличие

зарядонесущих фрагментов в квазизоне деструкции, отсутствие кристаллографически строгих плоскостей, проходящих через границы квазизон деструкции (атомы Tb элементарных слоёв), обуславливают, по видимому, отсутствие ТБЛ в (IX).

### **Три критерия формирования ТБЛ**

Результаты, представленные в данном параграфе, а также данные параграфов 3.1–3.4 позволяют выявить некоторые характерные особенности кристаллического строения координационных соединений лантанидов, обладающих ТБЛ [318, 319, 326]. Можно предложить три структурных критерия, позволяющие определить способность соединения к проявлению ТБЛ свойств.

- Первым критерием, по аналогии со строением кристаллов слюды [118, 120], является слоистость структуры. Хотя «слоистость» структуры кристаллов лантанидных комплексов островного типа весьма условна, однако это удобно в рамках предлагаемой структурной модели формирования ТБЛ [318, 319, 326].
- Вторым критерием для формирования ТБЛ свойств в кристаллах лантанидных комплексов является выход в зону деструкции зарядонесущих фрагментов [318, 319, 326].
- Третьим необходимым критерием формирования ТБЛ свойств в кристаллах лантанидных комплексов является кристаллографическая строгость границ зоны деструкции, то есть наличие единых кристаллографически строгих плоскостей, проходящих через атомы Tb элементарных слоёв [318, 319, 326].

В связи с этим интересно отметить, что в роли зарядонесущих фрагментов способны выступать как внутрисферные, так и внешнесферные фрагменты, в соответствии с чем могут формироваться зоны деструкции различных типов.

- К первому типу относятся такие зоны деструкции, в которых за



генерацию ТБЛ отвечают внутрисферные, координированные к центральному иону носители заряда. Примерами такого типа являются зоны деструкции в триболюминофорах – лантанидных комплексах, в которых зарядоносителями являются лиганды  $асас^-$  и  $(NO_3)^-$ , непосредственно координированные к центральному иону [318, 319].

- Ко второму типу можно отнести такие зоны деструкции, в которых за генерацию ТБЛ отвечают как внешнесферные, так и внутрисферные носители заряда. Примерами являются зона деструкции 1 в исследуемом триболюминофоре (VIII), в которой зарядоносителями являются как координированные к Tb(III) лиганды  $асас^-$ , так и внешнесферные  $Cl^-$  и зоны деструкции 1 и 2 исследуемого комплекса (VII), в которых зарядоносителями являются  $Cl^-$  как внешнесферные, так и внутрисферные [326].
- К третьему типу относятся такие зоны деструкции, в которых за генерацию ТБЛ отвечают внешнесферные носители заряда. Хорошей иллюстрацией такого типа зон деструкций могут служить примеры кристаллов мусковита, исследование электризации и ТБЛ которых проведено в работах [118, 120]. В этих слоистых структурах в зоне деструкции зарядоносителями являются  $K^+$ .

В результате сравнительного исследования особенностей кристаллического строения центрo- и нецентросимметричных комплексных соединений тербия(III) и европия(III) предложена структурная модель формирования ТБЛ в лантанидных комплексных соединениях, выявлены структурные критерии, позволяющие определить способность соединения к проявлению ТБЛ свойств. Определяющими факторами являются слоистость кристаллической структуры, выход зарядонесущих фрагментов в зону деструкции, наличие единых кристаллографически строгих границ зон деструкции.

На основе литературных данных [73, 76, 120, 330] на рисунке 3.28 показано неравномерное остаточное распределение зарядов в

электростатической квазифрактальной сети в зоне деструкции в триболюминесцирующем centrosymmetric кристалле комплекса лантанида.

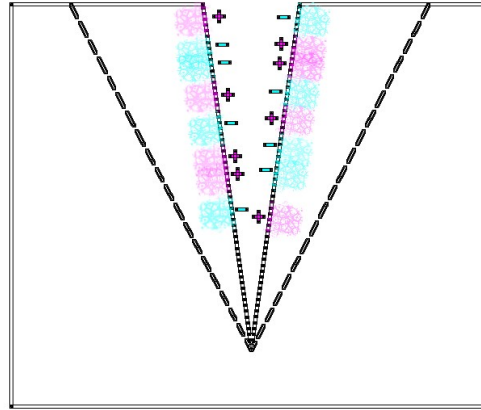


Рисунок 3.28 – Схема распределения зарядов в зоне деструкции триболюминесцирующего centrosymmetric кристалла комплекса лантанида

Структурная модель формирования ТБЛ в лантанидных комплексах может быть полезна при разработке и исследовании оптических сенсоров нового поколения для регистрации в реальном времени *in situ* повреждений в критических объектах [331–343].

## **Глава 4 Хемосенсорные люминесцентные свойства трис- $\beta$ -дикетонатов Eu(III). Эксперимент и квантово-химическое моделирование**

Как отмечено в литературном обзоре, для детектирования аминов и аммиака перспективным представляется использование механизма формирования водородной связи в системе, образующейся при взаимодействии аналита (аммиака или амина) и субстрата (хемосенсора), в дальнейшем такие системы будут обозначаться как аналит–субстрат. Нами предложено использование лантанидных хемосенсоров с ослабленной люминесценцией (например, трис- $\beta$ -дикетонаты лантанидов) благодаря наличию в координационной сфере молекул воды – эффективного тушителя люминесценции. Действительно, в случае формирования водородной связи аналита (аммиак, амины) с молекулой воды в координационной сфере лантанида возможно блокирование процесса диссипации энергии электронного возбуждения на высокочастотных ОН-колебаниях с формированием люминесцентного оптического отклика [131, 216, 344–346].

### **4.1 Хемосенсорные люминесцентные свойства трис- $\beta$ -дикетонатов Eu( $\beta$ -dik)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O**

В настоящем разделе представлены результаты исследования взаимодействия трис- $\beta$ -дикетонатов Eu(III) с парами аммиака. Как уже было сказано, аммиак – бесцветный газ с резким запахом, токсичен, широко используется в химической промышленности и в качестве хладагента промышленных холодильных установок [347, 348]. Постоянный мониторинг токсичных веществ, в частности аммиака в окружающей среде является актуальной задачей [349, 350]. В наших экспериментах при действии паров органических растворителей (бензол, толуол, хлороформ, ацетон) на образцы трис- $\beta$ -дикетонатов Eu(III) наблюдалось уменьшение интенсивности люминесценции Eu(III) в 1,5–2 раза. Действие паров аммиака приводит к

заметному увеличению интенсивности люминесценции ряда образцов (таблица 4.1, рисунки 4.1 и 4.2) [351].

Таблица 4.1 – Относительное изменение интенсивности люминесценции ( $I_{\text{NH}_3} / I_0$ ) трис- $\beta$ -дикетонатов Eu(III) (переход  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ ) на Sorbfil и фильтровальной бумаге при обработке парами аммиака

№	Соединение	$I_{\text{NH}_3} / I_0$	
		Sorbfil	Фильтровальная бумага
(X)	$\text{Eu}(\text{ba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,4	2,8
(XI)	$\text{Eu}(\text{anac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10,8	1,8
(XII)	$\text{Eu}(\text{pphba})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6,1	2,0
(XIII)	$\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6,3	17,7
(XIV)	$\text{Eu}(\text{anbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,3	2,1
(XV)	$\text{Eu}(\text{dtolm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,6	1,4
(XVI)	$\text{Eu}(\text{nfac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0	0,7

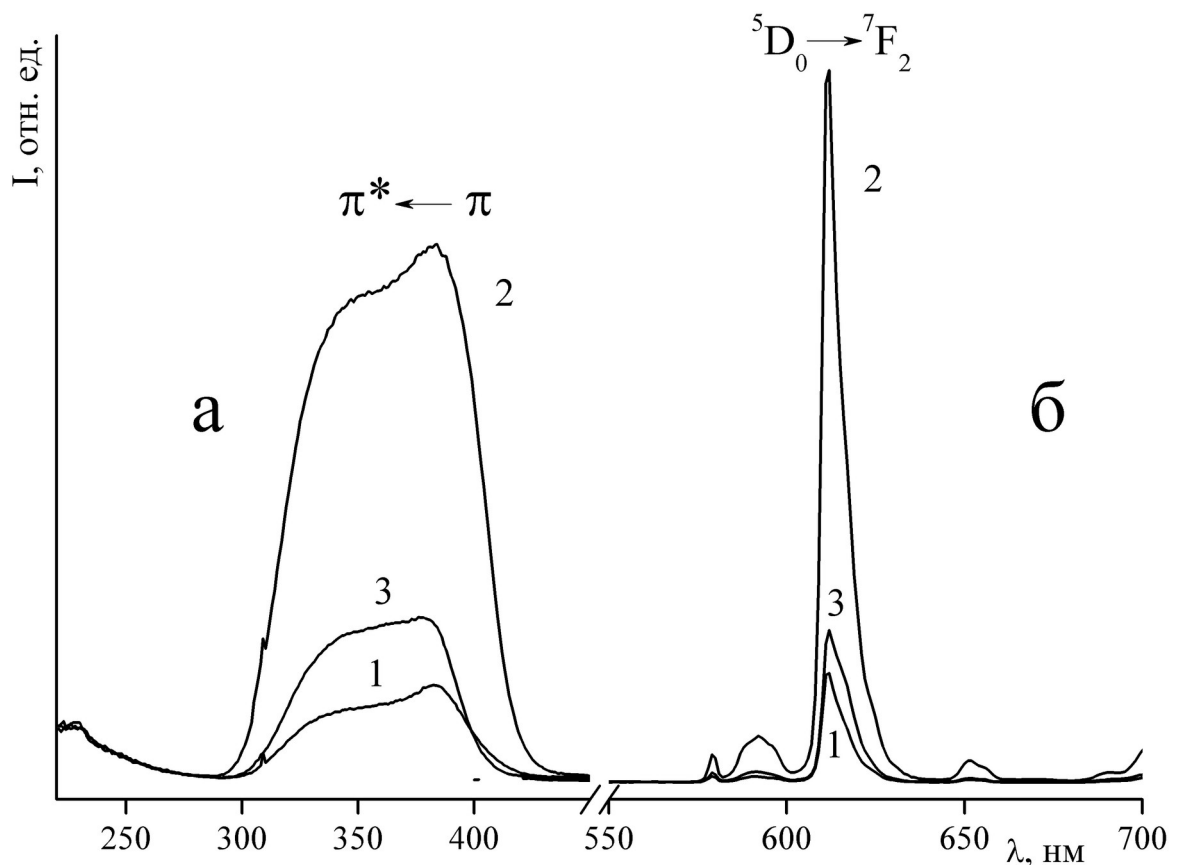


Рисунок 4.1 – Спектры возбуждения (а) ( $\lambda_{\text{люм}} = 612$  нм) и спектры люминесценции (б) ( $\lambda_{\text{возб}} = 383$  нм) соединения (XI), адсорбированного на силикагеле: исходный образец (1), в присутствии паров аммиака (2), через 24 ч после прекращения воздействия паров аммиака (3) при 300 К

При этом наибольший оптический отклик наблюдается у соединений (X)–(XIII). Увеличение интенсивности люминесценции до максимума происходит в течение 120 с. Через 24 часа после прекращения воздействия паров аммиака интенсивность люминесценции исследуемых образцов возвращается к исходному значению. В то же время интенсивность люминесценции соединений (XV), (XVI) при действии паров аммиака почти не меняется [351].

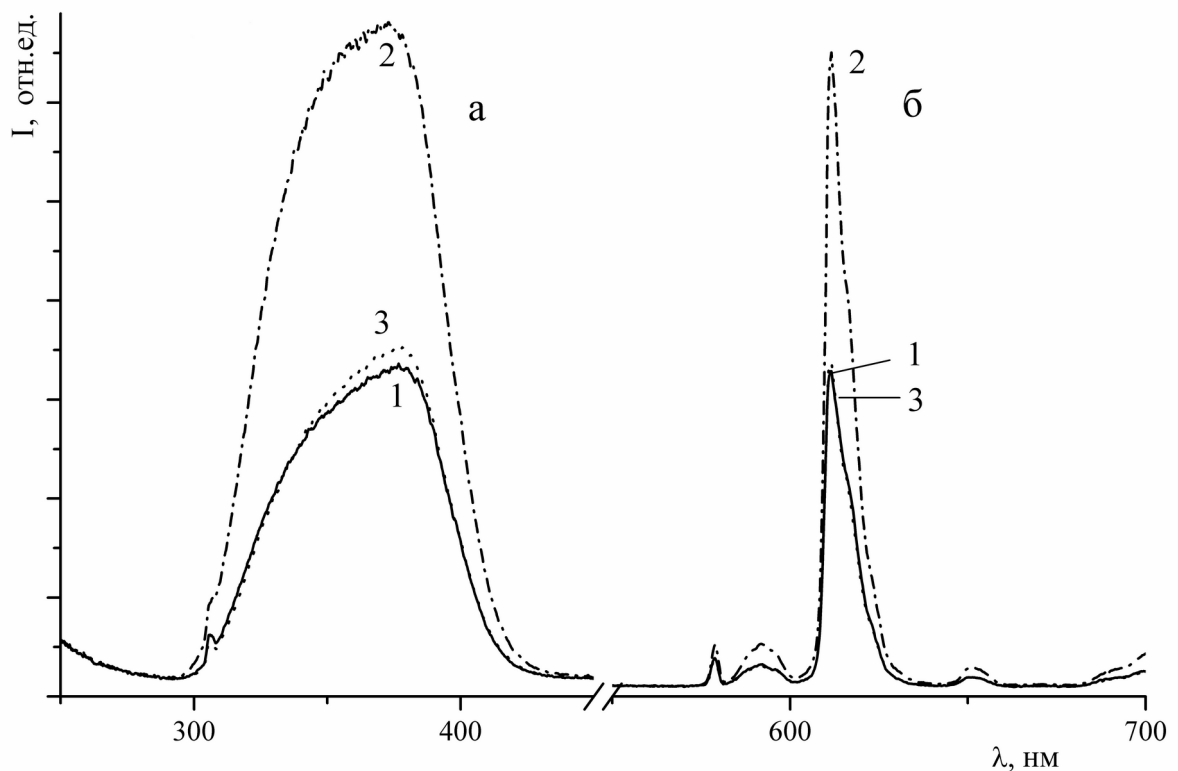


Рисунок 4.2 – Спектры возбуждения (а) ( $\lambda_{\text{люм}} = 612$  нм) и спектры люминесценции (б) ( $\lambda_{\text{возб}} = 357$  нм) соединения (XII), адсорбированного на фильтровальной бумаге: исходный образец (1), в присутствии паров аммиака при 300 К (2), после нагревания при 50 °С в течение 20 мин (3)

Действие насыщенных паров воды приводит к тушению люминесценции комплексов, как и описано в литературе [131, 216, 344–346]. В случае совместного воздействия насыщенных паров аммиака и воды наблюдается увеличение интенсивности люминесценции Eu(III) [351]. При этом предельные расчётные концентрации насыщенных паров аммиака и воды над раствором составили 398000 и 14200 ppmv соответственно при

нормальном атмосферном давлении и температуре 293 К [351]. Наличие люминесцентного отклика при воздействии смеси насыщенных паров аммиака и воды показывает, что даже значительная влажность не является помехой для функционирования оптического хемосенсора [351].

Анализ ИК-спектров показал, что при действии паров аммиака на исследуемые образцы, в которых наблюдается значительный оптический отклик (соединения (X)–(XIII)), происходит заметное уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний воды  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  в области 3300–3600  $\text{cm}^{-1}$  и появление слабых полос валентных колебаний  $\nu(\text{NH}_3)$  в области 3140–3160 и 3380–3400  $\text{cm}^{-1}$  (рисунок 4.3), что, вероятно, связано с взаимодействием молекул воды в координационной сфере  $\text{Eu}(\text{III})$  с молекулами аммиака [352].

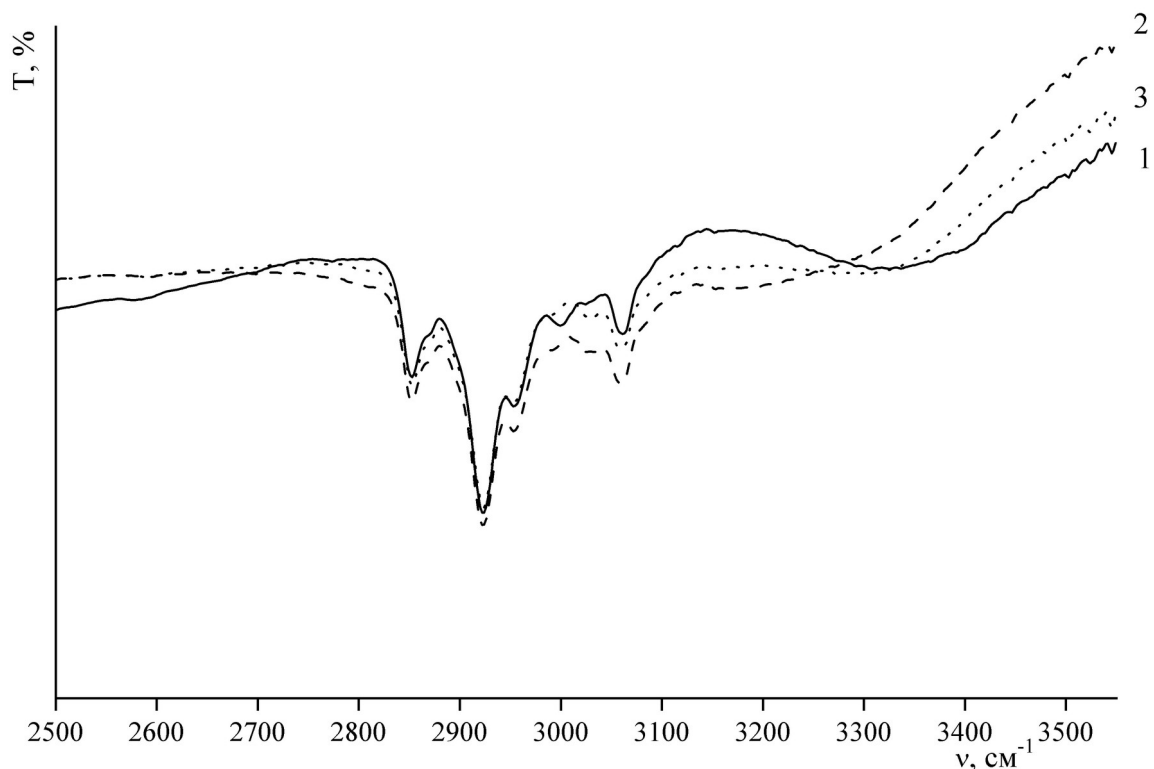


Рисунок 4.3 – ИК-спектры соединения (X): исходный образец (1), после обработки парами аммиака в течение 10 мин (2), после нагревания при 50 °С в течение 20 мин (3)

При последующем нагревании образцов при температуре 50 °С в течение 20 мин интенсивность полосы валентных колебаний  $\nu(\text{NH}_3)$  в

области  $3140\text{--}3160\text{ см}^{-1}$  значительно уменьшалась (рисунок 4.3), что может свидетельствовать об удалении молекул аммиака. При этом интенсивность люминесценции соединений понижалась до исходного состояния [351].

В то же время в образцах с незначительным оптическим откликом (соединения (XV)–(XVI)) при воздействии паров аммиака в ИК-спектрах уменьшения интенсивности полос валентных колебаний воды  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  в области  $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  не происходит, а в области  $3100\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  появляются заметные полосы поглощения, которые можно отнести к валентным колебаниям  $\nu(\text{NH}_3)$  [352] (рисунок 4.4).

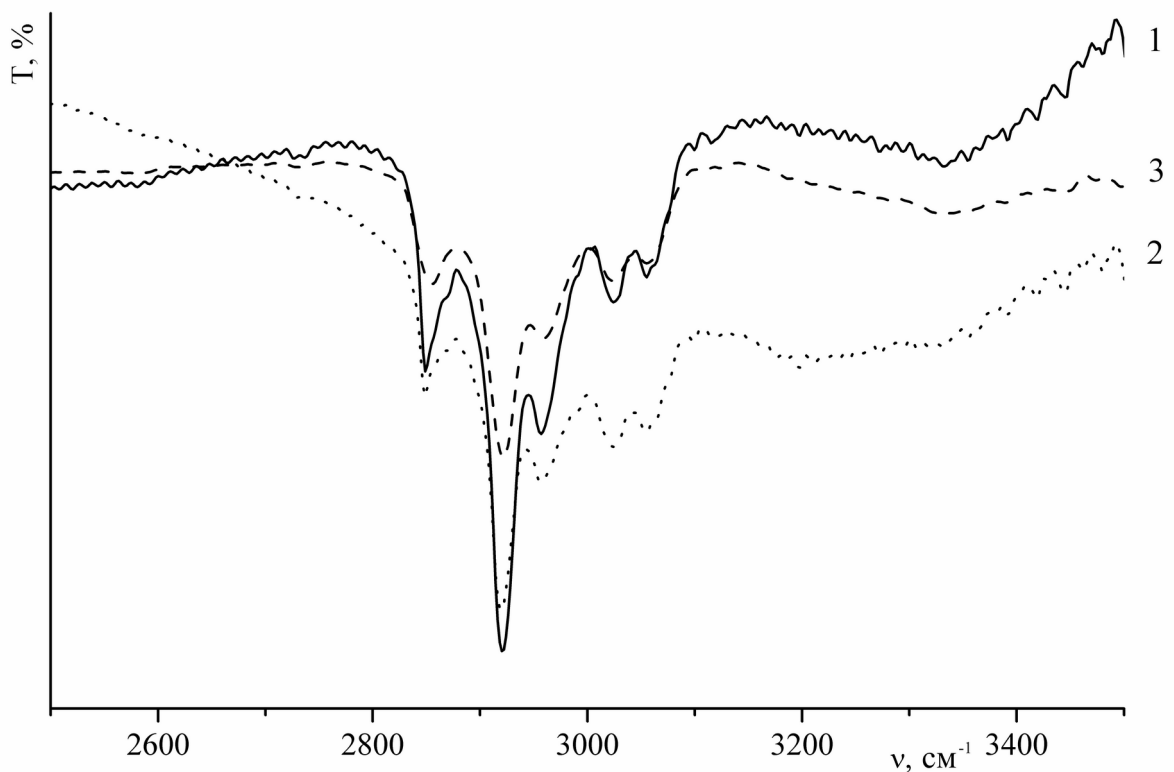


Рисунок 4.4 – ИК спектры соединения (XV): исходный образец (1), после обработки парами аммиака в течение 10 мин (2), после нагревания при  $50\text{ °C}$  в течение 20 мин (3)

По-видимому, отсутствие взаимодействия молекул воды как эффективных тушителей люминесценции [131, 216, 344–346] в координационной сфере  $\text{Eu(III)}$  с молекулами аммиака обуславливает отсутствие заметного оптического отклика [351].

Как видно из рисунков 4.1 и 4.2, характер спектров люминесценции Eu(III) (распределение штарковских компонент) и спектров возбуждения люминесценции после обработки парами аммиака существенно не меняется. Это указывает на то, что при взаимодействии нейтральных молекул NH<sub>3</sub> с координационной сферой Eu(III) существенного изменения кристаллического поля лигандов не происходит. Для выявления механизма обнаруженного люминесцентного оптического эффекта в следующем разделе мы детально проанализировали экспериментальные данные исследования хемосенсорной системы Eu(dbm)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O – аммиак.

#### **4.2 Хемосенсорные люминесцентные свойства системы Eu(dbm)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O – аммиак**

В предыдущем разделе установлено, что действие паров аммиака на трис-β-дикетонаты европия(III) приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu(III) в 1,5–10 раз. В настоящем разделе представлены результаты исследования действия паров аммиака на люминесценцию трис-добензоилметаната Eu(III) (XIII), иммобилизованного в различных матрицах. Обнаружено, что взаимодействие трис-добензоилметаната Eu(III) с парами аналита приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu(III). С использованием данных ИК-спектроскопии, РСА и квантово-химических расчётов предложен механизм влияния паров аммиака на интенсификацию люминесценции Eu(III). В качестве матриц для иммобилизации (XIII) использовали пластины для тонкослойной хроматографии ПТСХ-АФ-А фирмы Sorbfil (ПТСХ), полиметилметакрилат (ПММА) (Alfa Aesar GmbH & Co KG) и полиэтилен (ПЭ) (Alfa Aesar GmbH & Co KG). Образцы на пластинах для тонкослойной хроматографии (ПТСХ) получали нанесением на матрицу раствора трис-добензоилметаната Eu(III) в ацетоне (C = 10<sup>-2</sup>–10<sup>-4</sup> моль/л) и выдерживанием в течение 30 минут до полного испарения растворителя. Для приготовления полимерных композиций к раствору ПММА в диоксане добавляли навеску кристаллического (XIII),



соответствующую массовой доле 0,5 % (композиция 1), 1 % (композиция 2), 2 % (композиция 3), 6 % (композиция 4), 8 % (композиция 5) и 10 % (композиция 6). Полимерные композиции наносили на стеклянные подложки методом полива, толщина плёнки составляла 20 мкм. Для приготовления допированных полиэтиленовых плёнок смесь порошка полиэтилена и комплекса (XIII) с массовой долей 0,5 и 1,0 %, тщательно перемешивали и прессовали по известной методике [296].

На рисунке 4.5 представлены результаты действия паров аммиака на комплекс (XIII), нанесённый на ПТСХ.

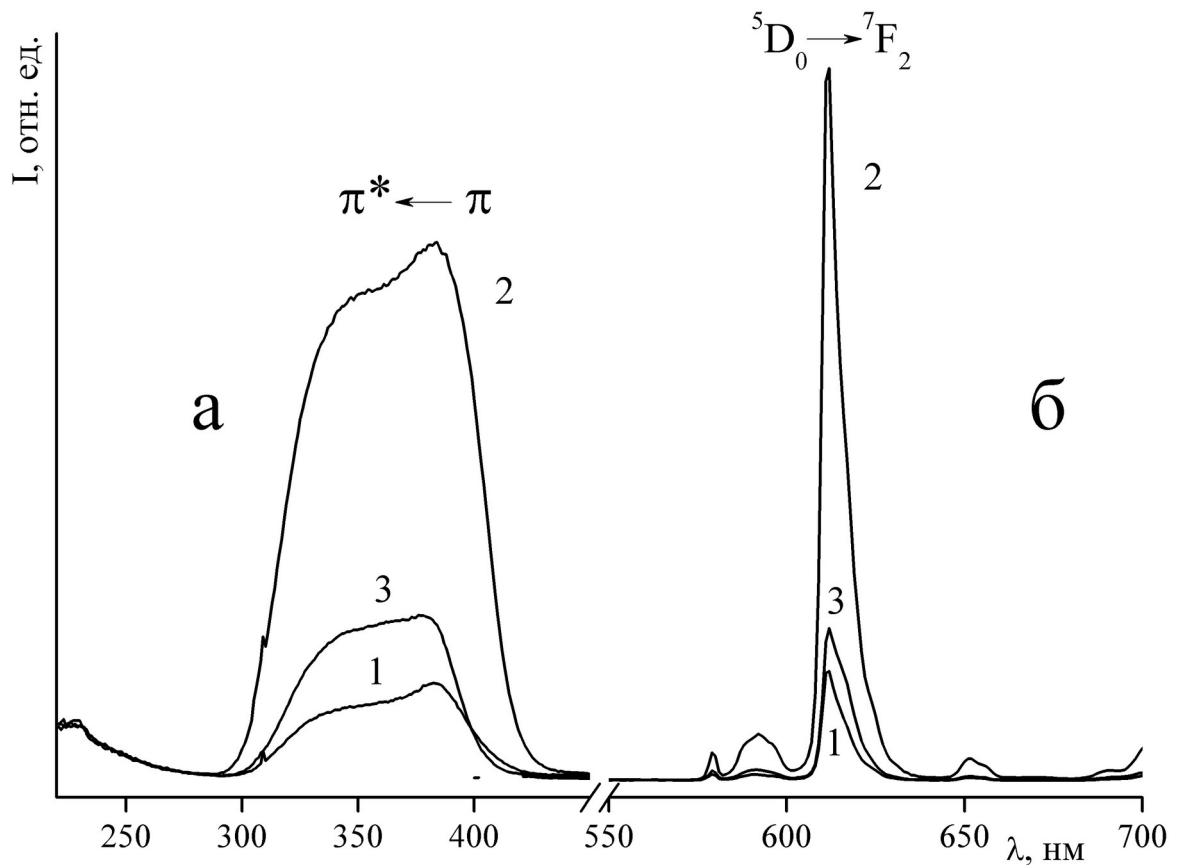


Рисунок 4.5 – Спектры возбуждения люминесценции при 300 К (а) ( $\lambda_{\text{люм}} = 612$  нм) и люминесценции (б) ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм) комплекса  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , нанесённого на ПТСХ: (1) исходный образец, (2) в присутствии паров аммиака, (3) 24 ч после прекращения действия паров аммиака

При действии паров органических растворителей (бензол, толуол, хлороформ, ацетон) на трис-дibenзоилметанат  $\text{Eu}(\text{III})$  происходит

уменьшение интенсивности люминесценции  $\text{Eu(III)}$  (в 1,5–2 раза). В то же время действие паров аммиака на люминесценцию комплекса (XIII) в различных матрицах приводит к заметному увеличению его интенсивности люминесценции [351, 353]. Как видно из рисунка 4.5, наблюдается значительный оптический отклик. Через 24 часа после прекращения воздействия паров аммиака интенсивность люминесценции исследуемых образцов возвращается к исходному значению [354].

Действие насыщенных паров воды приводит к тушению люминесценции комплекса, нанесённого на ПТСХ. В случае совместного воздействия насыщенных паров аммиака и воды наблюдается увеличение интенсивности люминесценции  $\text{Eu(III)}$ . При этом предельные расчётные концентрации насыщенных паров аммиака и воды над раствором составили 398000 ppmv и 14200 ppmv соответственно при нормальном атмосферном давлении и температуре 293 К [351]. Наличие люминесцентного отклика при воздействии смеси насыщенных паров аммиака и воды показывает, что даже значительная влажность не является помехой для функционирования оптического хемосенсора. Экспериментально определённый предел обнаружения аммиака составил менее 5 ppbv (предел обнаружения аммиака газоанализатором МАГ-6П) [351].

На рисунках 4.6 и 4.7 приведена зависимость интенсивности люминесценции соединения (XIII) и концентрации паров аммиака в камере от времени измерения. За единицу принята интенсивность люминесценции образца без воздействия аналита. Представлены графики для низкой и высокой концентрации паров аммиака в камере [354].

Одним из возможных механизмов сенсibilизации люминесценции комплекса (XIII) при воздействии паров аммиака является взаимодействие молекул аналита с молекулой воды в координационной сфере  $\text{Eu(III)}$ .

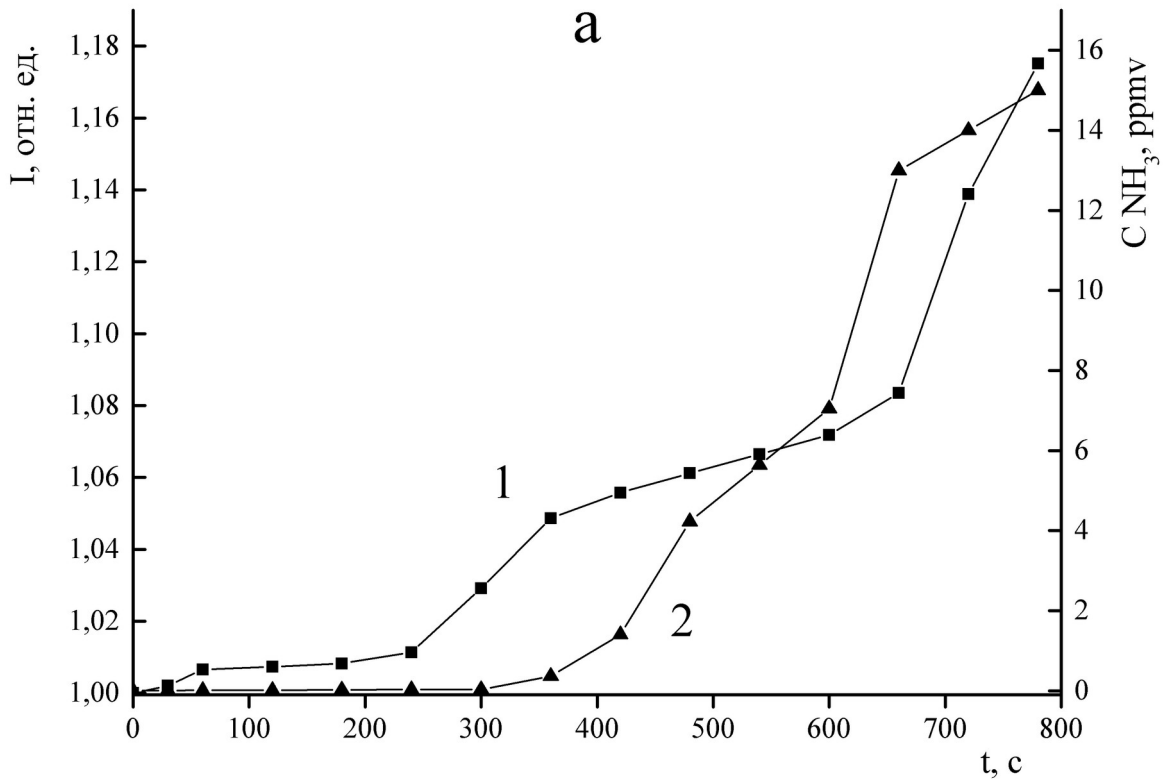


Рисунок 4.6 – Зависимость интенсивности люминесценции (1) комплекса  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , нанесённого на ПТСХ, и концентрации паров аммиака в камере (2) от времени эксперимента (низкая концентрация  $\text{NH}_3$ )

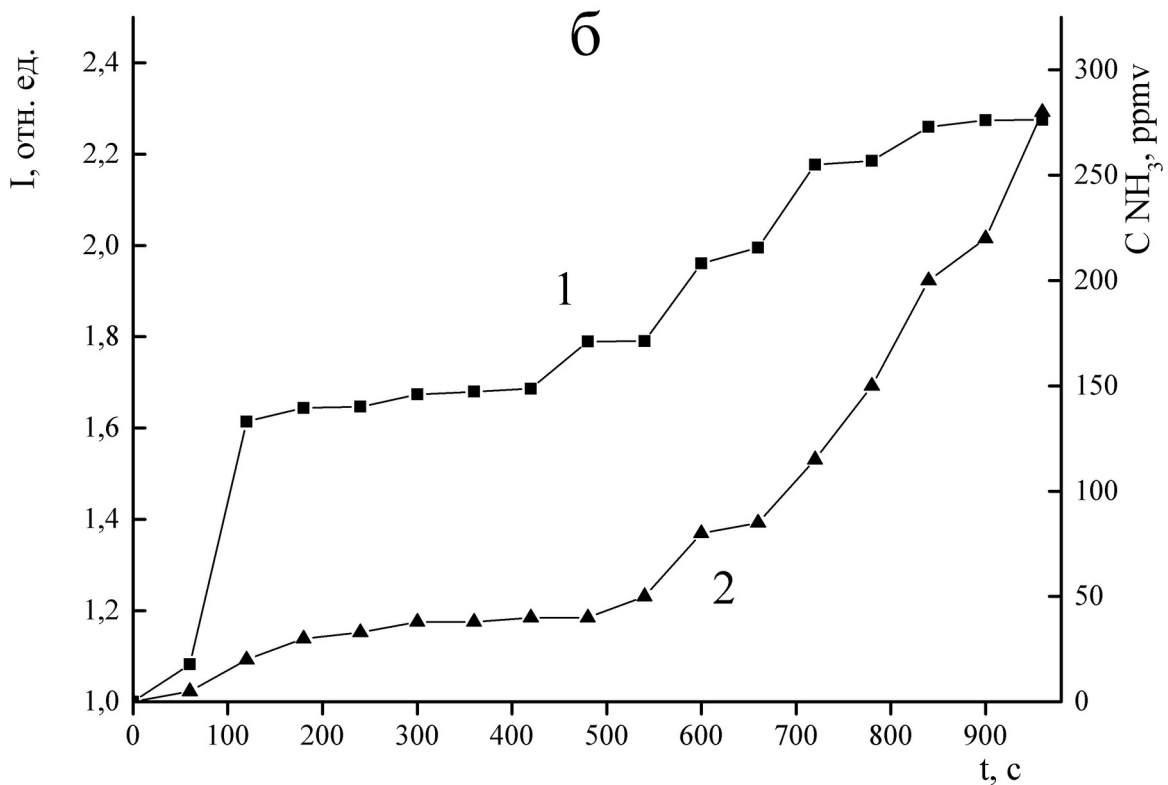


Рисунок 4.7 – Зависимость интенсивности люминесценции (1) комплекса  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , нанесённого на ПТСХ, и концентрации паров аммиака в камере (2) от времени эксперимента (высокая концентрация  $\text{NH}_3$ )

Анализ ИК-спектров показал, что при действии паров аммиака на трис-дibenзоилметанат Eu(III) происходит заметное уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний воды  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  в области  $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  и появление слабых полос валентных колебаний  $\nu(\text{NH}_3)$  в области  $3140\text{--}3160$  и  $3380\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  [352] (рисунок 4.8), что, вероятно, связано с взаимодействием молекул аналита с молекулами воды в координационной сфере Eu(III). При последующем нагревании образцов при температуре  $50\text{ °C}$  в течение 20 мин. полоса валентных колебаний  $\nu(\text{NH}_3)$  в области  $3140\text{--}3160\text{ см}^{-1}$  значительно уменьшалась (рисунок 4.8), что может свидетельствовать об удалении молекул аммиака. При этом интенсивность люминесценции соединения понижалась до исходного состояния [351, 353, 354].

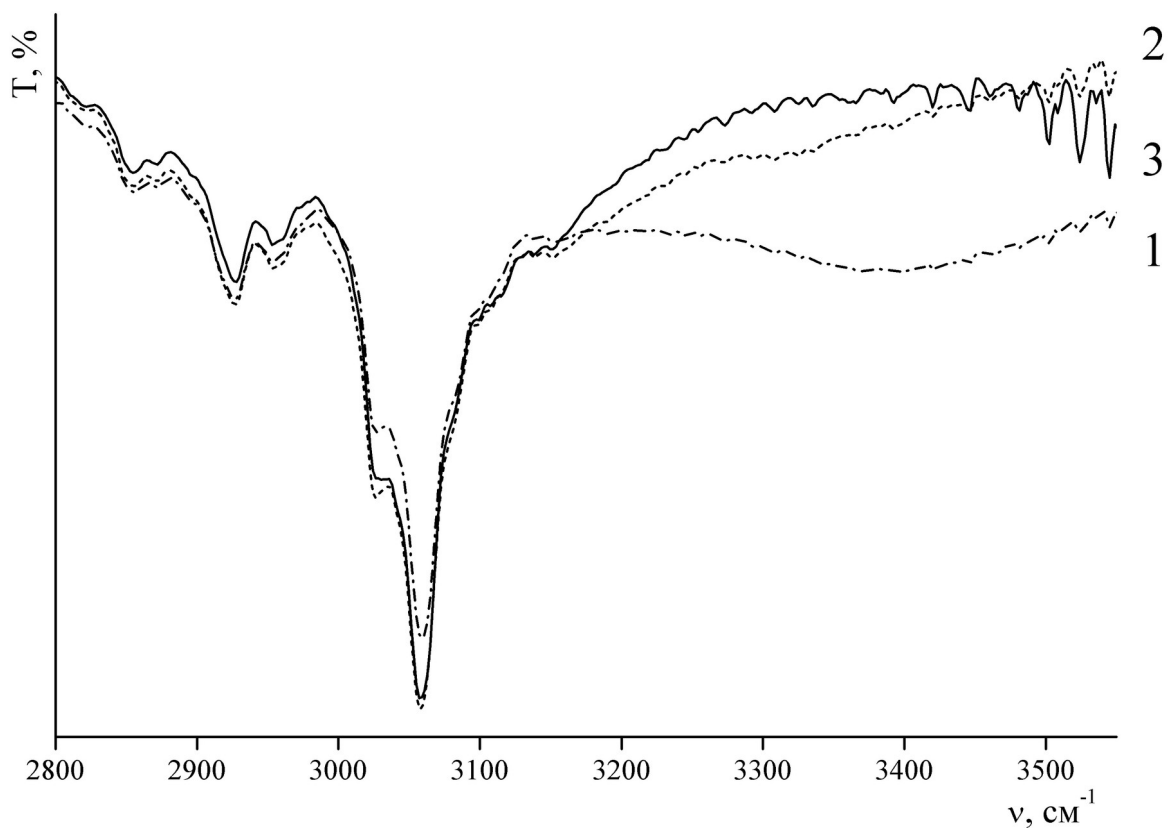


Рисунок 4.8 – ИК-спектр соединения  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : (1) исходный образец, (2) после обработки парами аммиака в течение 10 минут, (3) после нагревания при  $50\text{ °C}$  в течение 20 минут

Наличие отчётливого люминесцентного отклика в системе субстрат–аналит свидетельствует об изменении эффективности антенного эффекта, то есть изменении эффективности переноса энергии электронного возбуждения с уровней лигандов (dbm) на резонансные уровни Eu(III). Об этом убедительно свидетельствует анализ временной эволюции спектров возбуждения люминесценции хемосенсорной системы (рисунок 4.9).

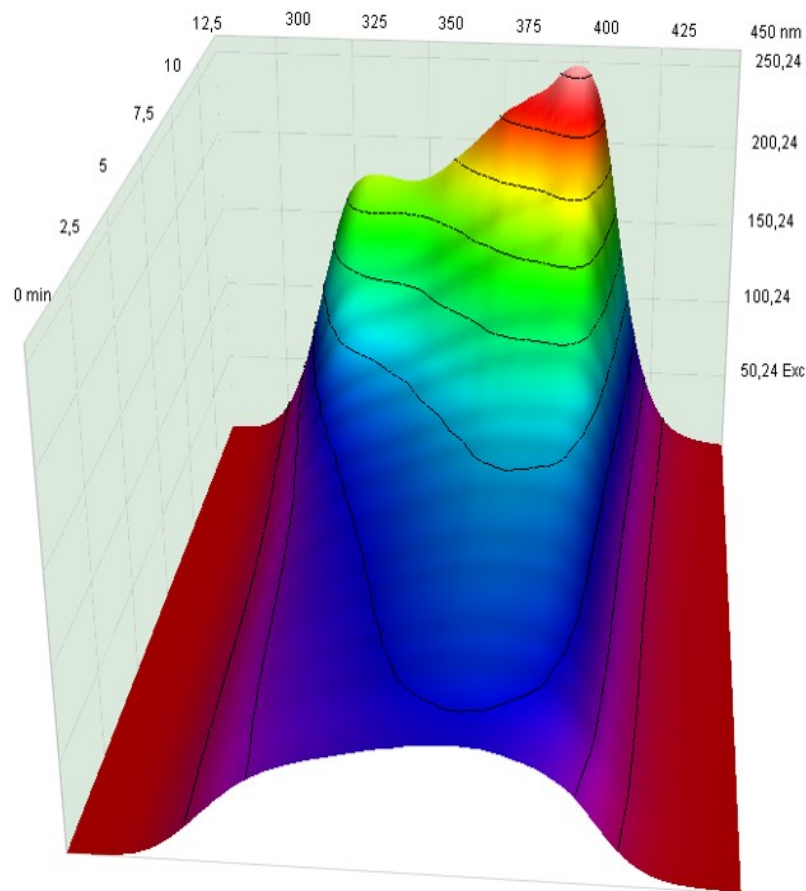


Рисунок 4.9 – Временная эволюция 3D-спектра возбуждения люминесценции хемосенсорной системы  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$

Как видно из рисунка 4.9, в процессе эксперимента наблюдается заметное изменение спектра возбуждения – существенное увеличение интегральной интенсивности полосы возбуждения, при этом происходит заметное перераспределение компонент спектра.

Методом PCA определена молекулярная структура кристалла  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рисунок 4.10) [354–357]. В структуре (XIII) каждый атом

европия независимой молекулы координирует по 7 атомов кислорода, шесть атомов кислорода от трёх молекул дибензоилметана и один от молекулы воды. Таким образом, вокруг иона европия атомы кислорода образуют семивершинник, который можно отнести к искажённой трёхгранной антипризме состава  $[\text{EuO}_7]$  с центрированной крышкой грани (рисунок 4.11) [354].

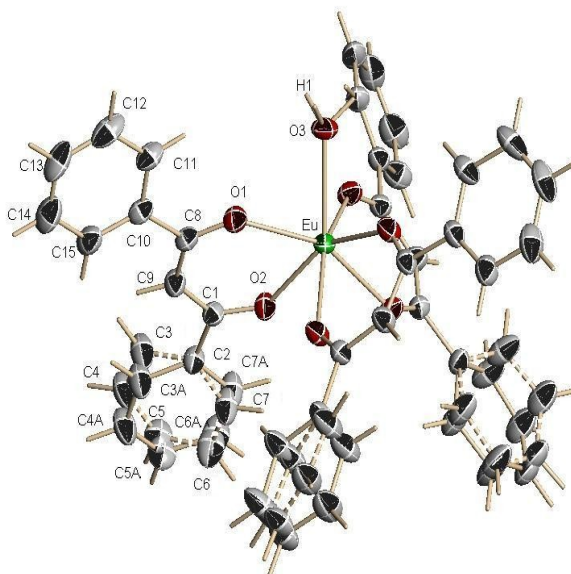


Рисунок 4.10 – Молекулярная структура  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

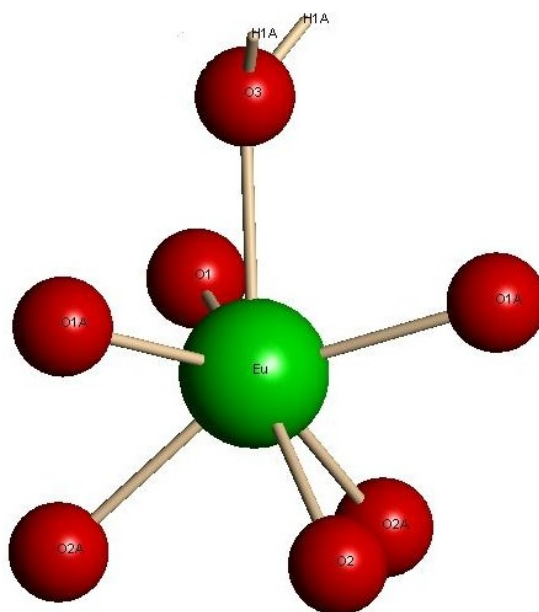


Рисунок 4.11 – Координационный полиэдр соединения  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

На рисунке 4.12 показана структура поверхностного слоя грани кристалла (XIII) в плоскости (001) с молекулами воды, атомы водорода которых ориентированы в свободное пространство, что способствует образованию водородных связей с молекулами аналита [354].

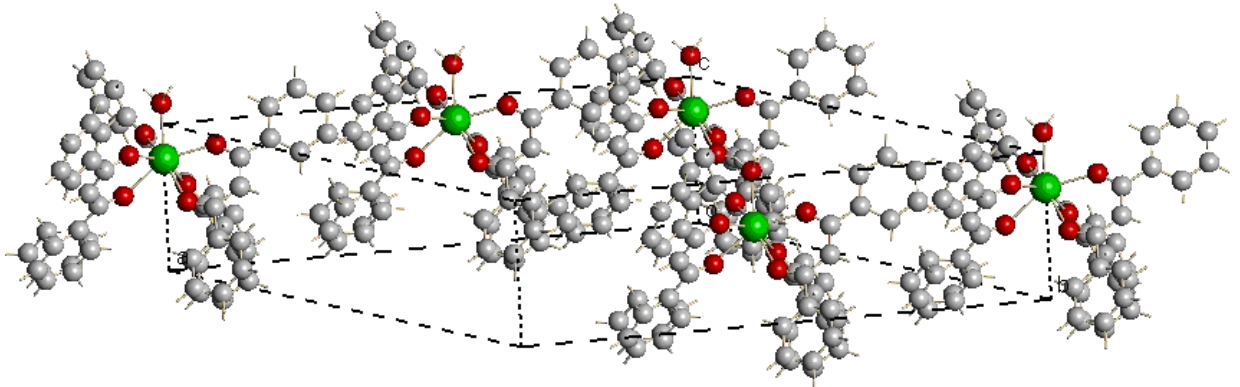


Рисунок 4.12 – Структура поверхности грани кристалла, параллельной плоскости (001) в соединении  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Для выявления детального механизма влияния паров аммиака на люминесцентный отклик к.х.н. Емелиной Т.Б. проведены квантово-химические расчёты комплекса (XIII) с разным количеством молекул воды и аммиака в координационной сфере  $\text{Eu}(\text{III})$ . Согласно расчётам, наиболее нестабильным является безводный комплекс  $\text{Eu}(\text{dbm})_3$ ; появление в координационной сфере молекул воды либо аммиака стабилизирует комплекс. В отсутствие паров аммиака молекула воды удерживается в координационной сфере европия за счёт связи с атомом европия и за счёт водородной связи с атомом кислорода одного из лигандов dbm [354].

Моделирование воздействия паров аммиака на данный комплекс показало, что при подходе молекулы аммиака к комплексу (XIII) образуется прочная связь  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{NH}_3$  (таблица 4.2). Связь молекулы воды с  $\text{Eu}(\text{III})$  при этом ослабевает [354]. Таким образом, квантово-химическое моделирование показывает высокую вероятность связывания внутрисферной молекулы воды в соединении  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с молекулой аммиака и соответствующее ослабление связи молекулы воды с ионом  $\text{Eu}(\text{III})$ ,

Таблица 4.2 – Порядки связей в комплексах  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$

Связь	$\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$
$\text{Eu}-\text{OH}_2$	0,207	0,192
$\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$	-	0,314

что, в свою очередь, блокирует процесс тушения люминесценции  $\text{Eu}(\text{III})$  молекулой воды [354]. Тушение люминесценции комплексов  $\text{Ln}(\text{III})$  молекулами воды хорошо известно [131, 216, 344–346].

Актуальным является разработка высокочувствительных оптических хемосенсоров на основе лантанидсодержащих полимерных материалов. Получены полимерные композиции на основе ПММА и ПЭ с различным содержанием сенсора (XIII). Установлено, что при воздействии паров аммиака на полимерные композиции наблюдается заметный оптический отклик (рисунки 4.13 и 4.14) [354].

К достоинствам ПЭ относятся его инертность, негигроскопичность и относительная фотостабильность. При воздействии паров аммиака наблюдается увеличение интенсивности люминесценции хемосенсора в 4–4,5 раза в зависимости от концентрации люминофора (XIII) в композиции (рисунок 4.13) [354].

Применение в качестве полимерной матрицы ПММА обусловлено его высокой прозрачностью, в том числе и в УФ области спектра и хорошей светостойкостью [358]. При варьировании массовой доли комплекса (XIII) в ПММА от 0,5 до 10 % величина оптического отклика (отношение интенсивности люминесценции образца, обработанного парами аммиака, к интенсивности люминесценции исходного образца) меняется в 1,5–4 раза. Максимальный оптический отклик зафиксирован для композиции 3 с массовой долей (XIII) 2 %. В отличие от сенсоров на основе ПТСХ, отклик сенсоров на основе ПММА регистрируется от более высокой концентрации аммиака, начиная с 200 ppmv (рисунок 4.14) [351, 353, 354].



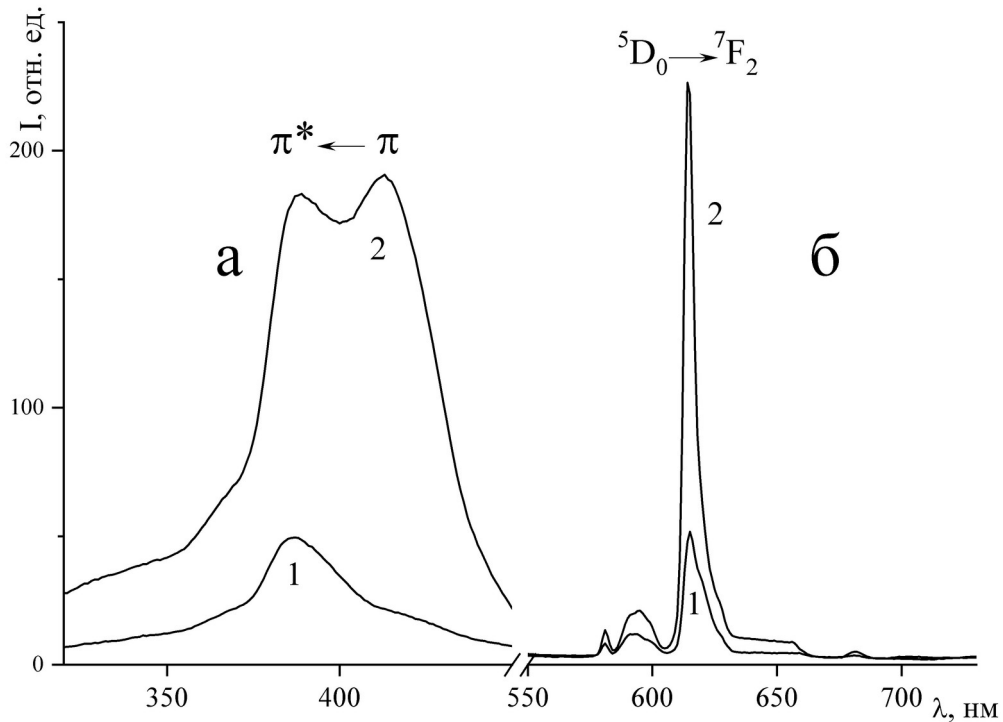


Рисунок 4.13 – Спектры возбуждения люминесценции (а) ( $\lambda_{\text{люм}} = 612$  нм) и люминесценции (б) ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм) комплекса  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в ПЭ (массовая доля  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  1 %): (1) исходный образец, (2) при воздействии паров аммиака при 300 К

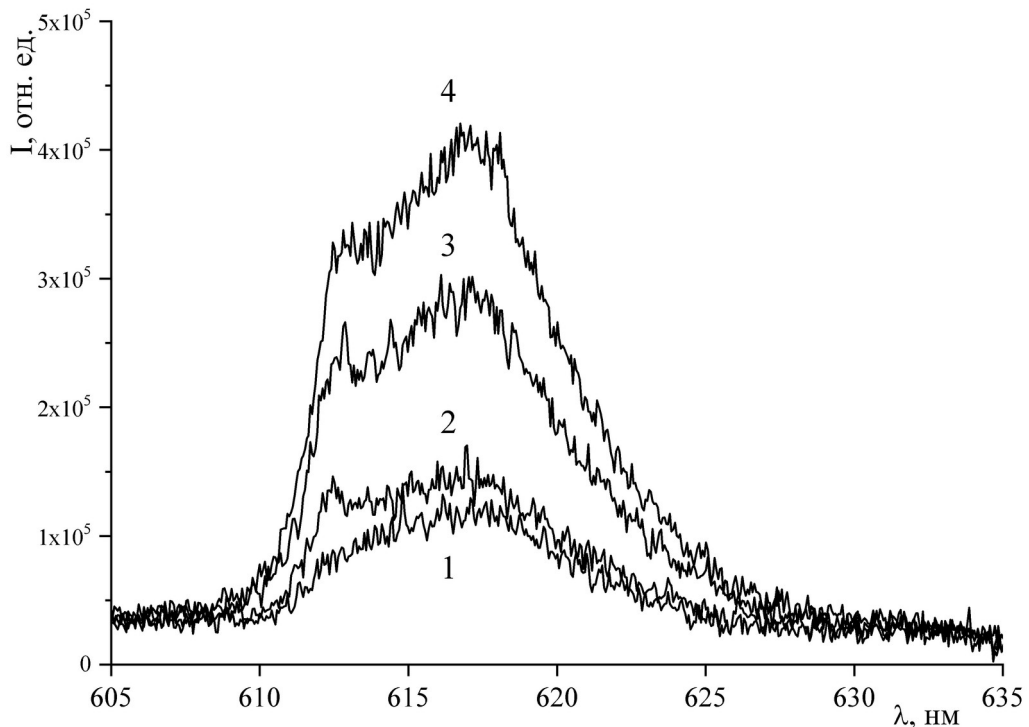


Рисунок 4.14 – Спектр люминесценции  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в ПММА (композиция 1) при различных концентрациях паров  $\text{NH}_3$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм): 1 – 0 ppmv; 2 – 170 ppmv; 3 – 520 ppmv; 4 – 1800 ppmv

Дополнительную информацию о взаимодействии комплекса европия с аммиаком даёт метод кинетической люминесцентной спектроскопии. На рисунке 4.15 представлена кинетика люминесценции, соответственно исходного комплекса в атмосфере насыщенных паров воды и в атмосфере насыщенных паров аммиака [359]. Соответствующие времена жизни люминесценции  $\tau$ :

- для исходного комплекса 540 мкс (ПММА), 400 мкс (ПТСХ),
- в атм. насыщ. паров воды 317 мкс (ПММА), 137 мкс (ПТСХ),
- в атм. насыщ. паров аммиака 639 мкс (ПММА), 538 мкс (ПТСХ).

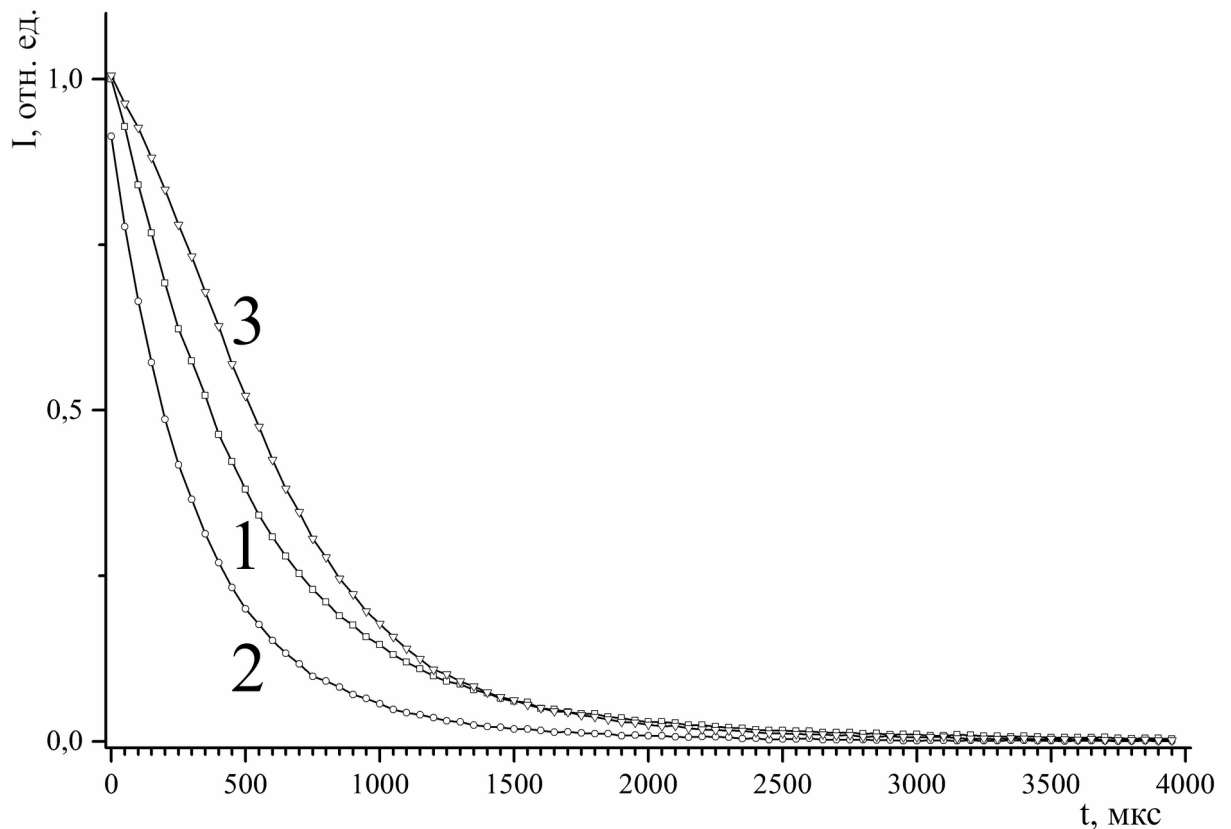


Рисунок 4.15 – Кинетика люминесценции комплекса  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \text{H}_2\text{O}$  в ПММА на воздухе (1); в атмосфере насыщенных паров воды (2); в атмосфере насыщенных паров аммиака и воды (3)

Данные кинетической люминесценции подтверждают результаты стационарной люминесцентной спектроскопии и свидетельствуют об усилении процесса тушения люминесценции комплекса европия в

присутствии избыточного количества тушителей люминесценции – молекул воды (уменьшение  $\tau$  в 1,7 раза), с другой стороны, о блокировании процесса тушения в присутствии паров аналита – молекул аммиака (увеличение  $\tau$  на 18 %) [359].

Установлена обратимость оптического отклика при последовательном впрыскивании аммиака в камеру и последующей её продувке (рисунок 4.16) [353, 354]. Регистрировалась люминесценция на длине волны 615 нм (электродипольный переход  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  иона европия(III)) в присутствии и в отсутствие паров аммиака.

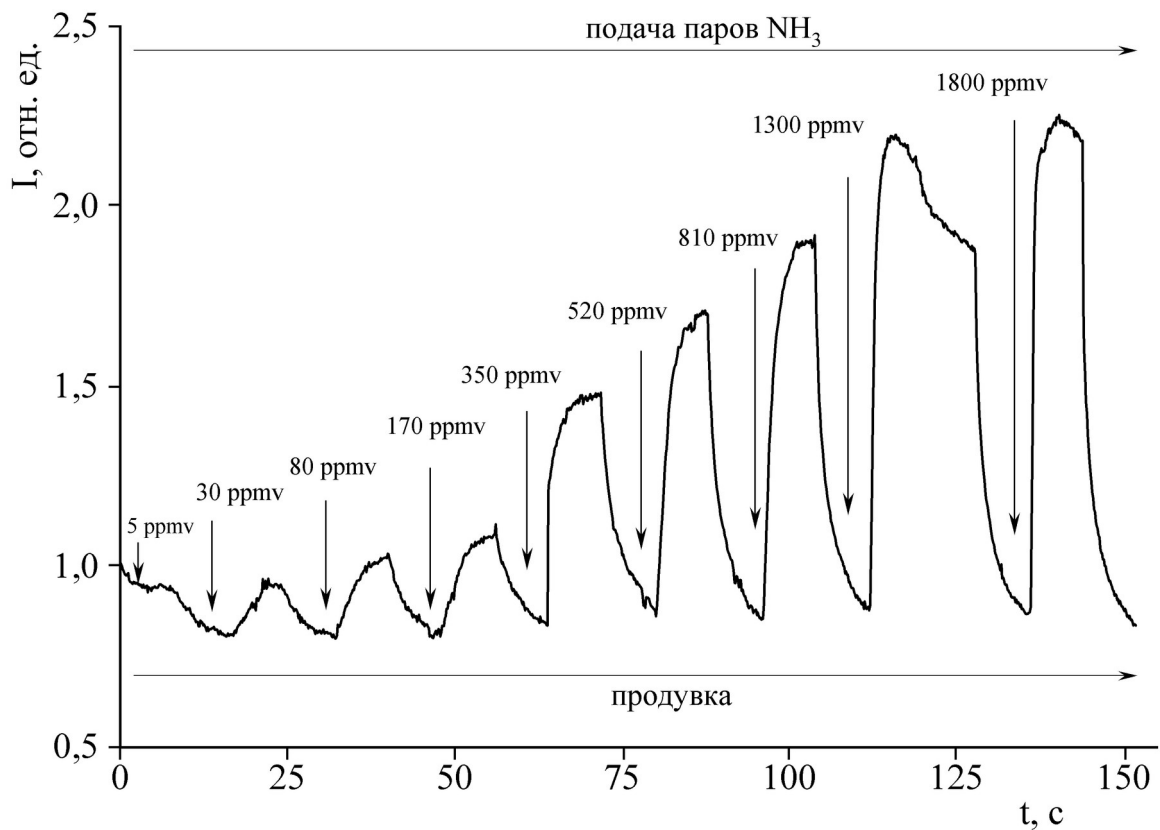


Рисунок 4.16 – Обратимость оптического отклика композиции  $Eu(dbm)_3 \cdot H_2O$  в ПММА при воздействии паров  $NH_3$  ( $\lambda_{\text{люм}} = 612$  нм,  $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм)

На рисунке 4.16 показаны быстрое увеличение интенсивности люминесценции в присутствии паров аммиака и быстрый возврат к первоначальному значению интенсивности при продувке камеры воздухом [353, 354]. Таким образом, данные кинетической и стационарной

люминесцентной спектроскопии и квантово-химических расчётов свидетельствуют о формировании связи между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  в координационной сфере европия(III), что блокирует тушащий эффект высокочастотных ОН-колебаний и приводит к заметному увеличению интенсивности люминесценции комплекса [131, 216, 344–346].

#### 4.3 Хемосенсорные люминесцентные свойства систем $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – метиламин, диметиламин, триметиламин, триэтиламин

Биогенные и летучие амины образуются при разложении аминокислот в метаболических процессах [26, 347], и их аномально высокие концентрации могут указывать на порчу пищевых продуктов [28–30], амины являются также биомаркерами различных заболеваний [31–36, 194, 197]. В связи с этим весьма актуальной задачей является разработка эффективных методов детектирования аминов [200, 348]. В настоящем разделе представлены результаты исследования взаимодействия  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с аминами (метиламин, диметиламин, триметиламин, триэтиламин). Установлено, что при взаимодействии  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с парами аминов наблюдается увеличение интенсивности люминесценции и времени жизни люминесценции (таблица 4.3, рисунки 4.13 и 4.14) [353].

Таблица 4.3 – Относительное изменение интенсивности люминесценции ( $I_{\text{амин}} / I_0$ ) хемосенсора  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в ПММА под действием аминов

Массовая доля, % $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ПММА	$I_{\text{амин}} / I_0$	
	метиламин	диметиламин
0,5	4,4	1,3
1,0	12,3	17,6
2,0	41,1	42,3
6,0	250,3	218,2
8,0	89,8	79,5
10,0	92,7	76,1

Данные таблицы 4.3 свидетельствуют, что люминесцентный хемосенсорный отклик существенно зависит от содержания люминофора в полимерной матрице. Максимальный оптический отклик регистрируется для массовой доли люминофора в ПММА 6 %, значения  $I_{\text{амин}} / I_0$  равны 250,3 для метиламина и 218,2 для диметиламина. По-видимому, именно для такой концентрации люминофора реализуется оптимальный баланс между взаимодействием аналит–субстрат с одной стороны и эффективностью концентрационного тушения люминесценции с другой. О влиянии концентрационного тушения на сенсорный отклик свидетельствует то, что при дальнейшем увеличении концентрации люминофора в полимере величина оптического отклика понижается [353].

Таблица 4.4 – Люминесцентный хемосенсорный отклик для комплексов Eu(III) в ПММА. Времена жизни люминесценции

Аналит	Eu(dbm) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Eu(ba) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Eu(pphba) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Eu(nfac) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O
	τ, мкс			
Воздух	540	501	580	344
Пары воды	317	218	393	43
Аммиак	639	605	288	195
Метиламин	884	889	373	525

В таблице 4.4 представлены данные кинетической люминесцентной спектроскопии при исследовании хемосенсорных свойств β-дикетонатов Eu(III) в ПММА. Как видно из данных таблицы 4.4, для всех комплексов Eu(III) наблюдается заметное уменьшение времени жизни люминесценции при воздействии паров воды, что естественно объясняется тушащим действием высокочастотных ОН-колебаний [131, 216, 344–346]. Максимальный сенсорный отклик наблюдается для комплексов Eu(dbm)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (XIII) и Eu(ba)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (X) при действии метиламина, увеличение времени жизни люминесценции на 64 и 77 % соответственно. О сильном тушащем действии паров воды на люминесценцию свидетельствует пример комплекса

$\text{Eu}(\text{nfac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (XVI), для которого при воздействии паров воды наблюдается практически полное тушение люминесценции (уменьшение  $\tau$  на 88 %). При воздействии паров водного раствора аммиака также наблюдается уменьшение величины  $\tau$  на 43 %. Однако при воздействии паров метиламина, даже в присутствии паров воды, наблюдается возрастание  $\tau$  на 53 %. Эти результаты согласуются с данными таблицы 4.1, где представлены результаты исследования хемосенсорных свойств ряда  $\beta$ -дикетонатов  $\text{Eu}(\text{III})$ , нанесённых на ПТСХ и фильтровальную бумагу [351]. В таблице 4.4 приведены данные для комплекса  $\text{Eu}(\text{pPhba})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (III), для которого наблюдается уменьшение  $\tau$  под действием всех аналитов: паров воды, паров водного раствора аммиака и паров водного раствора метиламина. Это интересный пример влияния матрицы на хемосенсорные свойства. Действительно, в отличие от матрицы ПММА, для данного комплекса на ПТСХ и на фильтровальной бумаге (таблица 4.1) наблюдается незначительный люминесцентный отклик [351]. На рисунке 4.17 показана кинетика люминесценции комплекса  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , нанесённого на ПТСХ ( $C = 10^{-2}$  моль/л) при воздействии паров воды и паров метиламина. Время жизни возбуждённого состояния уменьшается под тушащим действием паров воды на 66 % и возрастает на 35 % при действии метиламина [359, 360].

В ПЭ матрице также наблюдается высокая чувствительность хемосенсора  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  к метиламину. На рисунке 4.18 показано воздействие возрастающих концентраций паров метиламина, причём оптический отклик начинается уже с минимальной регистрируемой концентрации метиламина – 7 ppbv [359, 360]. Обнаружена обратимость оптического отклика  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в ПЭ (массовая доля комплекса 0,05 %) при воздействии паров метиламина в герметичной камере (рисунок 4.19). Проводилась непрерывная регистрация люминесценции на длине волны 615 нм при воздействии воздушного потока насыщенного парами метиламина и при отсутствии паров метиламина.

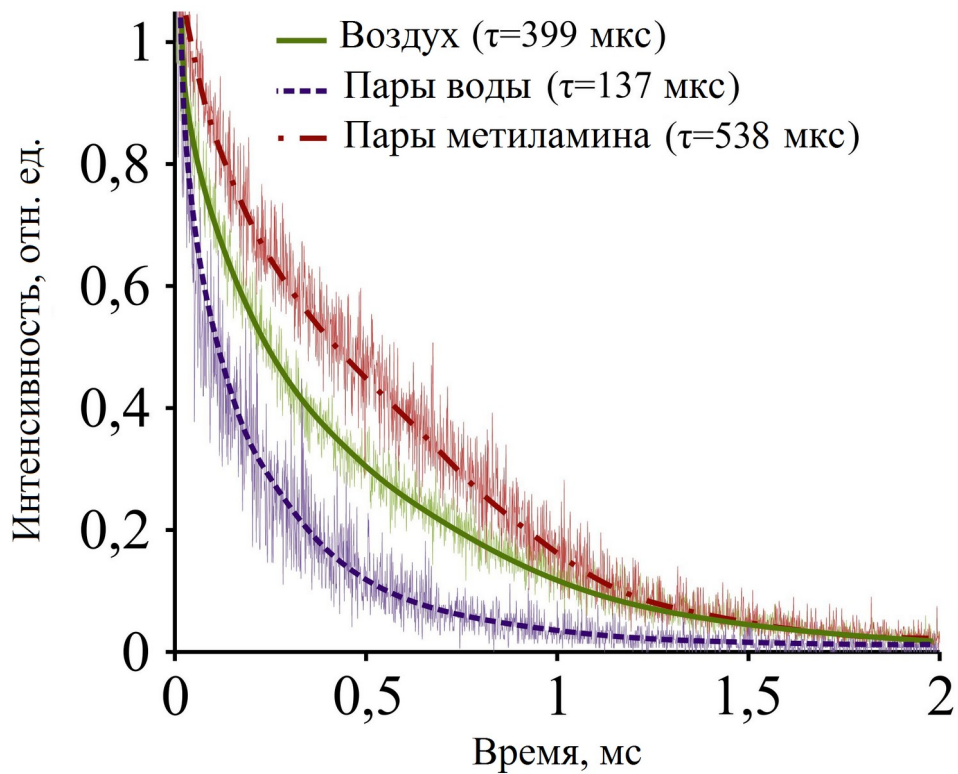


Рисунок 4.17 – Кинетика люминесценции комплекса  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , нанесённого на ПТСХ ( $C = 10^{-2}$  моль/л), при воздействии аналитов ( $\lambda_{\text{люм}} = 612$  нм,  $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм)

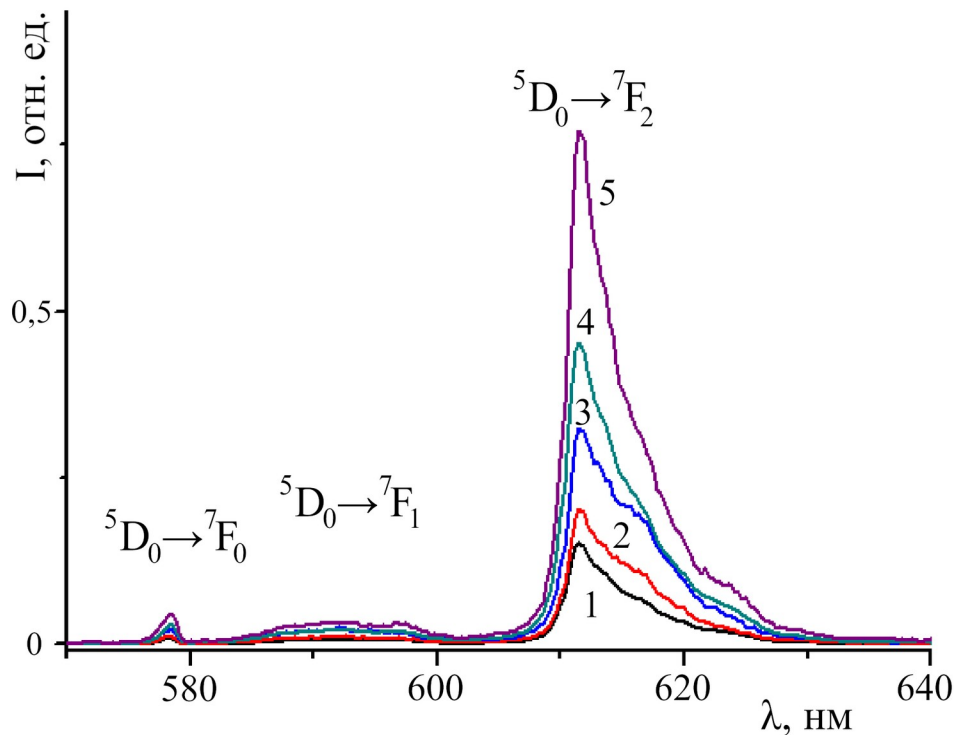


Рисунок 4.18 – Спектры люминесценции комплекса  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в ПЭ (массовая доля комплекса 0,05 %) при различных концентрациях паров метиламина ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм): 1 – 0 ppbv; 2 – 7 ppbv; 3 – 20 ppbv; 4 – 40 ppbv; 5 – 130 ppbv

Наблюдается быстрое возрастание интенсивности люминесценции сенсора в присутствии метиламина и быстрое возвращение значения интенсивности при продувке камеры воздухом (рисунок 4.19).

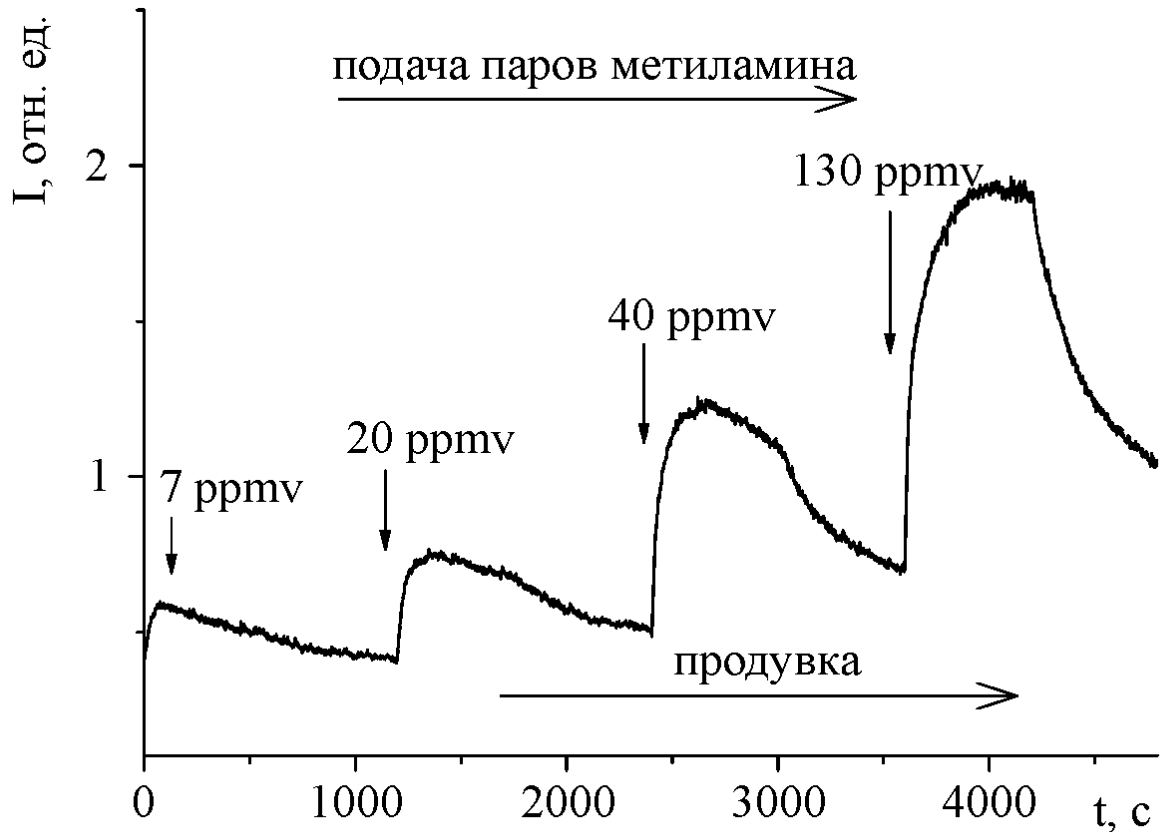


Рисунок 4.19 – Обратимость оптического люминесцентного отклика  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в ПЭ (массовая доля комплекса 0,05 %) в присутствии паров метиламина ( $\lambda_{\text{люм}} = 612 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{возб}} = 380 \text{ нм}$ )

Наблюдаемый люминесцентный отклик в системе хемосенсор – метиламин может быть объяснён блокированием процесса тушения люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  на высокочастотных ОН-колебаниях молекулы воды в координационной сфере комплекса. Оптический отклик наблюдается также при воздействии смеси паров воды и метиламина [359, 360]. Следует отметить, что эффективность оптического отклика сенсора  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  для ряда аминов (метиламин, диметиламин, триметиламин, триэтиламин) в этом ряду уменьшается, что можно объяснить предполагаемым механизмом



возникновения сенсорного отклика, связанного с взаимодействием молекулы аналита с внутрисферной молекулой воды (рисунок 4.20).

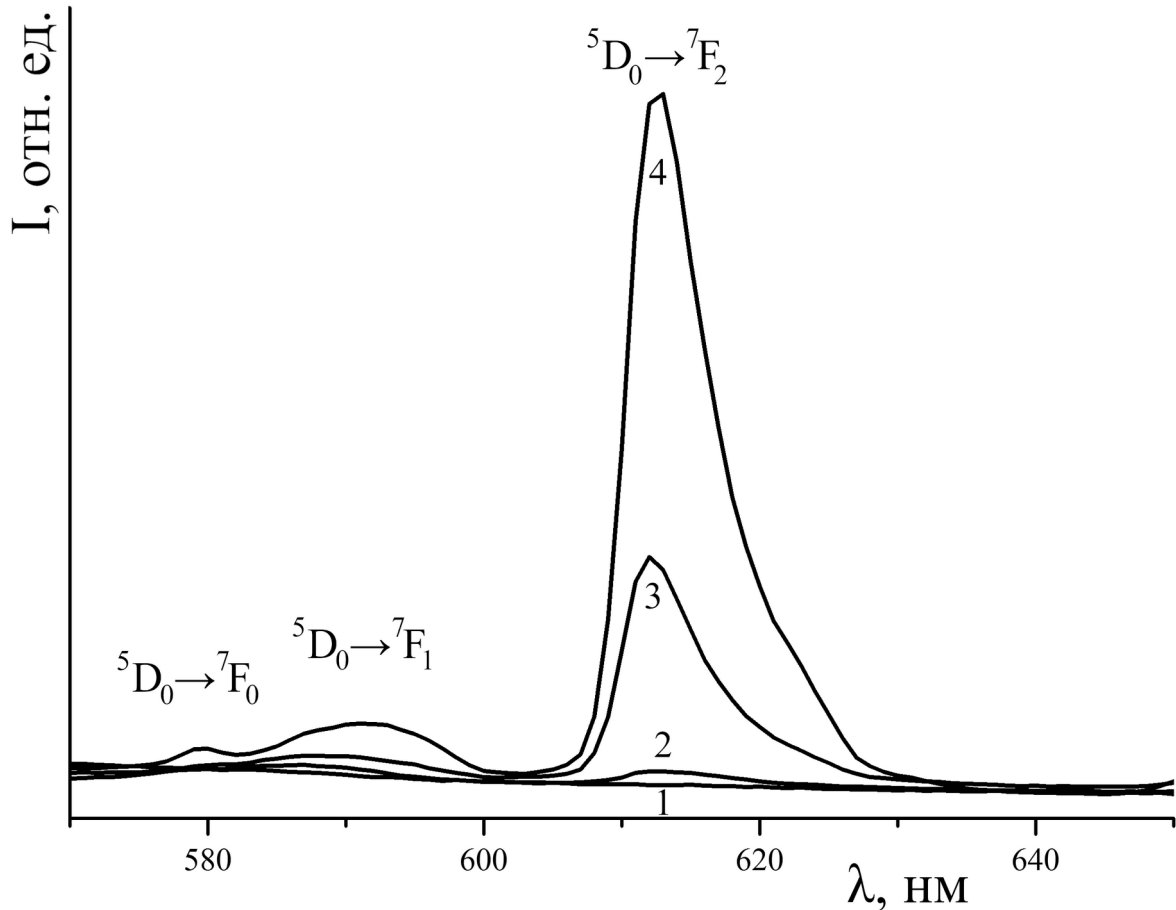


Рисунок 4.20 – Люминесцентный отклик на насыщенные пары аминов. Полимерная композиция на основе ПММА с массовой долей  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1\%$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 380 \text{ нм}$ ): 1 – воздух; 2 – триметиламин; 3 – диметиламин; 4 – метиламин

Такое взаимодействие будет определяться как стерическими затруднениями при подходе молекулы аналита к координационной сфере комплекса, так и летучестью аналита в условиях эксперимента. Геометрический размер и масса исследуемых аминов возрастают в гомологическом ряду: метиламин, диметиламин, триметиламин; в этом же ряду летучесть аналита падает. В совокупности эти факторы полностью объясняют спектры на рисунке 4.20.

О сильном тушащем действии паров воды на люминесценцию свидетельствуют данные рисунка 4.21, из которых видно, что при воздействии паров воды наблюдается существенное тушение люминесценции (интенсивность люминесценции модельного образца хемосенсора уменьшается в течение 10 минут в 8 раз) [361].

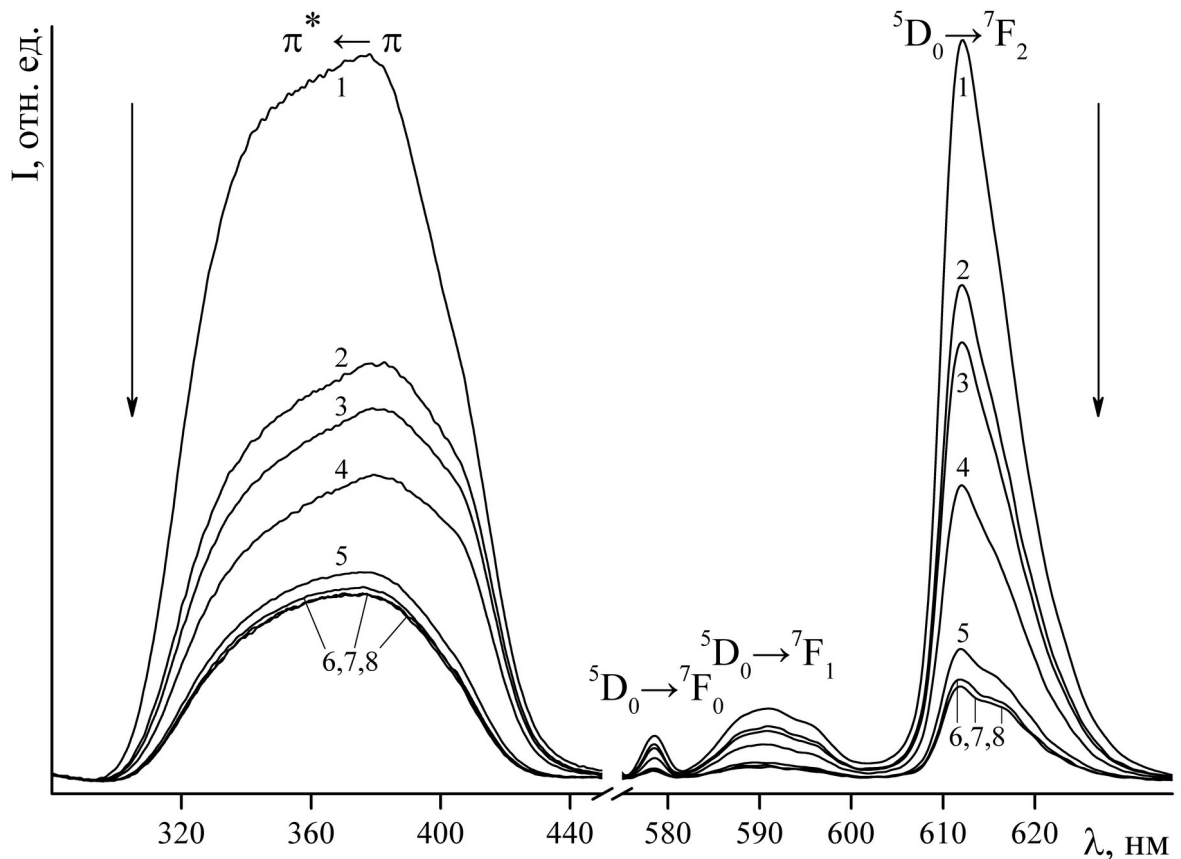


Рисунок 4.21 – Спектры возбуждения люминесценции (слева) и люминесценции (справа) хемосенсора (XIII) при воздействии паров воды.

Спектры люминесценции: 1 – 0 с, 2 – 26 с, 3 – 38 с, 4 – 86 с, 5 – 326 с, 6 – 602 с, 7 – 900 с, 8 – 1800 с. Спектры возбуждения люминесценции: 1 – 0 с, 2 – 30 с, 3 – 56 с, 4 – 108 с, 5 – 342 с, 6 – 576 с, 7 – 888 с, 8 – 1770 с

Следует отметить, что после просушки образца хемосенсора интенсивность люминесценции полностью восстанавливается [351, 353, 354, 359–361].

В отличие от паров воды, при воздействии на хемосенсор паров водных растворов аммиака и диметиламина регистрируется увеличение интенсивности люминесценции, то есть, несмотря на присутствие паров

воды, аммиак и диметиламин производят сенсibiliзирующее действие (рисунок 4.22). На рисунке 4.22, где представлена эволюция спектров возбуждения люминесценции в зависимости от времени, следует отметить зарегистрированную с помощью спектрофлуориметра сложную последовательность преобразований огибающей спектров [361].

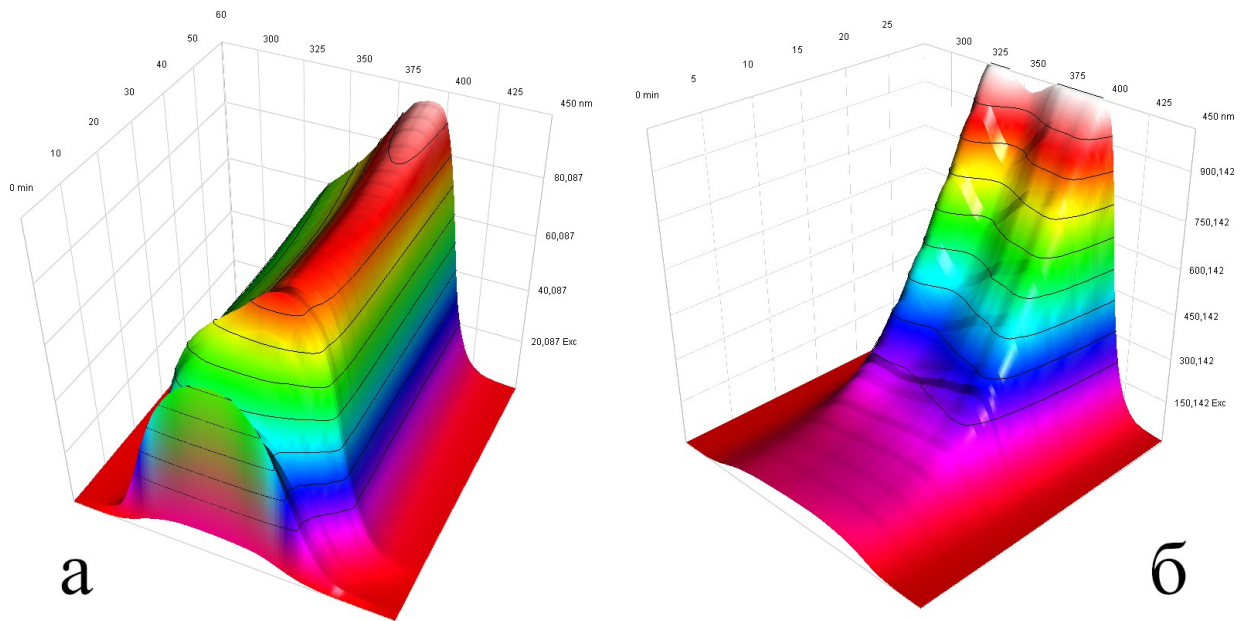


Рисунок 4.22 – 3D-спектры возбуждения люминесценции хемосенсора (XIII) при воздействии паров диметиламина(а) и аммиака(б)

Рассмотрим более подробно воздействие паров водного раствора диметиламина на образец хемосенсора (XIII). На рисунках 4.22(а) и 4.23 показано, что в начальный период воздействия аналита наблюдается быстрое увеличение интенсивности люминесценции без перестройки штарковских компонент спектра [361]. Это свидетельствует о том, что сенсibiliзирующее действие аналита на модельный хемосенсор  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в начальный период происходит без явной перестройки внутренней сферы  $\text{Eu}(\text{III})$  и проявляется в усилении антенного эффекта за счёт увеличения эффективности переноса энергии лиганд – металл [22]. Такое обратимое действие характерно для многих летучих аминов и аммиака, даже при минимальных концентрациях аналита ( $\sim 5$  ppbv), как это показано ранее [351, 353, 354, 359, 360].

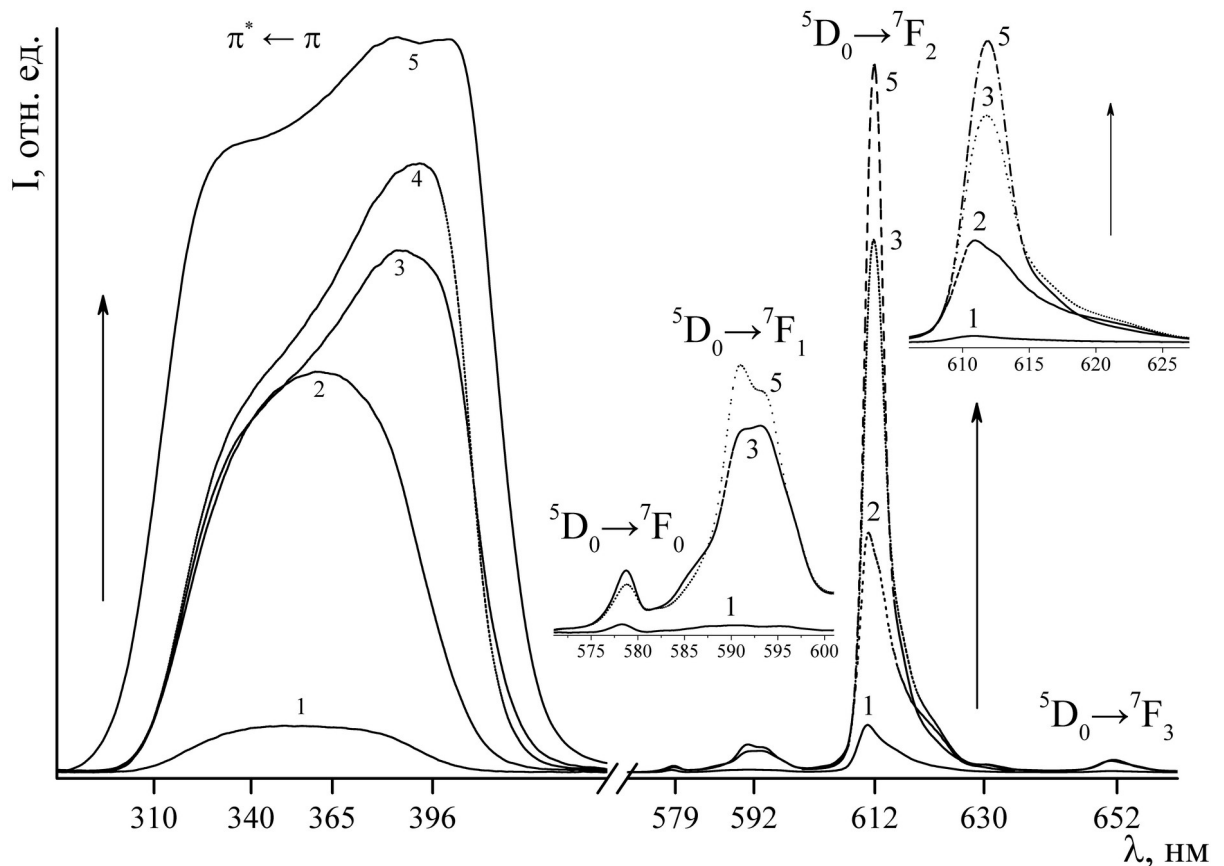


Рисунок 4.23 – Спектры возбуждения люминесценции (слева) и люминесценции (справа) хемосенсора (XIII) при воздействии паров диметиламина. Спектры люминесценции: 1 – 0 с, 2 – 20 с, 3 – 17 мин, 5 – 143 мин. Спектры возбуждения люминесценции: 1 – 0 с, 2 – 30 с, 3 – 18 мин, 4 – 71 мин, 5 – 145 мин. На вставках показано изменение штарковской структуры переходов  ${}^5D_0 - {}^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2$ )

При дальнейшем воздействии паров диметиламина наблюдается кратковременное понижение интенсивности люминесценции с изменением штарковской структуры спектров люминесценции (рисунок 4.23, вставки) и заметное изменение структуры спектров возбуждения люминесценции (рисунок 4.22(a)). Это может свидетельствовать о явной перестройке внутренней координационной сферы Eu(III). Уменьшение интенсивности люминесценции в этот период в основном вызвано тушащим действием молекул воды [361]. В дальнейшем с течением времени наблюдается рост интенсивности люминесценции с выходом на плато. Это свидетельствует об ослаблении тушащего действия паров воды и превалировании процессов сенсibilизации люминесценции при действии паров диметиламина. О

перестройке внутренней координационной сферы  $\text{Eu(III)}$  и изменении симметрии кристаллического поля ближайшего окружения европия свидетельствует изменение штарковской структуры переходов  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ ,  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  и  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  (рисунок 4.23, вставки). Помимо изменения штарковской структуры для перехода  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  при воздействии аналита характерен отчётливый батохромный сдвиг полосы люминесценции ( $\sim 1$  нм) [361]. Рассмотрим воздействие паров водного раствора аммиака на модельный образец хемосенсора (XIII). Из данных рисунка 4.22(б), где представлена эволюция 3D-спектров возбуждения люминесценции во времени, видно, что при воздействии аммиака регистрируется сложная последовательность преобразования спектров [361]. На рисунке 4.24 представлена эволюция спектров возбуждения ФЛ и ФЛ хемосенсора при действии аммиака.

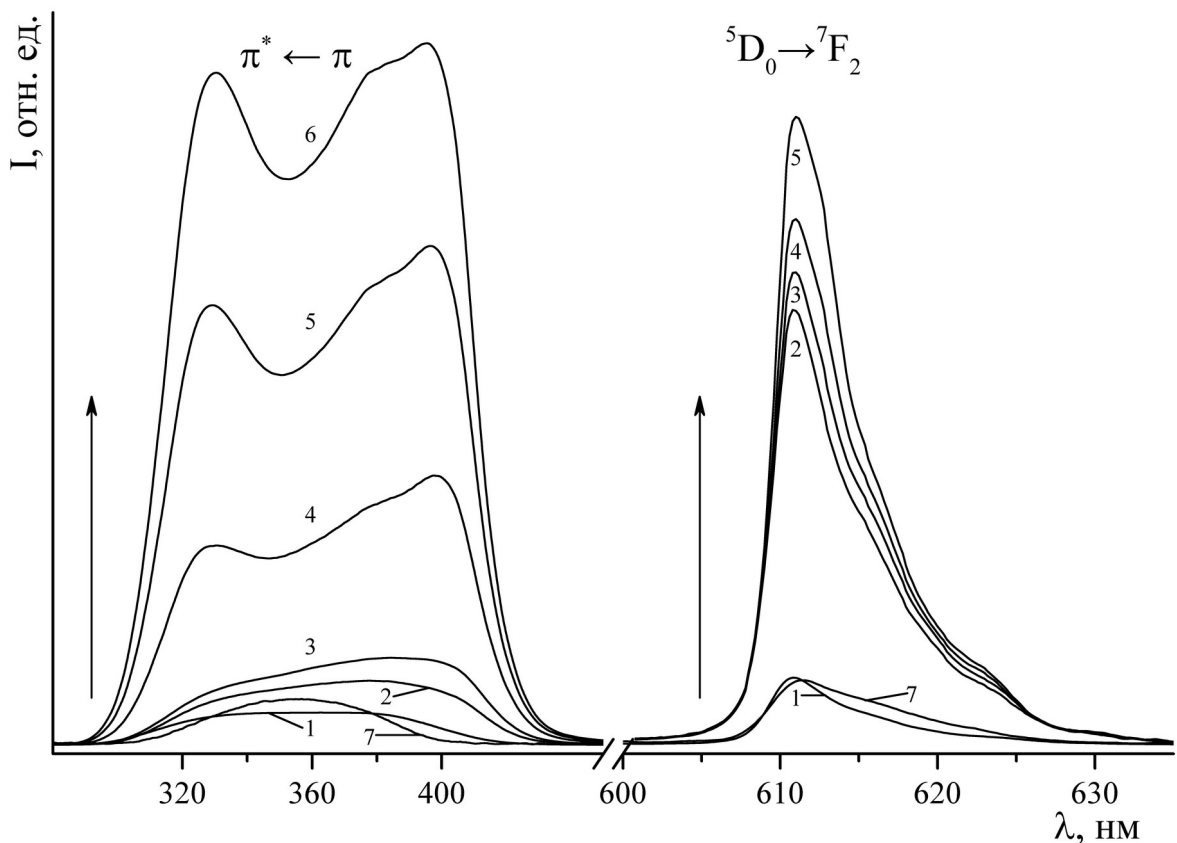


Рисунок 4.24 – Спектры возбуждения люминесценции (слева) и люминесценции (справа) хемосенсора (XIII) при воздействии паров аммиака.

Спектры люминесценции: 1 – 0 с, 2 – 20 с, 3 – 65 с, 4 – 545 с, 5 – 880 с.

Спектры возбуждения люминесценции: 1 – 0 с, 2 – 30 с, 3 – 310 с, 4 – 980 с, 5 – 21 мин, 6 – 25 мин, 7 – после продувки камеры и просушки образца

С течением времени наблюдается последовательный рост интенсивности спектральных полос, после 15 минут воздействия аналита интенсивность люминесценции электродипольного  $^5D_0 - ^7F_2$  перехода возрастает в 10 раз. При этом наблюдаются радикальные изменения структуры полосы возбуждения люминесценции – с течением времени при воздействии аммиака широкая диффузная полоса (355 нм) преобразуется в отчётливый триплет (330 нм, 380 нм, 395 нм). Эти данные свидетельствуют о том, что при воздействии молекул аммиака происходит перестройка внутренней координационной сферы Eu(III) и модуляция антенного эффекта, то есть изменение эффективности переноса энергии электронного возбуждения лиганд – металл [361]. При дальнейшем воздействии аммиака на модельный хемосенсор (через 84 минуты) происходит трансформация спектров возбуждения люминесценции – расщепление полосы 355 нм на дублет с максимумами 322 нм и 395 нм (рисунок 4.25).

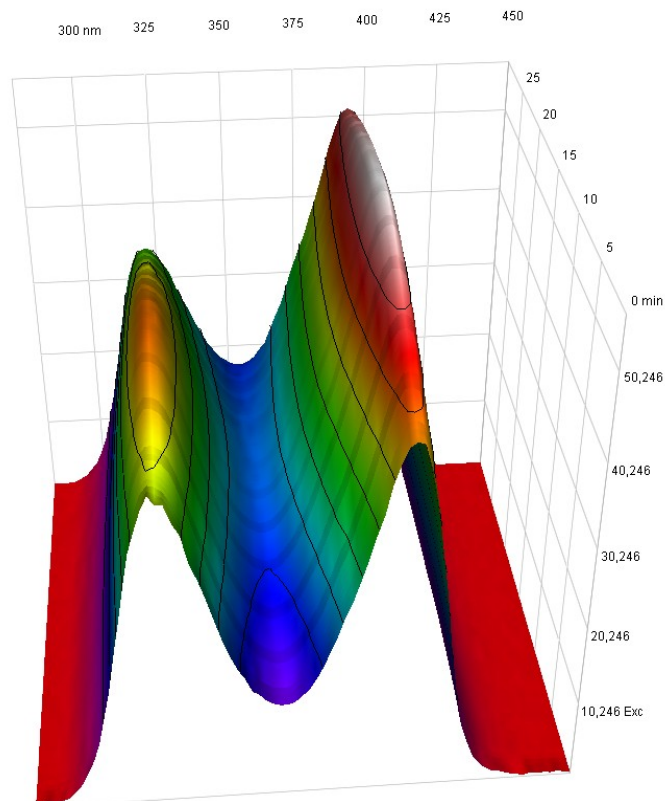


Рисунок 4.25 – 3D-спектр возбуждения люминесценции хемосенсора (XIII) при воздействии паров аммиака

Возрастание и выход на плато интенсивности люминесценции свидетельствует об ослаблении тушащего действия паров воды и превалировании процессов сенсбилизации люминесценции при действии паров аммиака [361].

Важной особенностью модельного хемосенсора  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  является обратимость взаимодействия субстрат–аналит, при продувке и просушке образца хемосенсора интенсивность люминесценции восстанавливается (рисунок 4.24, спектр 7) [351, 353, 354, 359–361].

Следует отметить, что имеющаяся в наличии приборная база позволяет одновременно фиксировать трёхмерную поверхность, составленную из огибающих спектра возбуждения и огибающих спектра люминесценции, но такая фиксация имеет смысл при статической картине. При скоротечном изменении картины имеет смысл фиксировать или спектр возбуждения, или спектр люминесценции плюс измерение времени процесса, поэтому серии спектров люминесценции и возбуждения люминесценции не всегда синхронизированы по времени. Серии спектров люминесценции и возбуждения люминесценции приведены для полноты сравнения и иллюстрации последовательности фаз процесса, который в разных сериях экспериментов идёт одинаково, незначительно отличаясь по скорости. Проведено исследование [361], в котором для ускорения процесса было применено повышение температуры среды до 30 °С (рисунок 4.26). Полученные данные, в частности показанные на рисунке 4.26, свидетельствуют о том, что при исследовании хемосенсорных свойств лантанидных комплексов помимо анализа полос люминесценции дополнительный анализ спектров возбуждения люминесценции является необходимым методом исследования взаимодействия субстрат–аналит. Действительно, характерной особенностью эволюции спектров возбуждения люминесценции является селективность по отношению к аналиту, значительные изменения спектров возбуждения (рисунок 4.26) в хемосенсорном процессе увеличивают информативность по сравнению с

анализом одних только спектров люминесценции. А для таких аналитов, как аммиак и метиламин, исследование хемосенсорного процесса только путём изучения спектров люминесценции без изучения спектров возбуждения совершенно недостаточно.

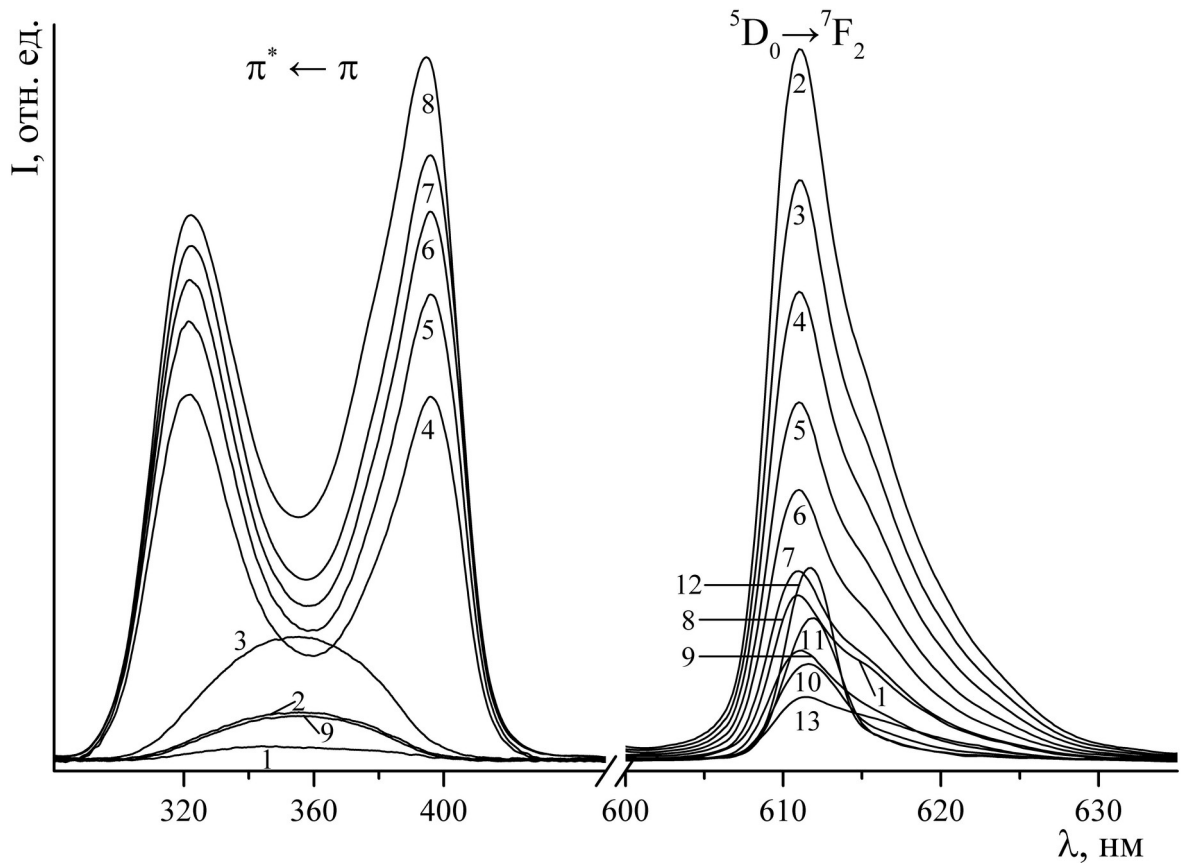


Рисунок 4.26 – Спектры возбуждения люминесценции (слева) и люминесценции (справа) хемосенсора (XIII) при воздействии паров аммиака при 30 °С. Спектры люминесценции: 1 – 0 с, 2 – 20 с, 3 – 110 с, 4 – 260 с, 5 – 470 с, 6 – 720 с, 7 – 1080 с, 8 – 1800 с, 9 – 2520 с, 10 – 3580 с, 11 – 72 мин, 12 – после продувки камеры и просушки образца. Спектры возбуждения люминесценции: 1 – 0 с, 2 – 26 с, 3 – 858 с, 4 – 67 мин, 5 – 78 мин, 6 – 84,5 мин, 7 – 88 мин, 8 – 99,6 мин, 9 – после продувки камеры и просушки образца

Анализ экспериментальных данных убедительно свидетельствует о своеобразии эволюции спектров возбуждения люминесценции – при воздействии паров воды (рисунок 4.21) происходит монотонное уменьшение интенсивности полос без изменения контура полосы. С другой стороны, при воздействии аммиака (рисунки 4.24, 4.26) и диметиламина (рисунок 4.23)



происходит возрастание интенсивности полос, и контуры полос трансформируются в дублет и триплет с различным соотношением интенсивностей компонент. Подобная селективность эволюции спектров возбуждения люминесценции может быть полезна при анализе экспериментальных данных при исследовании хемосенсорных свойств лантанидных комплексов [361].

На рисунке 4.27 представлены 3D-спектры возбуждения люминесценции комплекса  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на ПТСХ ( $C = 10^{-2}$  моль/л) ( $\lambda_{\text{люм}} = 612$  нм) при воздействии паров аналитов: а) аммиака, б) метиламина, в) триметиламина, г) триэтиламина [361].

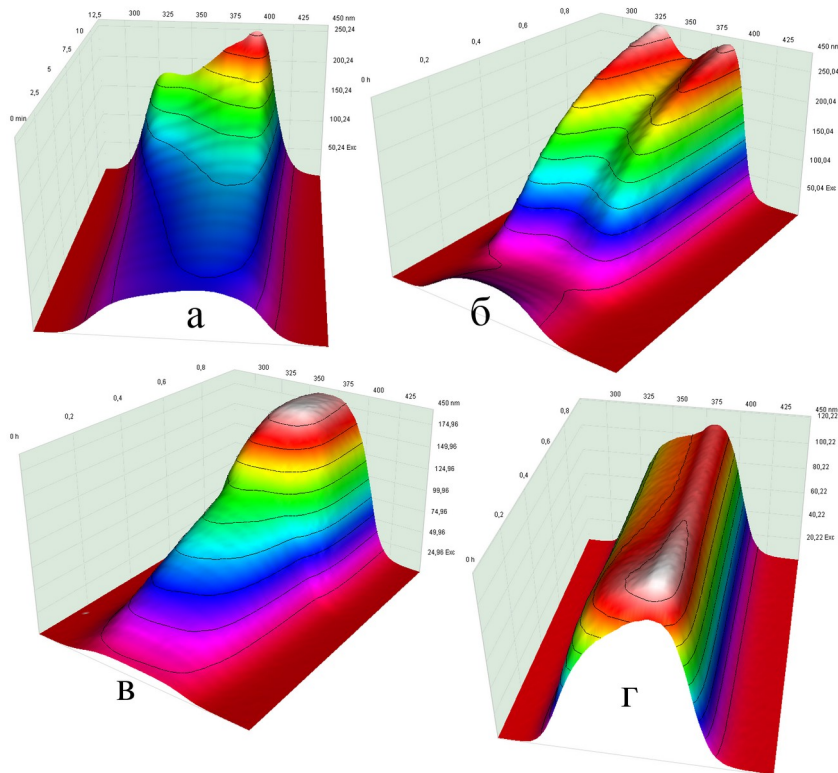


Рисунок 4.27 – 3D-спектры возбуждения люминесценции комплекса  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на ПТСХ ( $C = 10^{-2}$  моль/л) ( $\lambda_{\text{люм}} = 612$  нм) при воздействии паров аналитов: а) аммиака, б) метиламина, в) триметиламина, г) триэтиламина

Эволюция спектров возбуждения люминесценции во времени наглядно показывает происходящие в координационной сфере комплекса изменения, вызванные воздействием аналита. В отличие от спектров люминесценции, в

которых при воздействии аналитов наблюдается рост интенсивности люминесценции, но изменения штарковской структуры спектра весьма незначительны (рисунки 4.23, 4.28, 4.32), в спектрах возбуждения помимо роста интенсивности полос наблюдается значительные изменения структуры полосы (рисунки 4.22–4.27, 4.29–4.31, 4.33, 4.34). На рисунке 4.28 показано изменение спектра люминесценции при воздействии на  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  метиламина. О перестройке внутренней координационной сферы  $\text{Eu}(\text{III})$  и изменении симметрии кристаллического поля ближайшего окружения европия свидетельствует изменение штарковской структуры переходов  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ ,  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  и  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  (рисунок 4.28). Помимо изменения штарковской структуры для перехода  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  при воздействии аналита характерен отчётливый батохромный сдвиг полосы люминесценции ( $\sim 1$  нм) [361].

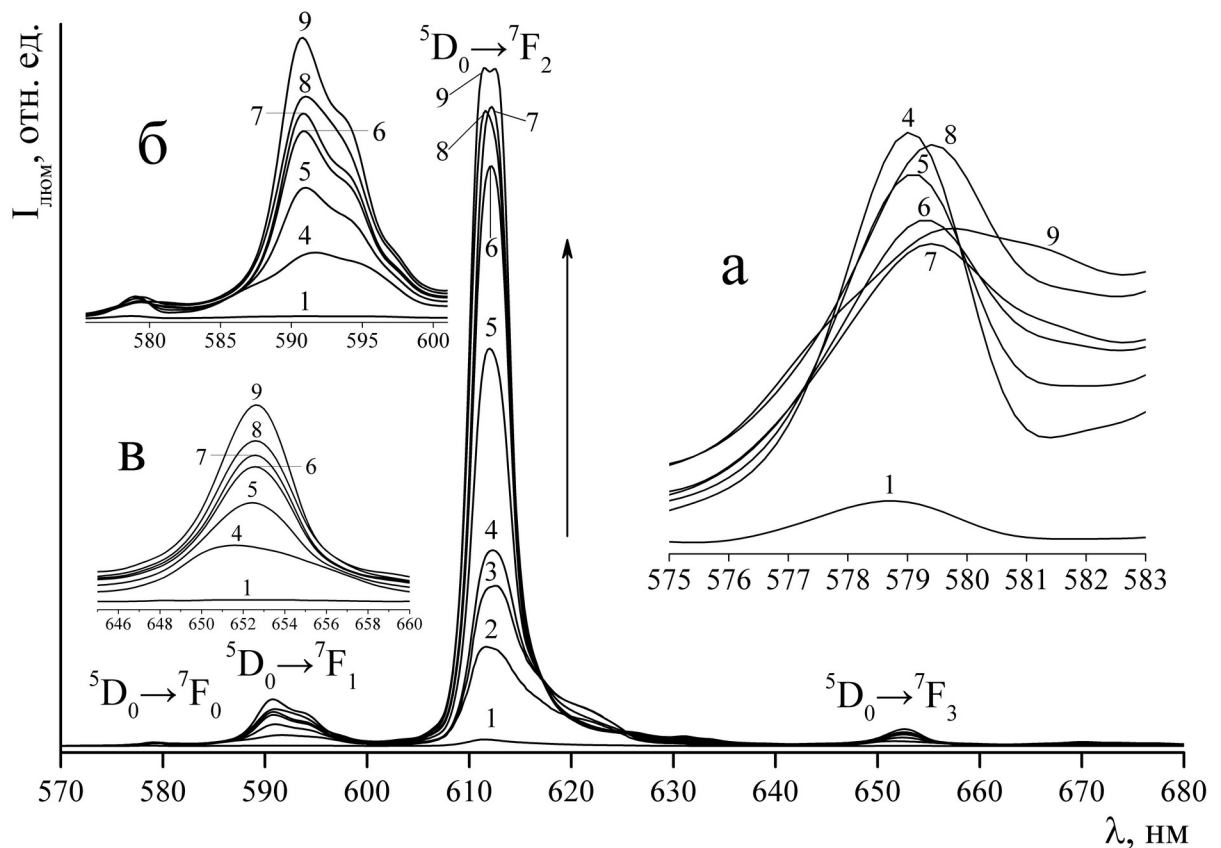


Рисунок 4.28 – Спектры люминесценции хемосенсора (XIII) при воздействии паров метиламина: 1 – 0 с, 2 – 20 с, 3 – 882 с, 4 – 17 мин, 5 – 25 мин, 6 – 35 мин, 7 – 45 мин, 8 – 3 ч, 9 – 24 ч. На вставках показано изменение штарковской структуры переходов  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$  ( $j = 0(\text{а}), 1(\text{б}), 3(\text{в})$ )

Следует подчеркнуть высокую селективность хемосенсора на воздействие различных аминов, особенно значительные изменения в спектрах возбуждения люминесценции наблюдаются при воздействии на  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  паров метиламина (рисунок 4.29) и паров аммиака (рисунки 4.24 и 4.26). Например, в случае воздействия на (XIII) паров метиламина исходная диффузная полоса возбуждения ( $\lambda_{\text{возб}} = 359 \text{ нм}$ ) постепенно по мере воздействия паров метиламина трансформируется в отчётливо выраженный симметричный дублет с неглубокой седловиной посередине (рисунки 4.27(б) и 4.29).

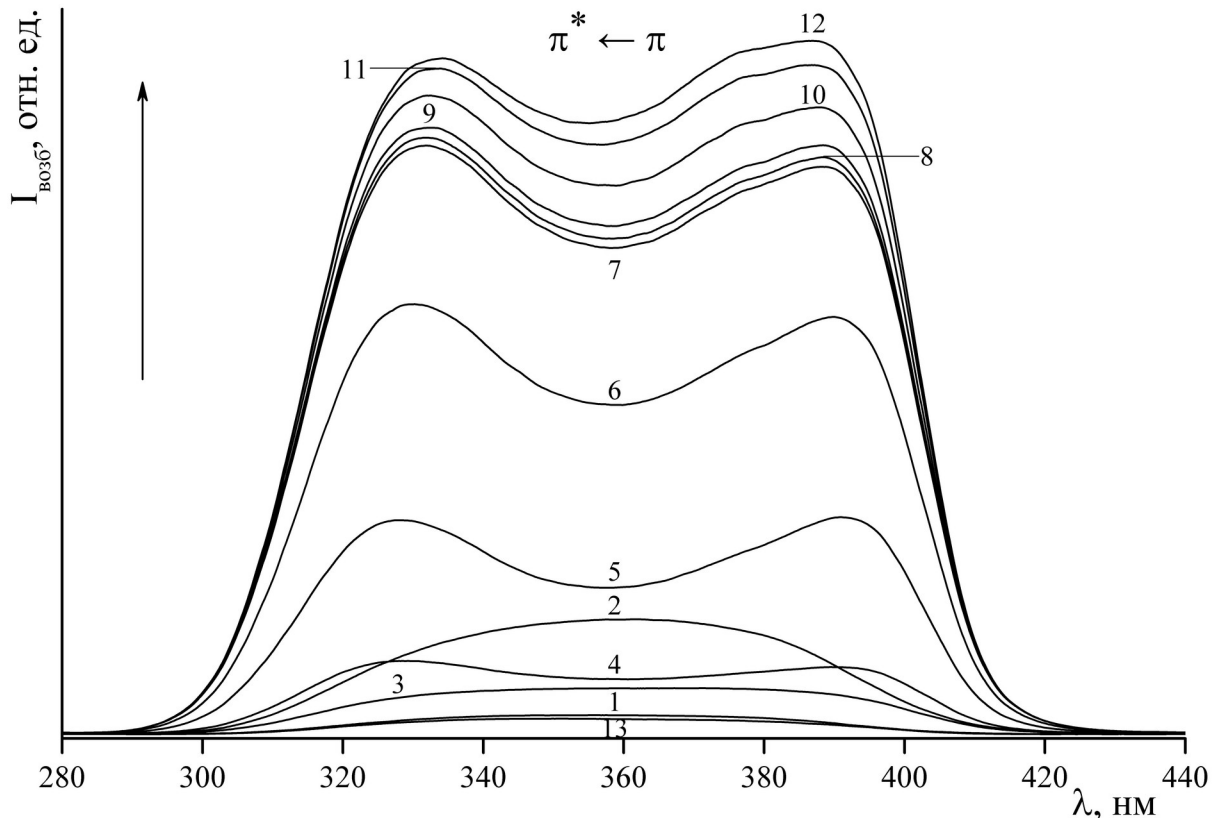


Рисунок 4.29 – Спектры возбуждения люминесценции хемосенсора (XIII) при воздействии паров метиламина: 1 – 0 с, 2 – 26 с, 3 – 624 с, 4 – 832 с, 5 – 1248 с, 6 – 2028 с, 7 – 3562 с, 8 – 61 мин, 9 – 62 мин, 10 – 66 мин, 11 – 71 мин, 12 – 75 мин, 13 – после продувки камеры и просушки образца

Эти данные свидетельствуют, что помимо исходного канала «накачки» люминесцентного центра – иона европия при взаимодействии с молекулой

метиламина резко усиливаются два дополнительных канала переноса энергии на Eu(III): коротковолновый  $\lambda_{\text{возб}} = 322$  нм и длинноволновый  $\lambda_{\text{возб}} = 396$  нм.

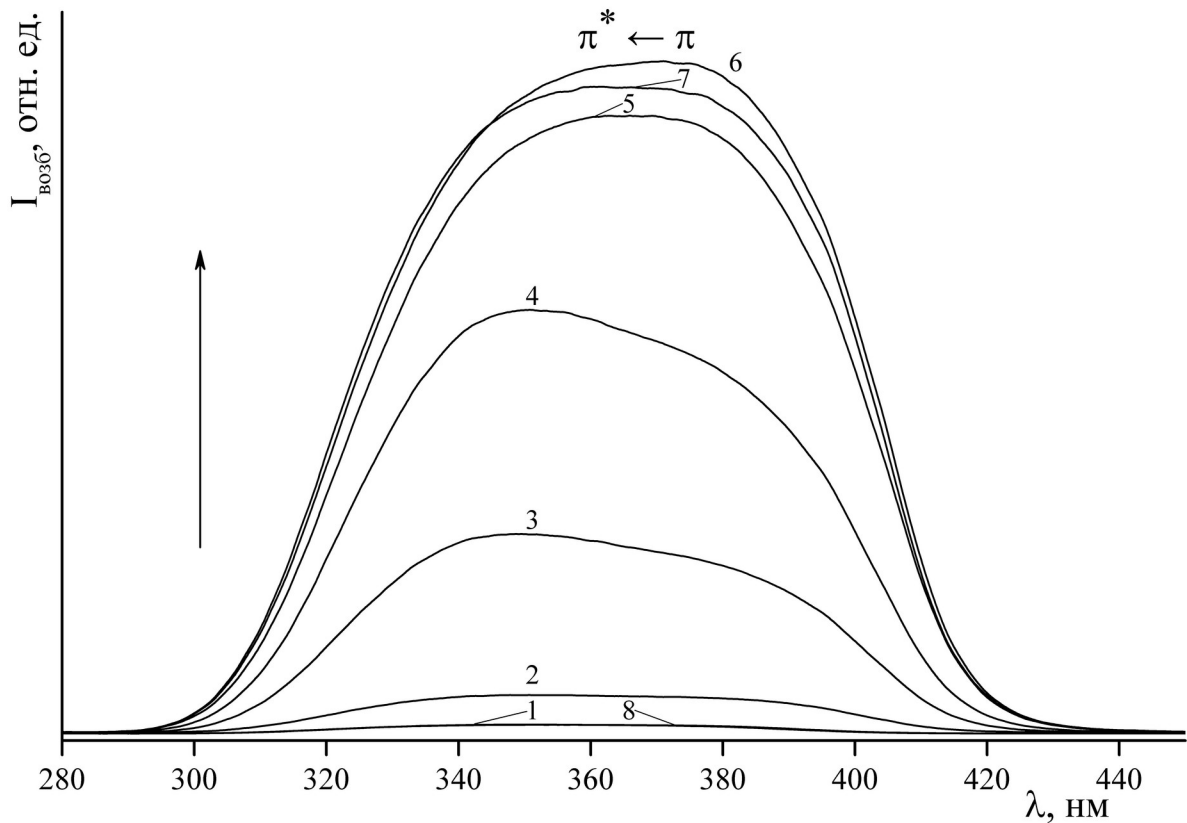


Рисунок 4.30 – Спектры возбуждения люминесценции хемосенсора (XIII) при воздействии паров триметиламина: 1 – 0 с, 2 – 26 с, 3 – 754 с, 4 – 2080 с, 5 – 2496 с, 6 – 2834 с, 7 – 3562 с, 8 – после продувки камеры и просушки образца

В случае воздействия на хемосенсор (XIII) паров аммиака (рисунки 4.22(б) и 4.24) исходная широкая полоса возбуждения  $\lambda_{\text{возб}} = 359$  нм постепенно по мере воздействия паров аммиака трансформируется в отчётливо выраженный асимметричный тетраплет (рисунки 4.22(б) и 4.24). Эти данные свидетельствуют, что помимо исходного канала «накачки» люминесцентного центра – иона европия при взаимодействии с молекулой аммиака усиливаются каналы переноса энергии на Eu(III)  $\lambda_{\text{возб}} = 398$  нм,  $\lambda_{\text{возб}} = 330$  нм, а каналы  $\lambda_{\text{возб}} = 359$  нм,  $\lambda_{\text{возб}} = 378$  нм усиливаются незначительно.

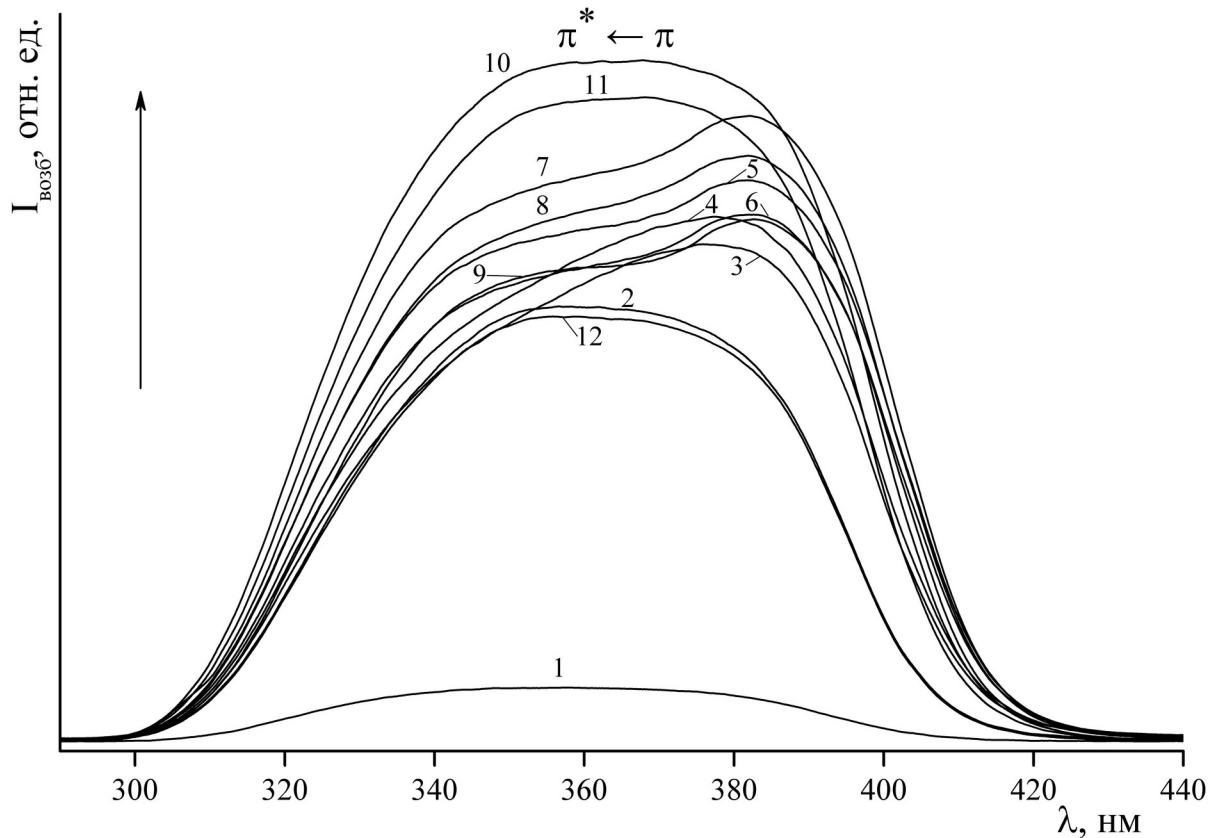


Рисунок 4.31 – Спектры возбуждения люминесценции хемосенсора (XIII) при воздействии паров триэтиламина: 1 – 0 с, 2 – 10 с, 3 – 26 с, 4 – 52 с, 5 – 910 с, 6 – 3562 с, 7 – 70 мин, 8 – 100 мин, 9 – 240 мин, 10 – после продувки камеры и просушки образца в течение 2 часов, 11 – после продувки камеры и просушки образца в течение 24 часов, 12 – после продувки камеры и просушки образца в течение 5 дней

В случае воздействия на  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  паров триметиламина (рисунок 4.30) исходная диффузная полоса возбуждения  $\lambda_{\text{возб}} = 359 \text{ нм}$  постепенно по мере воздействия паров триметиламина усиливается и уширяется (рисунок 4.27(в)). Эти данные свидетельствуют, что исходный канал  $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$  «накачки» люминесцентного центра – иона европия при взаимодействии с молекулой триметиламина усиливается значительно, прочие каналы также усиливаются.

В случае воздействия на  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  паров триэтиламина (рисунок 4.27(г)) исходная широкая полоса возбуждения ( $\lambda_{\text{возб}} = 359 \text{ нм}$ ) постепенно по мере воздействия паров триэтиламина трансформируется в отчётливо выраженный асимметричный дублет (рисунок 4.31). Эти данные

свидетельствуют, что помимо исходного канала «накачки» люминесцентного центра – иона европия при взаимодействии с молекулой триэтиламина усиливается в основном канал переноса энергии на  $\text{Eu(III)}$   $\lambda_{\text{возб}} = 383$  нм и канал  $\lambda_{\text{возб}} = 350$  нм [360]. На рисунке 4.32 показано изменение спектра люминесценции при воздействии на  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  триэтиламина.

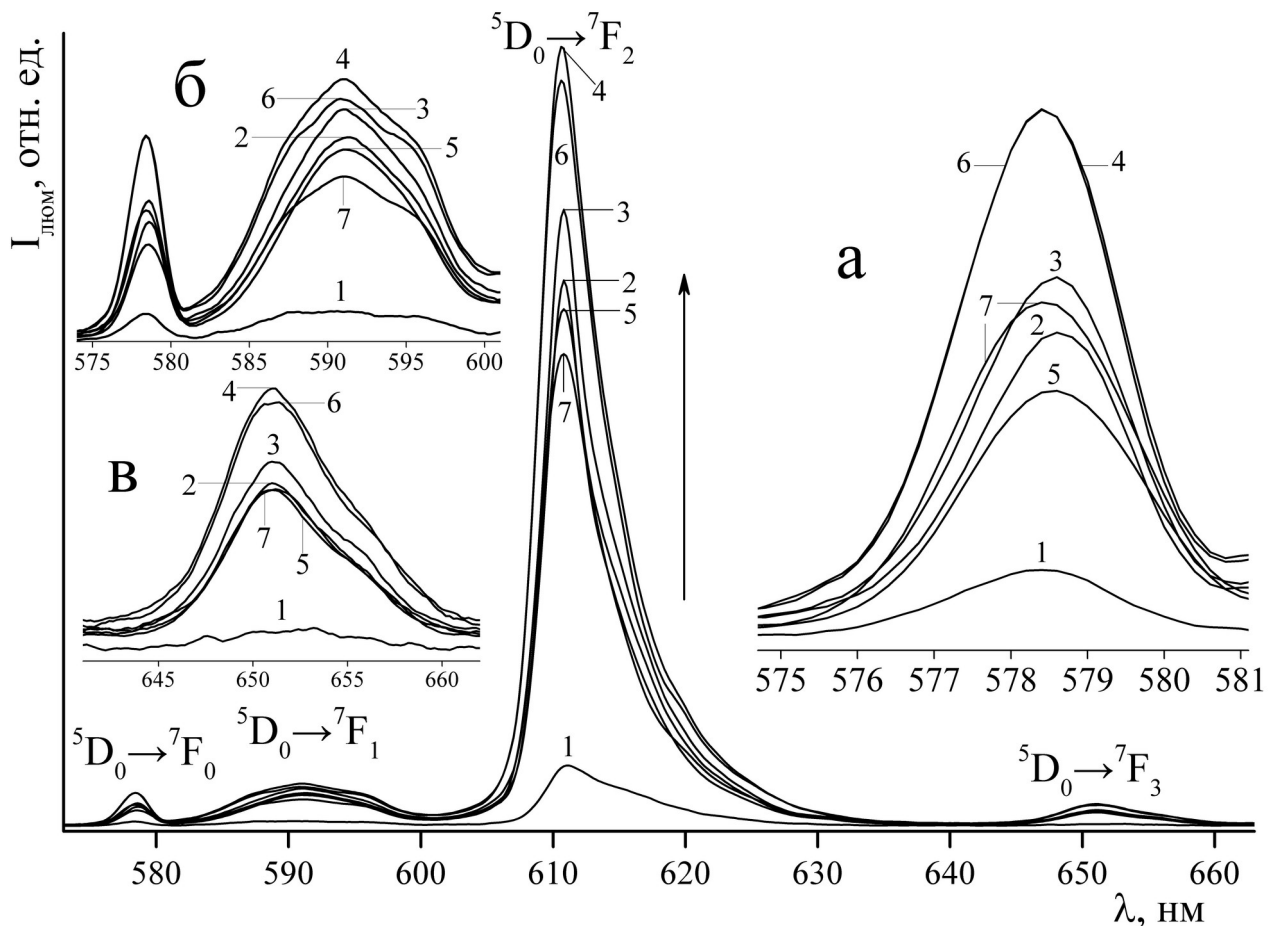


Рисунок 4.32 – Спектры люминесценции хемосенсора (XIII) при воздействии паров триэтиламина: 1 – 0 с, 2 – 62 мин, 3 – 104 мин, 4 – 156 мин, 5 – 4 ч, 6 – 24 ч, 7 – 120 ч. На вставках показано изменение штарковской структуры переходов  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$  ( $j = 0$ (а), 1(б), 3(в))

О перестройке внутренней координационной сферы  $\text{Eu(III)}$  и изменении симметрии кристаллического поля ближайшего окружения европия свидетельствует изменение штарковской структуры переходов  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ ,  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  и  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  (рисунок 4.32). Помимо изменения штарковской структуры для перехода  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  при воздействии аналита характерен bathochromic сдвиг полосы люминесценции ( $\sim 1$  нм) [361]. Подобная

эволюция спектра возбуждения убедительно и наглядно свидетельствует о значительных изменениях в координационной сфере комплекса Eu(III) при взаимодействии с молекулой аналита и о перераспределении каналов переноса энергии электронного возбуждения на люминесцентный центр.

При анализе спектров возбуждения люминесценции следует отметить существенный момент, а именно селективность воздействия аналитов на хемосенсор. Был проведён следующий эксперимент: одна пластина ТСХ, допированная хемосенсором (XIII), была разделена на части (рисунки 4.33, 4.34). На одну часть воздействовали триметиламином, на другую – метиламином. Данные рисунков 4.33, 4.34 убедительно свидетельствуют о различной эволюции спектров возбуждения люминесценции и показывают, что отличия в форме кривых определяются не столько образцами хемосенсора, сколько природой аналита.

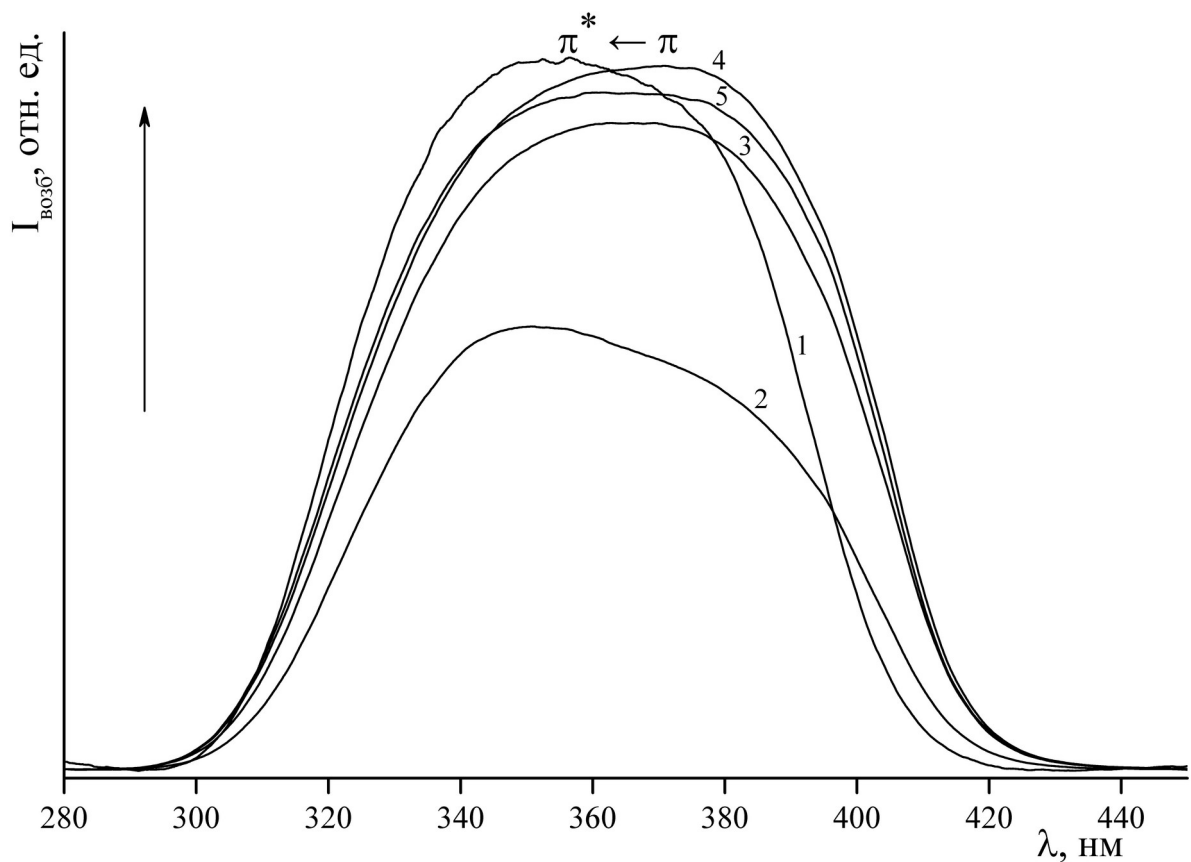


Рисунок 4.33 – Спектры возбуждения люминесценции хемосенсора (XIII) при воздействии паров триметиламина: 1 ( $\times 26,7$  раз) – 0 с, 2 – 2080 с, 3 – 2496 с, 4 – 2834 с, 5 – 3562 с

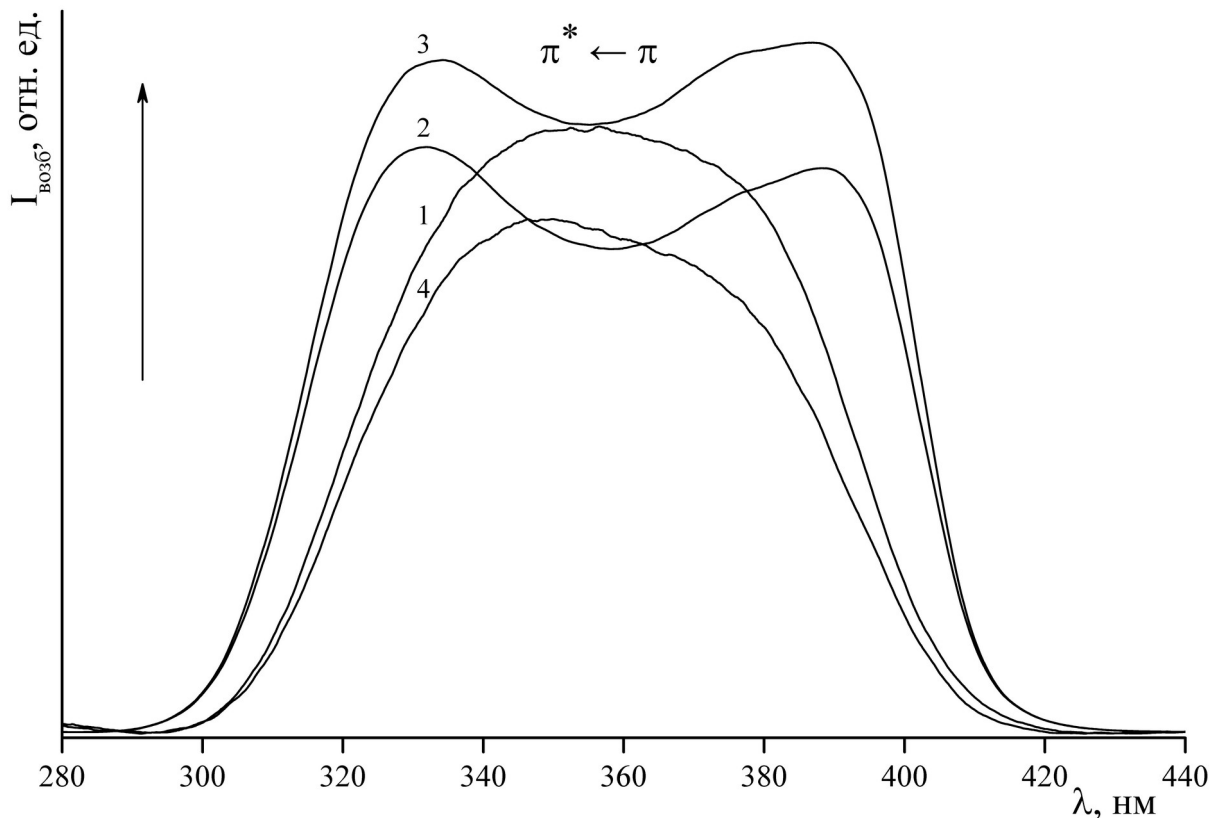


Рисунок 4.34 – Спектры возбуждения люминесценции хемосенсора (XIII) при воздействии паров метиламина: 1 ( $\times 40$  раз) – 0 с, 2 – 3562 с, 3 – 4503 с, 4 – после продувки камеры и просушки образца в течение 2 часов

Для выявления детального механизма влияния паров метиламина на люминесцентный отклик к.х.н. Емелиной Т.Б. проведены квантово-химические расчёты молекулы хемосенсора  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с разным количеством молекул воды и метиламина в координационной сфере  $\text{Eu}(\text{III})$  (рисунок 4.35) [359].

В отсутствие паров метиламина молекула воды удерживается в координационной сфере европия за счёт связи с атомом европия и за счёт водородной связи с атомом кислорода одного из лигандов dbm [359]. Моделирование воздействия паров метиламина на данный комплекс показало, что при подходе молекулы метиламина к комплексу  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  образуется прочная связь  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{NH}_2\text{CH}_3$  (таблица 4.5). Водородная связь молекулы воды с комплексом при этом ослабевает. Вторая колонка таблицы 4.5 содержит значения порядков связей исходного комплекса



$\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в отсутствие паров метиламина. Третья колонка таблицы 4.5 содержит значения порядков связей аддукта  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3$ .

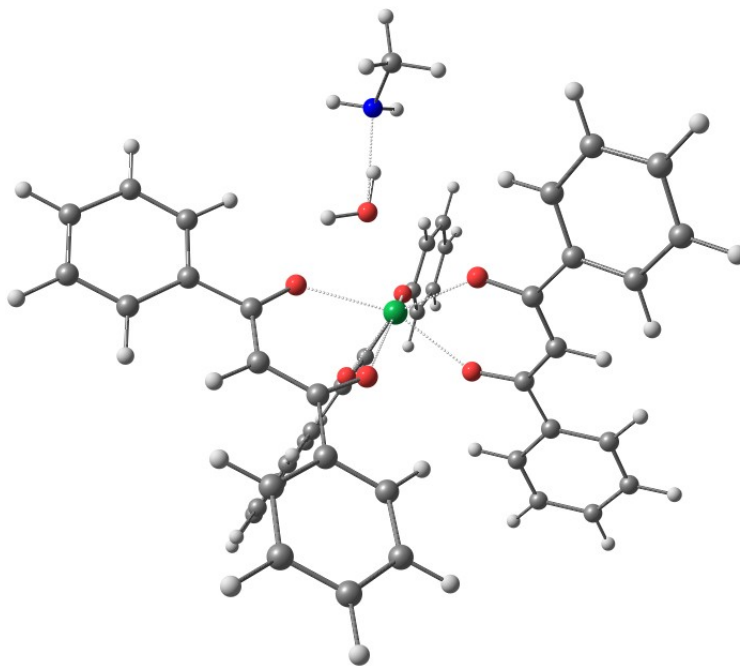


Рисунок 4.35 – Молекулярная структура модельной системы  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{NH}_2$

Данные таблицы подтверждают формирование сильной связи  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{NH}_2\text{CH}_3$  и ослабление связи молекулы воды с комплексом. Таким образом, взаимодействие между молекулой метиламина и внутрисферной молекулой воды приводит как к ослаблению связи молекулы воды с комплексом, так и формированию прочного фрагмента  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{NH}_2\text{CH}_3$ , что и приводит к ослаблению тушения люминесценции [359].

Таблица 4.5 – Порядки связей в комплексах  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3$

Связь	$\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3$
$\text{Eu}-\text{OH}_2$	0,207	0,198
$\text{dbm}-\text{H}_2\text{O}$	0,097	0,090
$\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_2\text{CH}_3$	-	0,212

Квантово-химическое моделирование показывает высокую вероятность связывания внутрисферной молекулы воды в соединении  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с молекулой аммиака или амина и соответствующее ослабление связи молекулы воды с ионом  $\text{Eu}(\text{III})$ , что блокирует процесс тушения люминесценции  $\text{Eu}(\text{III})$  молекулой воды [131, 216, 344–346].

Квантово-химические расчёты, проведённые с учётом дисперсионной поправки [362, 363], позволили выявить тонкие особенности взаимодействия хемосенсор–аналит (аммиак и амины) [354, 359, 360]. Дисперсионная поправка важна при учёте слабых и дальних взаимодействий, таких как водородная связь, стэкинг взаимодействия [364–366].

В таблице 4.6 приведены порядки связи для нескольких межатомных взаимодействий:

- $\text{Eu}-\text{O}_{\text{wdbm}}$  обозначает связь центрального иона с кислородом лиганда, с которым также связана внутрисферная вода.
- $\text{Eu}-\text{O}_{\text{edb}}m$  обозначает связь центрального иона с другим кислородом того же самого лиганда.
- $\text{HOH}-\text{O}_{\text{wdbm}}$  обозначает связь водорода внутрисферной воды с кислородом лиганда.
- $\text{H}_2\text{O}-\text{NR}_3$  – связь атома кислорода внутрисферной воды с атомом азота аналита.
- $\text{HOH}-\text{NR}_3$  – связь атома водорода внутрисферной воды с атомом азота аналита.
- $\text{H}_2\text{O}-\text{Eu}$  – связь атома кислорода внутрисферной воды с центральным ионом комплекса.
- $\text{HO}-\text{HNR}_3$  – связь внутри молекулы внутрисферной воды между атомом кислорода и атомом водорода, который связан с атомом азота аналита.
- $\text{H}-\text{OHNR}_3$  – связь внутри молекулы внутрисферной воды между атомом кислорода и противоположным атомом водорода, который не связан с атомом азота аналита.

Таблица 4.6 – Порядки связей в системе субстрат–аналит: комплекс  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – амины

$\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
$\text{Eu}-\text{O}_{\text{wdbm}}$	0,296	0,373	0,296	0,340
$\text{Eu}-\text{O}_{\text{edb}}\text{m}$	0,335	0,382	0,302	0,359
$\text{HOH}-\text{O}_{\text{wdbm}}$	0,104	0	0	0
$\text{H}_2\text{O}-\text{NR}_3$	-	0,175	0,136	0,141
$\text{HOH}-\text{NR}_3$	-	0,090	0,127	0,121
$\text{H}_2\text{O}-\text{Eu}$	0,151	0,112	0,139	0,102
$\text{HO}-\text{HNR}_3$	0,709	0,563	0,522	0,461
$\text{H}-\text{OHNR}_3$	0,614	0,675	0,670	0,617

Данные таблицы 4.6 убедительно свидетельствуют, что во всех случаях образуется прочная связь внутрисферной воды и аналита (аммиак, метиламин, триметиламин). Связь между внутрисферной водой и люминесцентным центром ослабевает. Исчезает связь между протоном внутрисферной воды и кислородом антенного лиганда dbm. При взаимодействии сенсор – аналит интересные изменения порядков связей происходят в самой координированной к  $\text{Eu}(\text{III})$  молекуле воды. Как видно из таблицы 4.6, при взаимодействии с молекулой аналита (аммиак, метиламин, триметиламин) в молекуле воды наблюдается монотонное уменьшение порядка связи кислород–протон 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.

На рисунке 4.36 показан механизм хемосенсорного эффекта для системы  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – амины, аммиак. Следует отметить, что здесь представлен наглядный пример хемосенсора смешанного класса Б (параграф 1.5), для которого характерно взаимодействие аналита с не антенным лигандом, при этом воздействие аналита сопровождается отщеплением тушителя люминесценции ( $\text{H}_2\text{O}$ ) от антенного лиганда (dbm).

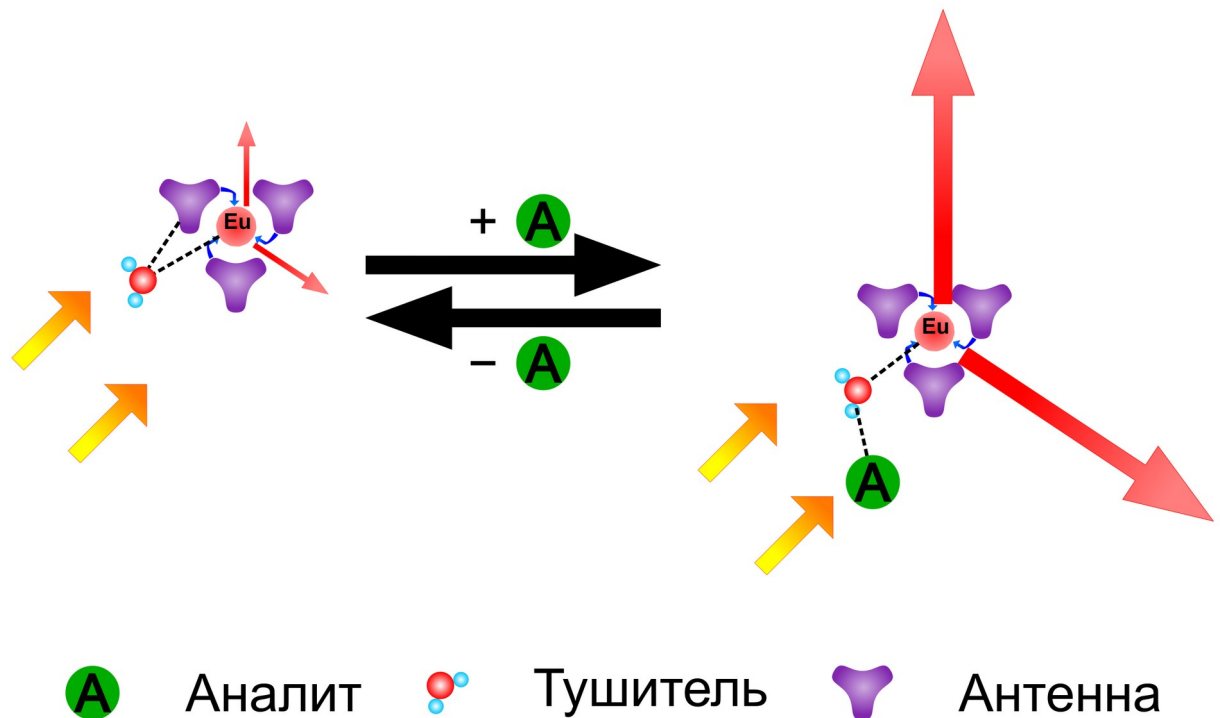


Рисунок 4.36 – Механизм хемосенсорного эффекта для системы  $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – амины, аммиак

Исходя из данных квантово-химического моделирования, стационарной и кинетической люминесцентной спектроскопии, можно сделать вывод о наличии двух процессов при хемосенсорном взаимодействии между субстратом и аналитом (рисунки 4.22–4.32). Первый процесс быстрый, протекает за доли секунды и лимитирован по скорости концентрацией аналита в газовой фазе и стерическими факторами. Именно в результате первого процесса происходит быстрый рост интенсивности люминесценции в результате усиления антенного эффекта. Второй процесс медленный, связанный с перестройкой координационной сферы европия(III), протекает за секунды и минуты и сам является лимитирующим по скорости. Именно в результате второго процесса происходит эволюция спектров возбуждения люминесценции в процессе хемосенсорного взаимодействия.

Исследовано влияние паров аммиака и аминов на люминесценцию трис- $\beta$ -дибензоилметаната Eu(III) иммобилизованного в различные матрицы (фильтровальная бумага, ПТСХ, ПЭ, ПММА, силикагель). Обнаружено, что взаимодействие комплекса Eu(III) с парами аналита приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu(III) – наблюдается быстрый, интенсивный и обратимый оптический отклик. С использованием методов стационарной и время-разрешённой люминесцентной, ИК-спектроскопии и квантово-химического моделирования выявлен механизм интенсификации люминесценции Eu(III), связанный с взаимодействием молекул аммиака и аминов с внутрисферной молекулой воды. В результате ослабления связи молекулы воды с люминесцентным центром происходит блокирование процессов тушения люминесценции на высокочастотных ОН-колебаниях. Проанализированы изменения в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции данного сенсора как при тушащем действии паров воды, так и при сенсibiliзирующем действии паров аналитов. Отмечены основные моменты, фиксируемые в спектрах возбуждения люминесценции, важные для понимания процессов, происходящих в ближнем окружении лантанидного центра. Полученные данные свидетельствуют о том, что при исследовании хемосенсорных свойств лантанидных комплексов помимо анализа полос люминесценции дополнительный анализ спектров возбуждения люминесценции является эффективным методом исследования взаимодействия субстрат–аналит. Полученные результаты могут быть использованы для разработки сенсорных материалов для обнаружения аммиака и аминов при контроле безопасности пищевых продуктов, в персональной медицине и мониторинге окружающей среды [331–343, 351, 353, 354, 359–361].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено систематическое исследование ТБЛ и хемосенсорных свойств трис-, тетраakis- $\beta$ -дикетонатов и тройных разнолигандных комплексных соединений Tb(III) и Eu(III) с  $\beta$ -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 триболоминофорах 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- $\beta$ -дикетонатов Eu(III) при взаимодействии с парами аммиака и аминов. Показано, что при воздействии паров аммиака и аминов на трис- $\beta$ -добензоилметанат 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 составил  $\sim 5$  ppbv. В отличие от

сенсоров на основе ПТСХ, отклик сенсоров на основе ПММА регистрируется при более высокой концентрации аммиака, начиная с  $\sim 100$  ppbv, отклик сенсоров на основе ПЭ регистрируется при концентрации метиламина, начиная с  $\sim 7$  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 ( $\sim 5$  ppbv) и селективностью по аналиту и перспективны для разработки сенсорных датчиков для медицины, биологии и экологического мониторинга.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Wang J., Li D., Ye Y., Qiu Y., Liu J., Huang L., Liang B., Chen B. A Fluorescent Metal–Organic Framework for Food Real-Time Visual Monitoring // *Advanced Materials*. 2021. Vol. 33, Is. 15. Art. 2008020.
2. Ariga K., Mori T., Hill J. P. / Mechanical Control of Nanomaterials and Nanosystems // *Advanced Materials*. 2012. Vol. 24, Is. 2. P. 158–176.
3. Gong Y., Tan Y., Liu J., Lu P., Feng C., Yuan W. Z., Lu Y., Sun J. Z., He G., Zhang Y. / Twisted D– $\pi$ –A solid emitters: efficient emission and high contrast mechanochromism // *Chemical Communications*. 2013. Vol. 49, Is. 38. P. 4009–4011.
4. Triboluminescence. Theory, Synthesis, and Application / Editors D. O. Olawale, O. O. I. Okoli, R. S. Fontenot, W. A. Hollerman. Switzerland : Springer International Publishing, 2016. 454 p.
5. Bünzli J.-C. G., Wong K.-L. / Lanthanide mechanoluminescence // *Journal of Rare Earths*. 2018. Vol. 36. P. 1–41.
6. Guo L., Liang M., Wang X., Kong R., Chen G., Xia L., Qu F. The role of L-histidine as molecular tongs: a strategy of grasping Tb<sup>3+</sup> using ZIF-8 to design sensors for monitoring an anthrax biomarker on-the-spot // *Chemical Science*. 2020. Vol. 11, Is. 9. P. 2407–2413.
7. Gomez G. E., Afonso M. d. S., Baldoni H. A., Roncaroli F., Soler-Illia G. J. A. A. Luminescent Lanthanide Metal Organic Frameworks as Chemosensing Platforms towards Agrochemicals and Cations // *Sensors*. 2019. Vol. 19, Is. 5. Art. 1260.
8. Jha P., Chandra B. P. Survey of the literature on mechanoluminescence from 1605 to 2013 // *Luminescence*. 2014. Vol. 29, Is. 8. P. 977–999.
9. NASA/TM 2008–215410. Triboluminescent materials for smart optical damage sensors for space applications : NASA Technical Memorandum / Aggarwal M. D., Penn B. G., Miller J., Sadate S., Batra A. K. // Alabama : George C. Marshall Space Flight Center. 2008. 24 p. URL:



<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20080025731/downloads/20080025731.pdf>  
(дата обращения: 06.02.2023).

10. Bunzli J.-C. G., Eliseeva S. V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence // *Chemical Science*. 2013. Vol. 4. P. 1939–1949.
11. Monette Z., Kasar A. K., Menezes P. L. Advances in triboluminescence and mechanoluminescence // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30. P. 19675–19690.
12. Hasegawa Y., Kitagawa Y., Nakanishi T. / Effective photosensitized, electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes // *NPG Asia Materials*. 2018. Vol. 10. P. 52–70.
13. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L. / Sonotriboluminescence of aqueous suspensions of ZnS and Tb(acac)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O crystals // *Journal of Luminescence*. 2022. Vol. 252. Art. 119389.
14. Sage I., Bourhil G. Triboluminescent materials for structural damage monitoring // *Journal of Materials Chemistry*. 2001. Vol. 11, Is. 2. P. 231–245.
15. Hasegawa M. Triboluminescence of Lanthanide Complexes / M. Hasegawa, Y. Hasegawa // *Soft Crystals: Flexible Response Systems with High Structural Order* / Editors M. Kato, K. Ishii. Singapore : Springer Nature Singapore, 2023. (The Materials Research Society Series). Ch. 7. P. 105–130.
16. Булгаков Р. Г., Кулешов С. П., Зюзлов А. Н., Вафин Р. Р. Триболоминесценция ацетилацетонатов лантанидов // *Известия АН. Серия химическая*. 2004. № 12. С. 2602–2604.
17. Duignan J. P., Oswald I. D. H., Sage I. C., Sweeting L. M., Tanaka K., Ishihara T., Hirao K., Bourhill G. Do triboluminescence spectra really show a spectral shift relative to photoluminescence spectra? // *Journal of Luminescence*. 2002. Vol. 97. P. 115–126.

18. Cotton F. A., Huang P. Further observations on the non-rigorous relationship between triboluminescence and crystal centricity // *Inorganica Chimica Acta*. 2003. Vol. 346. P. 223–226.
19. Hirai Y., Nakanishi T., Kitagawa Y., Fushimi K., Seki T., Ito H., Hasegawa Y. Triboluminescence of Lanthanide Coordination Polymers with Face-to-Face Arranged Substituents // *Angewandte Chemie International Edition*. 2017. Vol. 56, Is. 25. P. 7171–7175.
20. Xiea Y., Li Z. The development of mechanoluminescence from organic compounds: breakthrough and deep insight // *Materials Chemistry Frontiers*. 2020. Vol. 4, Is. 2. P. 317–331.
21. Szukalski A., Kabanski A., Goszyk J., Adaszynski M., Kaczmarek M., Gaida R., Wyskiel M., Mysliwiec J. Triboluminescence Phenomenon Based on the Metal Complex Compounds – A Short Review // *Materials*. 2021. Vol. 14, No. 23. Art. 7142.
22. Aulsebrook M. L., Graham B., Grace M. R., Tuck K. L. Lanthanide complexes for luminescence-based sensing of low molecular weight analytes // *Coordination Chemistry Reviews*. 2018. Vol. 375. P. 191–220.
23. Du P. Y., Liao S. Y., Gu W., Liu X. A multifunctional chemical sensor based on a three-dimensional lanthanide metal-organic framework // *Journal of Solid State Chemistry*. 2016. Vol. 244. P. 31–34.
24. Cui Y. J., Yue Y., Qian G. D., Chen B. L. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks // *Chemical Reviews*. 2012. Vol. 112, Is. 2. P. 1126–1162.
25. Cui Y. J., Chen B. L., Qian G. D. Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications // *Coordination Chemistry Reviews*. 2014. Vol. 273–274. P. 76–86.
26. Lawrence S. A. *Amines: Synthesis, Properties and Applications* / S. A. Lawrence. Cambridge : Cambridge University Press, 2004. 382 p.

27. Timmer B., Olthuis W., Berg A. v. d. Ammonia sensors and their applications – a review // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2005. Vol. 107, Is. 2. P. 666–677.
28. Landete J. M., Las Rivas de B., Marcobal A., Muñoz R. Molecular methods for the detection of biogenic amine-producing bacteria on foods // *International Journal of Food Microbiology*. 2007. Vol. 117, Is. 3. P. 258–269.
29. Pacquit A., Frisby J., Diamond D., Lau K. T., Farrell A., Quilty B., Diamond D. Development of a smart packaging for the monitoring of fish spoilage // *Food Chemistry*. 2007. Vol. 102, Is. 2. P. 466–470.
30. Pablos J. L., Vallejos S., Muñoz A., Rojo M. J., Serna F., Garcia F. C., Garcia J. M. Solid polymer substrates and coated fibers containing 2,4,6-trinitrobenzene motifs as smart labels for the visual detection of biogenic amine vapors // *Chemistry – A European Journal*. 2015. Vol. 21, Is. 24. P. 8733–8736.
31. Preti G., Labows J. N., Kostelc J. G., Aldinger S., Daniele R. Analysis of lung air from patients with bronchogenic carcinoma and controls using gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. 1988. Vol. 432. P. 1–11.
32. Gouzerh F., Bessière J.-M., Ujvari B., Thomas F., Dujon A. M., Dormont L. Odors and cancer: Current status and future directions // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Reviews on Cancer*. 2022. Vol. 1877, Is. 1. Art. 188644.
33. Ament W., Huizenga J. R., Kort E., Mark T. W. v. d., Grevink R. G., Verkerke G. J. Respiratory ammonia output and blood ammonia concentration during incremental exercise // *International Journal of Sports Medicine*. 1999. Vol. 20, Is. 2. P. 71–77.
34. Kearney D. J., Hubbard T., Putnam D. Breath ammonia measurement in *Helicobacter pylori* infection // *Digestive Diseases and Sciences*. 2002. Vol. 47, Is. 11. P. 2523–2530.

35. Simenhoff M. L., Burke J. F., Saukkonen J. J., Ordinario A. T., Doty R., Dunn S. Biochemical Profile of Uremic Breath // *New England Journal of Medicine*. 1977. Vol. 297, No. 3. P. 132–135.
36. Dai M.-Z., Lin Y.-L., Lin H.-C., Zan H.-W., Chang K.-T., Meng H.-F., Liao J.-W., Tsai M.-J., Cheng H.. Highly Sensitive Ammonia Sensor with Organic Vertical Nanojunctions for Noninvasive Detection of Hepatic Injury // *Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 85, Is. 6. P. 3110–3117.
37. Аркадьев В. А., Кованцев В. Е., Коломитцев А. И., Кумахов М. А., Пономарёв И. Ю. Транспортировка рентгеновского излучения по капиллярным рентгеноводам в условиях полного внешнего отражения от изогнутых поверхностей // *Поверхность: Физика, Химия, Механика*. 1990. № 1. С. 54–59.
38. Kumakhov M. A. Channeling of photons and new X-ray optics // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1990. Vol. 48, No. 1. P. 283–286.
39. Gibson W. M., MacDonald C. A., Kumakhov M. S. (n.d.). The Kumakhov lens; a new X-ray and neutron optics with potential for medical applications // *Proceedings Technology Requirements for Biomedical Imaging*. 1991. P. 43–48.
40. Бэкон Ф. Великое восстановление наук. Сочинения в двух томах. Т. 2. Вторая часть сочинения, называемая Новый Органон или Истинные указания для истолкования природы / Ф. Бэкон ; Сост., общ. ред. и вступит. статья А. Л. Субботина. 2-е, испр. и доп. изд. Москва : Мысль, 1978. С. 94.
41. Boyle R. *Experiments and Considerations Touching Colours* / R. Boyle. London : Printed for Henry Herringman at the Anchor on the Lower walk of the New Exchange, MDCLXIV (1664). P. 413–423.
42. Cassini G. D. Nouveau phenomene rare et singulier, D'une Lumière Celeste, qui paru au commencement du Printemps de cette année 1683 // *Journal des sçavans* (May 10). 1683. P. 131–144. [ Cassini G. D. Nouveau phenomene

- rare et singulier, D'une Lumière Celeste, qui paru au commencement du Printemps de cette année 1683. // Memoires de l'Academie Royale des Sciences à Paris. M.DCC.XXX (1730). T. X. P. 637-646. ]
43. Bernoulli J. I. Sur le phosphore du baromètre // Memoires de l'Academie Royale des Sciences à Paris. M.DCC (1700). T. III. P. 1–9.
44. Davy H. Experiments and observations on the silex composing the epidermis or external bark and contained in other parts of certain vegetables // Nicholson's Journal of Natural Philosophy, Chemistry, and the Arts. 1799. Vol. III, May. Art. III. P. 56–59.
45. Davy H. On the electrical phenomena exhibited in vacuo // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1822. Vol. 112. P. 64–75.
46. Heinrich J. P. Die Phosphorescenz der Körper nach allen Umständen untersucht und erläutert. In fünf Abhandlungen. Abhand IV. Phosphorescenz durch mechanische Erregung / J. P. Heinrich. Nürnberg, 1818. S. 425–570.
47. Berzelius J. J. Lehrbuch der Chemie. In fünf Bänden. Erster Band / J. J. Berzelius. Fünfte umgearbeitete Originalauflage (Zweite Wohlfeilere Ausgabe). Leipzig : Arnoldische Buchhandlung (Druck und Papier von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig), 1856. S. 195.
48. Wiedemann E., Schmidt G. C. Ueber Lichtemission organischer Substanzen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand // Annalen der Physik. 1895. B. 56, H. 9. Art. 2. S. 18–26.
49. Wiedemann E., Schmidt G. C. Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen // Annalen der Physik. 1895. B. 56, H. 10. Art. 3. S. 201–254.
50. Pope W. J. On triboluminescence // Nature. 1899. Vol. 59. P. 618–619.
51. Tschugaeff L. Ueber Triboluminiscenz // European Journal of Inorganic Chemistry (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft). 1901. Vol. 34, No. 2. P. 1820–1825.
52. Чугаев Л. А. Сочинения : Избранные труды. В 3 томах. Т. II / Л. А. Чугаев ; Ответственный редактор II тома доктор хим. наук

- Г. В. Пигулевский. Москва : Издательство Академии наук СССР, 1955. С. 520-531.
53. Longchambon H. Study of the spectrum of the light emitted in the triboluminescence of sugar (Comptes rendus de l'Académie des Sciences, June 19, 1922) // Journal of the Franklin Institute. 1922. Vol. 195, Is. 2. P. 269–270.
54. Longchambon H. Research experiments on the phenomenons of triboluminescence and of crystalloluminescence // Bulletin of the French Society of Mineralogy and Crystallography (SFMC). 1925. Vol. 48. P. 130–214.
55. Wick F. G. An Experimental Study of the Triboluminescence of Certain Natural Crystals and Synthetically Prepared Materials // Journal of the Optical Society of America. 1937. Vol. 27, Is. 8. P. 275–285.
56. Wick F. G. The Effect of Temperature and Exposure to X-rays Upon Triboluminescence // Journal of the Optical Society of America. 1939. Vol. 29, Is. 10. P. 407–412.
57. Harvey E. N. A History of Luminescence From the Earliest Times Until 1900 / E. N. Harvey. Philadelphia : American Philosophical Society, 1957. P. 378–389.
58. Chandra B. P., Zink J. I. Triboluminescence of inorganic sulfates // Inorganic Chemistry. 1980. № 19, Is. 10. P. 3098–3102.
59. Chandra B. P., Zink J. I. Triboluminescence and the dynamics of crystal fracture // Physical Review B. 1980. Vol. 21, Is. 2. P. 816–826.
60. Chandra B. P., Zink J. I. Triboluminescence of nitrate crystals // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1981. Vol. 42, No. 6. P. 529–532.
61. Chandra B. P., Tiwari S., Ramrakhiani M., Ansari M. H. Mechanoluminescence in centrosymmetric crystals // Crystal Research and Technology. 1991. Vol. 26. P. 767–781.
62. Chandra B. P., Rathore A. S. Classification of mechanoluminescence // Crystal Research and Technology. 1995. Vol. 30. P. 885–896.

63. Chandra B. P. Luminescence induced by moving dislocations in crystals // Radiation Effects and Defects in Solids. 1996. Vol. 138, No. 1-2. P. 119–137.
64. Chandra B. P., Khan M. S., Ansari M. H. Cleavage Mechanoluminescence in Crystals // Crystal Research and Technology. 1998. Vol. 33, № 2. P. 291–302.
65. Chandra B. P. Mechanoluminescence / B. P. Chandra. // Luminescence of Solids / Edited by D. R Vij. New York : Plenum Press, 1998. Ch. 10. P. 361–389.
66. Chandra B. P., Chandra V. K., Jha P. Piezoelectrically-induced trap-depth reduction model of elastico-mechanoluminescent materials // Physica B: Condensed Matter. 2015. Vol. 461. P. 38–48.
67. Chandra B. P., Chandra V. K., Jha P. Modelling of fracto-mechanoluminescence damage sensor for structures // Sensors and Actuators A: Physical. 2015. Vol. 230. P. 83–93.
68. Shrivastava R., Kaur J., Chandra B. P. Mechanoluminescence of  $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  doped with  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  phosphor by impulsive deformation // Luminescence. 2015. Vol. 30, № 8. P. 1207–1211.
69. Sharma R., Bisen D. P., Chandra B. P. Mechanoluminescence of Dy doped strontium aluminate nanophosphors // Journal of Luminescence. 2015. Vol. 168. P. 49–53.
70. Chandra B. P., Chandra V. K., Jha P., Pateria D., Baghel R. N. Is the fracto-mechanoluminescence of  $\text{ZnS:Mn}$  phosphor dominated by charged dislocation mechanism or piezoelectrification mechanism? // Luminescence. 2016. Vol. 31, № 1. P. 67–75.
71. Tiwari R., Dubey V., Ramrakhianib M., Chandra B. P. Fracto-mechanoluminescence induced by impulsive deformation of II–VI semiconductors // Luminescence. 2016. Vol. 31, № 2. P. 609.
72. Chandra B. P., Parganiha S., Sonwane V. D., Chandra V. K., Jha P., Baghel R. N. Shock-wave induced mechanoluminescence: A new technique

- for studying effects of shock pressure on crystals // *Journal of Luminescence*. 2016. Vol. 178. P. 196–203.
73. Dickinson J. T., Jensen L. C., Jahan-Latibari A. Fracto emission: The role of charge separation // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1984. Vol. 2, Is. 2. P. 1112–1116.
74. Dickinson J. T., Jensen L. C., Langford S. C., Hirth J. P. Atomic and molecular emission following fracture of alkali halides: A dislocation driven process // *Journal of Materials Research*. 1991. Vol. 6, No. 1. P. 112–125.
75. Dickinson J. T., Jensen L. C., Langford S. C., Rosenberg P. E. Fracture induced emission of alkali atoms from feldspar // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1992. Vol. 18, Is. 7. P. 453–459.
76. Dickinson J. T., Langford S. C., Jensen L. C. Recombination on fractal networks: Photon and electron emission following fracture of materials // *Journal of Materials Research*. 1993. Vol. 8, Is. 11. P. 2921–2932.
77. Zink J. I. Tribophosphorescence from nonphotophosphorescent crystals // *Journal of The American Chemical Society*. 1974. Vol. 96, No. 21. P. 6775–6777.
78. Zink J. I. Squeezing light out of crystals: Triboluminescence // *Naturwissenschaften*. 1981. Vol. 68, Is. 10. P. 507–512.
79. Chapman G. N., Walton A. J. Triboluminescence of glasses and quartz // *Journal of Applied Physics*. 1983. Vol. 54, No. 10. P. 5961–5965.
80. Langford S. C. Emission of Particles and Photons from the Fracture of Minerals and Inorganic Materials / S. C. Langford, J. T. Dickinson // *Spectroscopic Characterization of Minerals and Their Surfaces* / edited by L. M. Coyne, S. W. S. McKeever, D. F. Blake. Washington, DC : American Chemical Society, 1990. (ACS Symposium Series ; 415). Ch. 12. P. 224–244.
81. Sweeting L. M. What Excites Triboluminescence? / L. M. Sweeting // *Spectroscopic Characterization of Minerals and Their Surfaces* / edited by L. M. Coyne, S. W. S. McKeever, D. F. Blake. Washington, DC : American



- Chemical Society, 1990. (ACS Symposium Series ; 415). Ch. 13. P. 245–260.
82. Sweeting L. M. Triboluminescence with and without Air // *Chemistry of Materials*. 2001. Vol. 13, Is. 3. P. 854–870.
83. Wolff G., Gross G., Stranski I. N. Neuere Untersuchungen über die Tribolumineszenz // *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1952. Vol. 56, No. 4. S. 420–428.
84. Gross G., Stranski I. N., Wolff G. Neuere Untersuchungen über die Tribolumineszenz. II // *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1955. Vol. 59, No. 5. S. 346–350.
85. Thiessen P., Meyer K. Tribolumineszenz bei Verformungs fester Körper // *Die Naturwissenschaften*. 1970. Jg. 57, H. 9. S. 423–427.
86. Meyer K., Obrikat D., Rossberg M. Progress in Triboluminescence of Alkali Halides and Doped Zinc Sulphides (I) // *Kristall und Technik*. 1970. Vol. 5, No. 1. P. 5–49.
87. Meyer K., Obrikat D., Rossberg M. Progress in Triboluminescence of Alkali Halides and Doped Zinc Sulphides (II) // *Kristall und Technik*. 1970. Vol. 5, No. 2. P. 181–205.
88. Obrikat D., Meyer K., Polly F. Triboluminescence Spectra of Doped Zinc Sulphides // *physica status solidi (b)*. 1967. Vol. 22, No. 2. P. K123–K126.
89. Alzetta G. Minnaja N., Santucci S. Piezoluminescence in zinc-sulphide phosphors // *Il Nuovo Cimento*. 1962. Vol. 23, Is. 5. P. 910–913.
90. Alzetta G., Chella G., Santucci S. Behavior of light emission in mechanically excited ZnS phosphors // *Physics Letters A*. 1967. Vol. 26, No. 2. P. 94–95.
91. Alzetta G., Chudáček I., Scarmozzino R. Excitation of triboluminescence by deformation of single crystals // *physica status solidi (a)*. 1970. Vol. 1, Is. 4. P. 775–785.

92. Бредихин С. И., Шмурак С. З. Стимулированное деформацией свечение кристаллов ZnS // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1974. Т. 19, Вып. 12. С. 709–713.
93. Бредихин С. И., Шмурак С. З. Люминесценция и электрические характеристики пластически деформируемых кристаллов ZnS // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1977. Т. 73, Вып. 4(10). С. 1460–1469.
94. Бредихин С. И., Шмурак С. З. Взаимодействие заряженных дислокаций с центрами люминесценции в кристаллах ZnS // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1979. Т. 76, Вып. 3(3). С. 1028–1037.
95. Ossipyan Y. A., Schmurak S. Z. Deformation luminescence and motion of charged dislocations in crystals // Defects In Insulating Crystals: Proceedings of the International Conference Riga, May 18-23, 1981. Berlin : Springer-Verlag, 1981. P. 135–160.
96. Велиев З. А., Шикин В. Б. О движении заряженных дислокаций в полупроводниках A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> // Физика твердого тела. 1985. Т. 27, № 9. С. 2683–2686.
97. Велиев З. А. К теории деформационной люминесценции в кристаллах с движущимися заряженными дислокациями // Физика твердого тела. 1986. Т. 28, № 9. С. 2904–2906.
98. Урусовская А. А. Электрические эффекты, связанные с пластической деформацией ионных кристаллов // Успехи физических наук. 1968. Т. 96, Вып. 1. С. 39–60.
99. Sodomka L. Zur Theorie der Triboluminescenz // Kristall und Technik. 1972. Vol. B7, № 9. S. 975–980.
100. Sodomka L. To the Phenomenological Theory of Impact Triboluminescence // Acta Universitatis Carolinae. Mathematica et Physica. 1973. Vol. 14, No. 1. P. 99–103.

101. Бутягин П. Ю., Ерофеев В. С., Мусаелян И. Н., Патрикеев Г. А., Стрелецкий А. Н., Шуляк А. Д. О люминесценции, сопровождающей механическое деформирование и разрушение полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1970. Т. (А) XII, № 2. С. 290–299.
102. Боровков В. Ю., Бутягин П. Ю. Природа и свойства активных центров, образующихся при механическом разрушении некоторых твёрдых тел // Доклады Академии наук СССР. 1971. Т. 198, № 3. С. 618–621.
103. Тохметов А. Т., Веттегрень В. И. Колебательная структура спектров механолюминесценции кварцевого стекла и полиметилметакрилата // Физика твёрдого тела. 1989. Т. 31, № 12. С. 175–178.
104. Тохметов А. Т., Веттегрень В. И. Определение энергии активации возбуждения механолюминесценции при трении // Физика твёрдого тела. 1990. Т. 32, № 1. С. 33–37.
105. Шарипов Г. Л., Абдрахманов А. М., Тухбатуллин А. А. Сонаотриболюминесценция суспензий кристаллов соединений трехвалентного тербия // Письма в журнал технической физики. 2009. Т. 35, Вып. 10. С. 25–33.
106. Шарипов Г. Л., Тухбатуллин А. А., Абдрахманов А. М. Триболюминесценция кристаллов и суспензий неорганических солей лантанидов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47, № 1. С. 16–22.
107. Sharipov G. L., Tuxhbatullin A. A., Abdrakhmanov A. M. Detection of OH radical and O atom during triboluminescence of hydrated cerium/terbium sulfates // Journal of Luminescence. 2012. Vol. 132, No. 1. P. 175–177.
108. Sharipov G. L., Tuxhbatullin A. A., Muftakhutdinov M. R., Abdrakhmanov A. M. Luminescence of OD radical as an evidence for water decomposition under destruction of the deuterated terbium sulfate crystal hydrate // Journal of Luminescence. 2014. Vol. 148. P. 79–81.

109. Sharipov G. L., Tukhbatullin A. A., Mescheryakova E. S. The  $H_2O/D_2O$  isotope effect in crystalline lanthanide sulfates at photo-, radio-, and triboluminescence // *Optical Materials*. 2016. Vol. 52. P. 44–48.
110. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L., Gerasimov D. N. Luminescence of reaction products of mechanochemical decomposition for some gaseous hydrocarbons  $C_xH_y$  during tribodestruction of cerium and terbium salts // *Journal of Luminescence*. 2018. V. 197. P. 335–338.
111. Татмышевский К. В. Механолюминесцентные сенсорные элементы. Основы теории, расчёта и вопросы проектирования : учебное пособие. / К. В. Татмышевский. Владимир : ВлГУ, 2004. 136 с.
112. Патент RU 2305847 C1 Российская Федерация, МПК G01P 15/093 (2006.01). Механолюминесцентный датчик удара / К. В. Татмышевский, З. Т. Рахманов, Н. Ю. Макарова, А. Г. Спажакин. 9 с. № 2006105355/28 ; заявл. 20.02.2006 ; опубл. 10.09 2007, Бюл. № 25.
113. Абрамова К. Ф., Щербаков И. П., Русаков А. И., Семенов А. А. Эмиссионные процессы, сопровождающие деформирование и разрушение металлов // *Физика твердого тела*. 1999. Т. 41, Вып. 5. С. 841–843.
114. Гезехус Н. А. Влияние степени гладкости или поверхностной плотности тела на его электрическую разность прикосновения (электризация пыли) // *Журнал Русского физико-химического общества, физический отдел*. -1902. Т. XXXIV, Вып. 1. С. 1–14.
115. Lenard P. Über Wasserfallelektrizität und über die Oberflächenbeschaffenheit der Flüssigkeiten // *Annalen der Physik*. 1915. Vol. 352, No. 12. S. 463–524.
116. Lenard P. Ueber die lichtelektrische Wirkung // *Annalen der Physik*. 1902. Vol. 313, No. 5. Art. 9. S. 149–198.
117. Бродский А. И. Физическая химия: учебное пособие для вузов. В двух томах. Том 2. Химическая термодинамика и статика, электрохимия и фотохимия / А. И. Бродский ; ред. В. М. Турбин. 3-е изд., перераб.,

- доп. Москва : Объединённое научно-техническое издательство Народного комиссариата тяжелой промышленности СССР, 1936. С. 516.
118. Obreimoff J. W., Kapitza P. L. The splitting strength of mica // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. 1930. Vol. 127, No. 805. P. 290–297.
119. Liang J.-J., Hawthorne F. C., Swainson I. P. Triclinic muscovite: X-ray diffraction, neutron diffraction and photo-acoustic FTIR spectroscopy // *The Canadian Mineralogist*. 1998. Vol. 36, No. 4. P. 1017–1027.
120. Мецик М. С. Электризация кристаллов слюды при их расщеплении // *Журнал технической физики*. 1958. Т. 28, Вып. 1. С. 109–113.
121. Карасев В. В., Кротова Н. А., Дерягин Б. В. Исследование газового разряда при отрыве плёнки высокополимера от твёрдой подкладки // *Доклады Академии наук СССР*. 1953. Т. 89, Вып. 1. С. 109–112.
122. Кротова Н. А., Карасев В. В. Исследование электронной эмиссии при раскалывании твёрдых тел в вакууме // *Доклады Академии наук СССР*. 1953. Т. 92, Вып. 3. С. 607–610.
123. Дерягин Б. В., Кротова Н. А. Электрическая теория адгезии (прилипания) плёнок к твёрдым поверхностям и её экспериментальное обоснование // *Успехи физических наук*. 1948. Т. 36, Вып. 3. С. 387–406.
124. Samara C. G., Escobar J. V., Hird J. R., Putterman S. J. Correlation between nanosecond X-ray flashes and stick–slip friction in peeling tape // *Nature*. 2008. Vol. 455, Is. 7216. P. 1089–1092.
125. Патент RU 2469516 C1 Российская Федерация, МПК H05G 1/00 (2006.01). Способ генерации импульсного рентгеновского излучения / Чернега Н. В. (RU), Самойлович М. И. (RU), Кудрявцева А. Д. (RU), Беянин А. Ф. (RU), Клещева С. М. (RU) ; патентообладатель Открытое акционерное общество "Центральный научно-исследовательский технологический институт "Техномаш" (ОАО ЦНИТИ "Техномаш") (RU). № 2011137034/07 ; заявл. 08.09.2011 ; опубл. 10.12.2012, Бюл. № 34. 10 с.

126. Ластовский Р. П., Темкина В. Я., Цирульникова Н. В. Тетрабензоилацетоноевропиат пиперидиния // Труды Всесоюзного научно-исследовательского института химических реактивов и особо чистых химических веществ. 1966. Вып. 29. С. 299.
127. Ластовский Р. П., Темкина В. Я., Цирульникова Н. В. Тетрабензоилацетоноевропиат пиперидиния // Методы получения химических реактивов и препаратов. Москва ИРЕА. 1967. Вып. 15. С. 123–124.
128. Ластовский Р. П., Темкина В. Я., Цирульникова Н. В. Тетрадибензоилметаноевропиат пиперидиния // Методы получения химических реактивов и препаратов. Москва ИРЕА. 1967. Вып. 15. С. 125–126.
129. Hurt C. R., McAvoy N., Bjorklund S., Filipescu N. High Intensity Triboluminescence in Europium Tetrakis(Dibenzoylmethide)-triethylammonium // Nature. 1966. Vol. 212, Is. 5058. P. 179–180.
130. Fontenot R. S. Europium tetrakis dibenzoylmethide triethylammonium: synthesis, additives, and applications / R. S. Fontenot, K. N. Bhat, W. A. Hollerman, M. D. Aggarwal // Triboluminescence. Theory, Synthesis, and Application / Editors D. O. Olawale, O. O. I. Okoli, R. S. Fontenot, W. A. Hollerman. Switzerland : Springer International Publishing, 2016. Ch. 7. P. 147–237.
131. Binnemans K. Rare-earth Beta-diketonates / K. Binnemans // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. 35 / Edited by K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. G. Bünzli and V. K. Pecharsky. Amsterdam : Elsevier B.V., 2005. Ch. 225. P. 107–272.
132. Brito H. F. Luminescence phenomena involving metal enolates / H. F. Brito, O. M. L. Malta, M. C. F. C. Felinto, E. M. E. de S. Teotonio // The Chemistry of Metal Enolates. Part 1 / Ed. Zabicky J. Chichester : John Wiley & Sons, Ltd., 2009. (Patai's Chemistry of Functional Groups). Ch. 3. P. 131–185.

133. Teotonio E. E. S. *Mechanoluminescence of coordination compounds* / E. E. S. Teotonio, W. M. Faustino, H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto, J. L. Moura, I. F. Costa, P. R. S. Santos // *Triboluminescence. Theory, Synthesis, and Application* / Editors D. O. Olawale, O. O. I. Okoli, R. S. Fontenot, W. A. Hollerman. Switzerland : Springer International Publishing, 2016. Ch. 3. P. 39–63.
134. Bhat K. N., Fontenot R. S., Hollerman W. A., Aggarwal M. D. Triboluminescent research review of europium dibenzoylmethide triethylammonium (EuD4TEA) and related materials // *International journal of Chemistry*. 2012. Vol. 1, Is. 1. P. 100–118.
135. Sweeting L. M., Cashel M. L., Rosenblatt M. M. Triboluminescence spectra of organic crystals are sensitive to conditions of acquisition // *Journal of Luminescence*. 1992. Vol. 52, Is. 5. P. 281–291.
136. Kubozono H., Zheng X. G., Yamada H., Xu C.-N. Structural analysis for novel materials exhibiting exotic properties. III. Correlation between structure and mechanoluminescence // *Reports of the Faculty of Science and Engineering, Saga University*. 2006. Vol. 35, Is. 1. P. 23–27.
137. Sweeting L. M., Cashel M. L., Dott M., Gingerich J. M., Guido J. L., Kling J. A., Pippin III R. F., Rosenblatt M. M., Rutter A. M., Spence R. A. *Spectroscopy and Mechanism in Triboluminescence* // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1992. Vol. 211, Is. 1. P. 389–396.
138. Rheingold A. L., King W. Crystal structures of three brilliantly triboluminescent centrosymmetric lanthanide complexes: piperidinium tetrakis(benzoylacetato)europate, hexakis(antipyrine)terbium triiodide, and hexaaquadichloro-terbium chloride // *Inorganic Chemistry*. 1989. Vol. 28, Is. 9. P. 1715–1719.
139. Yamamoto M., Yamana M. Mechanical Luminescence in Europium Chelate // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1970. Vol. 29, No. 3. P. 807.

140. Wong H.-Y., Chan W. T. K., Law G.-L. Triboluminescence of Centrosymmetric Lanthanide  $\beta$ -Diketonate Complexes with Aggregation-Induced Emission // *Molecules*. 2019. Vol. 24, No. 4. Art. 662.
141. Sweeting L. M., Rheingold A. L. Crystal disorder and triboluminescence: triethylammonium tetrakis(dibenzoylmethanato)europate // *Journal of the American Chemical Society*. 1987. Vol. 109, Is. 9. P. 2652–2658.
142. Cotton F. A., Daniels L. M., Huang P. Refutation of an alleged example of a disordered but centrosymmetric triboluminescent crystal // *Inorganic Chemistry Communications*. 2001. Vol. 4, Is. 6. P. 319–321.
143. Takada N., Hieda S., Sugiyama J., Katoh R., Minami N. Transient Behavior of Mechanoluminescence from Europium Complex in Powder and in Polymer-Dispersed Film // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1998. Vol. 315, Is. 1. P. 269–274.
144. Takada N., Hieda S., Sugiyama J., Katoh R., Minami N. Mechanoluminescence from piezoelectric crystals of an europium complex // *Synthetic Metals*. 2000. Vol. 111–112. P. 587–590.
145. Bu N., Ueno N., Xu C.-N., Fukuda O. Measurement of weak light emitted from mechanoluminescence materials using Si photodiode and light concentrator // *The Eighth IEEE Sensors Conference 2009 Proceedings*. 2009. Vol. 1–3. P. 1528–1532.
146. Fontenot R. S., Bhat K. N., Hollerman W. A., Aggarwal M. D. Triboluminescent materials for smart sensors // *Materials Today*. 2011. Vol. 14, Is. 6. P. 292–293.
147. Hollerman W. A., Fontenot R. S., Bhat K. N., Aggarwal M. D., Guidry C. J., Nguyen K. M. Comparison of triboluminescent emission yield for 27 luminescent materials // *Optical Materials*. 2012. Vol. 34, Is. 9. P. 1517–1521.
148. Hollerman W. A., Fontenot R. S. Differences in Emission Properties for Triboluminescent  $\text{EuD}_4\text{tea}$  Synthesized Using Both Europium Nitrate or



- Europium Acetate // ECS Meeting Abstracts. 2019. V. MA2019-02, № 43. Art. 2030.
149. Fontenot R. S., Bhat K. N., Hollerman W. A., Aggarwal M. D., Nguyen K. M. Comparison of the triboluminescent yield and decay time for europium dibenzoylmethide triethylammonium synthesized using different solvents // CrystEngComm. 2012. Vol. 14, Is. 4. P. 1382–1386.
150. Fontenot R. S., Hollerman W. A., Bhat K. N., Aggarwal M. D. Effects of crystallite grain size on the triboluminescent emission for  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  // Advanced Materials Letters. 2013. Vol. 4, Is. 8. P. 605–609.
151. Bhat K. N., Fontenot R. S., Hollerman W. A., Aggarwal M. D. Effects of Water on the Triboluminescent Properties of Europium Tetrakis Dibenzoylmethide Triethylammonium // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2016. Vol. 5, No. 6. P. R110–R113.
152. Fontenot R. S., Bhat K. N., Hollerman W. A., Aggarwal M. D. Innovative triboluminescence study of multivitamin doped europium tetrakis // Crystal Research and Technology. 2012. Vol. 47, Is. 5. P. 573–578.
153. Fontenot R. S., Hollerman W. A., Bhat K. N., Aggarwal M. D. Synthesis and characterization of highly triboluminescent doped europium tetrakis compounds // Journal of Luminescence. 2012. Vol. 132, Is. 7. P. 1812–1818.
154. Fontenot R. S., Bhat K. N., Hollerman W. A., Aggarwal M. D. Effects of Dimethyl Methylphosphonate on the Triboluminescent Properties of Europium Dibenzoylmethide Triethylammonium // Sensors and Transducers Journal. 2013. Vol. 149, No. 2. P. 109–115. Art. P\_1135.
155. Fontenot R. S., Bhat K. N., Owens C. A., Hollerman W. A., Aggarwal M. D. Effects of added dibutyl phosphate on the luminescent properties of europium tetrakis dibenzoylmethide triethylammonium // Journal of Luminescence. 2015. Vol. 158. P. 428–434.
156. Fontenot R. S., Hollerman W. A., Bhat K. N., Aggarwal M. D. Effects of added uranium on the triboluminescent properties of europium

- dibenzoylmethide triethylammonium // *Journal of Luminescence*. 2013. Vol. 134. P. 477–482.
157. Bhat K. N., Fontenot R. S., Surabhi R., Hollerman W. A., Aggarwal M. D., Alapati T. R. Measurement of the triboluminescent properties for europium and samarium tetrakis dibenzoylmethide triethylammonium // *Electronic Materials Letters*. 2014. Vol. 10, No. 6. P. 1149–1153.
158. Zheng Z., Wang J., Liu H., Carducci M. D., Peyghambarian N., Jabbour G. E. A triboluminescent europium(III) complex // *Acta Crystallographica Section C. Crystal Structure Communications*. 2002. Vol. 58, Pt. 1. P. m50–m52.
159. Chen X. F., Zhu X. H., Xu Y. H., Raj S. S. S., Fun H. K., Wu J., You X. Z. Crystal structure and triboluminescence spectrum of a  $\mu_2$ -(ONC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) bridging dinuclear europium(III) complex // *Journal of Coordination Chemistry*. 2002. Vol. 55, Is. 4. P. 421–428.
160. Chen X. F., Zhu X. H., Xu Y. H., Shanmuga S. R., Ozturk S., Fun H. K., Ma J., You X. Z. Triboluminescence and crystal structures of non-ionic europium complexes // *Journal of Materials Chemistry*. 1999. Vol. 9. P. 2919–2922.
161. Li D. P., Li C. H., Wang J., Kang L. C., Wu T., Li Y. Z., You X. Z. Synthesis and Physical Properties of Two Chiral Terpyridyl Europium(III) Complexes with Distinct Crystal Polarity // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2009. Vol. 2009, No. 32. P. 4844–4849.
162. Deng R. P., Yu J. B., Zhang H. J., Li Z. F., Zhou L., Peng Z. P., Guo Z. Y. Investigation of Triboluminescence of Sm(TTA)<sub>3</sub>phen and the Relationship Between Triboluminescence Phenomena of Rare Earth Complexes and Properties of Ligands // *Kao Teng Hsueh Hsiao Hua Heush Hsueh Pao ; Chemical Journal of Chinese Universities*. 2007. Vol. 28, No. 7. P. 1005–1008.
163. Zhu W. G., Yuan T. S., Wei X. Q., Lu Z. Y., Huang Y., Liu Y., Peng Q., Xie M. G. Red Mechanoluminescence and Photoluminescence from Novel

- Europium Complexes // Chinese Chemical Letters. 2000. Vol. 11, No. 7. P. 635–638.
164. Takada N., Sugiyama J. I., Minami N., Hieda S. Intense Mechanoluminescence from Europium Tris(2-Thenoyltrifluoroacetone) Phenanthroline // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1997. Vol. 295, No. 1. P. 71–74.
165. Zhu W., Hua W. Rare earth triboluminescent complexes. Part II. Mixed complexes between europium(3+), TTA and pyridine-type N-oxide compounds // Zhongguo Xitu Xuebao ; Journal of the Chinese Rare Earth Society. 1990. Vol. 8, No. 2. P. 102–105.
166. Teotonio E. E. S., Fett G. M., Brito H. F., Faustino W. M., Sá de G. F., Felinto M. C. F. C., Santos R. H. A. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: photoluminescent and triboluminescent behavior // Journal of Luminescence. 2008. Vol. 128. P. 190–198.
167. Takada N., Sugiyama Ji., Katoh R., Minami N., Hieda S. Mechanoluminescent properties of europium complexes // Synthetic Metals. 1997. Vol. 91, No. 1. P. 351–354.
168. Буквецкий Б. В., Мирочник А. Г., Жихарева П. А., Карасев В. Е. Кристаллическая структура и триболоминеценция комплекса  $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$  // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47, № 3. С. 585–589.
169. Zhu W. X., Zhou J. G., Zhu N. J., Li Y. Crystal and molecular structure of triboluminescent complex  $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$  // Journal of Rare Earths. 1993. Vol. 11. P. 161–164.
170. Zhu W., Li X. Triboluminescent complexes of rare earth. (I). Ternary complexes of  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  with thenoyltrifluoroacetone and triphenylphosphine oxide // Beijing Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban ;

- Journal of Beijing Normal University, Natural Science. 1990. No. 1. P. 39–44.
171. Chen X. F., Zhu X. H., Chen W., Vittal J. J., Tan G. K., Wu J., You X. Z. Crystal structures and triboluminescent activities of samarium(III) complexes // Journal of Coordination Chemistry. 2000. Vol. 52, No. 2. P. 97–110.
172. Liu Y., Wang H., Li M., Li J., Qian G., Wang M. Synthesis, characterization and luminescence properties of rare earth ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) ternary complexes // Gongneng Cailiao ; Journal of Functional Materials. 2003. Vol. 34. P. 210–214.
173. Hirai Y., Ferreira da Rosa P. P., Nakanishi T., Kitagawa Y., Fushimi K., Seki T., Ito H., Hasegawa Y. Structural Manipulation of Triboluminescent Lanthanide Coordination Polymers by Side-Group Alteration // Inorganic Chemistry. 2018. Vol. 57, Is. 23. P. 14653–14659.
174. Venkateswarulu M., Gaur P., Koner R. R. Sensitive molecular optical material for signaling primary amine vapors // Sensors and Actuators B: Chemical. 2015. Vol. 210. P. 144–148.
175. Bell T. W. Artificial Receptors for Chemosensors / T. W. Bell, N. M. Next // Optical Biosensors: Present and Future / Edited by F. S. Ligler and C. A. Rowe Taitt. Amsterdam [et al.] : Elsevier Science B.V., 2002. Ch. 11. P. 331–368.
176. Silva A. P., Fox D. V., Huxley A. M., Moody T. S. Combining luminescence, coordination and electron transfer for signalling purposes // Coordination Chemistry Reviews. 2000. Vol. 205, Is. 1. P. 41–57.
177. Mader H. S., Wolfbeis O. S. Optical Ammonia Sensor Based on Upconverting Luminescent Nanoparticles // Analytical Chemistry. 2010. Vol. 82, No. 12. P. 5002–5004.
178. Myers M., Podolska A., Heath C., Baker M. V., Pejcic B. Pore size dynamics in interpenetrated metal organic frameworks for selective sensing of aromatic compounds // Analytica Chimica Acta. 2014. Vol. 819. P. 78–81.

179. Ibarra I. A., Hesterberg T. W., Chang J. S., Yoon J. W., Holliday B. J., Humphrey S. M. Molecular sensing and discrimination by a luminescent terbium–phosphine oxide coordination material // *Chemical Communications*. 2013. Vol. 49, Is. 64. P. 7156–7158.
180. Zhang Y., Li B., Ma H., Zhang L., Zheng Y. Rapid and facile ratiometric detection of an anthrax biomarker by regulating energy transfer process in bio-metal-organic framework // *Biosensors and Bioelectronics*. 2016. Vol. 85. P. 287–293.
181. Weng H., Yan B. A flexible Tb(III) functionalized cadmium metal organic framework as fluorescent probe for highly selectively sensing ions and organic small molecules // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. Vol. 228. P. 702–708.
182. Shen X., Yan B. Photofunctional hybrids of lanthanide functionalized bio-MOF-1 for fluorescence tuning and sensing // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015. Vol. 451. P. 63–68.
183. Roy S., Chakraborty A., Maji T. K. Lanthanide–organic frameworks for gas storage and as magneto-luminescent materials // *Coordination Chemistry Reviews*. 2014. Vol. 273–274. P. 139–164.
184. Harbuzaru B. V., Corma A., Rey F., Atienzar P., Jordá J. L., García H., Ananias D., Carlos L. D., Rocha J. Metal–Organic Nanoporous Structures with Anisotropic Photoluminescence and Magnetic Properties and Their Use as Sensors // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. Vol. 47, Is. 6. P. 1080–1083.
185. Yang C., Luo J., Ma J., Zhu D., Miao L., Zhang Y., Liang L., Lu M. Luminescent properties and  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  recognition of europium complexes with different phenanthroline derivatives as second ligands // *Synthetic Metals*. 2012. Vol. 162, Is. 13. P. 1097–1106.
186. Keefe M. H., Benkstein K. D., Hupp J. T. Luminescent sensor molecules based on coordinated metals: a review of recent developments // *Coordination Chemistry Reviews*. 2000. Vol. 205, Is. 1. P. 201–228.

187. Xu L., Song H., Hu J., Lv Y., Xu K. A cataluminescence gas sensor for triethylamine based on nanosized  $\text{LaF}_3\text{-CeO}_2$  // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012. Vol. 169. P. 261–266.
188. Oosthuizen D. N., Motaung D. E., Swart H. C. Gas sensors based on  $\text{CeO}_2$  nanoparticles prepared by chemical precipitation method and their temperature-dependent selectivity towards  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{NO}_2$  gases // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 505. Art. 144356.
189. Phillips M. Breath tests in medicine // *Scientific American*. 1992. Vol. 267, Is. 1. P. 74-79.
190. Phillips M., Herrera J., Krishnan S., Zain M., Greenberg J., Cataneo R. N. Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans // *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. 1999. Vol. 729, Is. 1. P. 75–88.
191. Wang J., Jin Y., Li M., Liu S., Kam-Wing L. K., Zhao Q. Time-Resolved Luminescent Sensing and Imaging for Enzyme Catalytic Activity Based on Responsive Probes // *Chemistry – An Asian Journal*. 2022. Vol. 17, No. 16. Art. e202200429.
192. Thomas-Danguin T., Sinding C., Romagny S., El Mountassir F., Atanasova B., Le Berre E., Le Bon A.-M., Coureaud G. The perception of odor objects in everyday life: a review on the processing of odor mixtures // *Frontiers in Psychology*. 2014. Vol. 5. Art. 504.
193. Bushdid C., Magnasco M. O., Vosshall L. B., Keller A. Humans Can Discriminate More than 1 Trillion Olfactory Stimuli // *Science*. 2014. Vol. 343, No. 6177. P. 1370–1372.
194. Скрупский В. А. Эндогенные летучие соединения – биологические маркеры в физиологии и патологии человека и методы их определения : Научно-технический отчёт. Москва : Институт Океанологии РАН, 1994. 75 с.
195. Souvik D., Saurabh P., Madhuchhanda M. Significance of Exhaled Breath Test in Clinical Diagnosis: A Special Focus on the Detection of Diabetes

- Mellitus // Journal of Medical and Biological Engineering. 2016. Vol. 36, Is. 5. P. 605–624.
196. Степанов Е. В. Диодная лазерная спектроскопия и анализ молекул-биомаркеров / Е. В. Степанов. Москва : Физматлит, 2009. 416 с.
197. Дмитриенко М. А., Гинак А. И. Аммиак как газообразный биомаркер инфекции *Helicobacter pylori* // Известия СПбГТИ(ТУ). 2016. № 33. С. 56–63.
198. Мокрышева Н. Г., Мельниченко Г. А. Персонализированная медицина – этапы формирования концепции и пути практической ее реализации // Российский журнал персонализированной медицины. 2021. Т. 1, № 1. С. 43-58.
199. Alyass A., Turcotte M., Meyre D. From big data analysis to personalized medicine for all: challenges and opportunities // BMC Medical Genomics. 2015. Vol. 8, Is. 1. Art. 33.
200. Степанов Е. В. Методы высокочувствительного газового анализа молекул-биомаркеров в исследованиях выдыхаемого воздуха // Труды института общей физики им. А. М. Прохорова. 2005. Т. 61. С. 5–47.
201. Stillwell W., Bryant M. S., Wishnok J. S. GC/MS analysis of biologically important aromatic amines. Application to human dosimetry // Biomedical & Environmental Mass Spectrometry. 1987. Vol. 14, Is. 5. P. 221–227.
202. Salazar M. T., Smith T. K., Harris A. High-Performance Liquid Chromatographic Method for Determination of Biogenic Amines in Feedstuffs, Complete Feeds, and Animal Tissues // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2000. Vol. 48, Is. 5. P. 1708–1712.
203. Zhang Y., Peng C., Ma X., Che Y., Zhao J. Fluorescent and photoconductive nanoribbons as a dual-mode sensor for selective discrimination of alkyl amines *versus* aromatic amines // Chemical Communications. 2015. Vol. 51, Is. 81. P. 15004–15007.
204. Pandey S., Nanda K. K. Au nanocomposite based chemiresistive ammonia sensor for health monitoring // ACS Sensors. 2016. Vol. 1, Is. 1. P. 55–62.

205. Rakow N. A., Sen A., Janzen M. C., Ponder J. B., Suslick K. S. Molecular Recognition and Discrimination of Amines with a Colorimetric Array // *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. Vol. 44, Is. 29. P. 4528–4532.
206. Soga T., Jimbo Y., Suzuki K., Citterio D. Inkjet-Printed Paper-Based Colorimetric Sensor Array for the Discrimination of Volatile Primary Amines // *Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 85, Is. 19. P. 8973–8978.
207. Feuster E. K., Glass T. E. Detection of Amines and Unprotected Amino Acids in Aqueous Conditions by Formation of Highly Fluorescent Iminium Ions // *Journal of the American Chemical Society*. 2003. Vol. 125, Is. 52. P. 16174–16175.
208. Takagai Y., Nojiri Y., Takase T., Hinze W. L., Butsugan M., Igarashi S. “Turn-on” fluorescent polymeric microparticle sensors for the determination of ammonia and amines in the vapor state // *Analyst*. 2010. Vol. 135, Is. 6. P. 1417–1425.
209. Longstreet A. R., Jo M., Chandler R. R., Hanson K., Zhan N., Hrudka J. J., Mattoussi H., Shatruk M., McQuade D. T. Ylidenemalononitrile Enamines as Fluorescent “Turn-On” Indicators for Primary Amines // *Journal of the American Chemical Society*. 2014. Vol. 136, Is. 44. P. 15493–15496.
210. Dong L., Deng C., He C., Shi L., Fu Y., Zhu D., Cao H., He Q., Cheng J. Highly sensitive vapor detection of amines with fluorescent conjugated polymer: A novel lasing turn-on sensory mechanism // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013. Vol. 180. P. 28–34.
211. McGrier P. L., Solntsev K. M., Miao S., Tolbert L. M., Miranda O. R., Rotello V. M., Bunz U. H. F. Hydroxycruciforms: Amine-Responsive Fluorophores // *Chemistry – A European Journal*. 2008. Vol. 14, Is. 15. P. 4503–4510.
212. Han T., Lam J. W. Y., Zhao N., Gao M., Yang Z., Zhao E., Dong Y., Tang B. Z. A fluorescence-switchable luminogen in the solid state: a



- sensitive and selective sensor for the fast “turn-on” detection of primary amine gas // *Chemical Communications*. 2013. Vol. 49, Is. 42. P. 4848–4850.
213. Nakamura M., Sanji T., Tanaka M. Fluorometric Sensing of Biogenic Amines with Aggregation-Induced Emission-Active Tetraphenylethenes // *Chemistry – A European Journal*. 2011. Vol. 17, Is. 19. P. 5344–5349.
214. Che Y., Yang X., Loser S., Zang L. Expedient Vapor Probing of Organic Amines Using Fluorescent Nanofibers Fabricated from an n-Type Organic Semiconductor // *Nano Letters*. 2008. Vol. 8, Is. 8. P. 2219–2223.
215. Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials // *Chemical Reviews*. 2009. Vol. 109, No. 9. P. 4283–4374.
216. Butler S. J., Parker D. Anion binding in water at lanthanide centres: from structure and selectivity to signalling and sensing // *Chemical Society Reviews*. 2013. Vol. 42, Is. 4. P. 1652–1666.
217. Tripier R., Platas-Iglesias C., Boos A., Morfin J.-F., Charbonnière L. Towards Fluoride Sensing with Positively Charged Lanthanide Complexes // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2010. Vol. 2010, No. 18. P. 2735–2745.
218. Lima L. s. M. P., Lecointre A., Morfin J.-F., Blas A. de, Visvikis D., Charbonnière L. c. J., Platas-Iglesias C., Tripier R. Positively Charged Lanthanide Complexes with Cyclen-Based Ligands: Synthesis, Solid-State and Solution Structure, and Fluoride Interaction // *Inorganic Chemistry*. 2011. Vol. 50, No. 24. P. 12508–12521.
219. Butler S. J. Quantitative determination of fluoride in pure water using luminescent europium complexes // *Chemical Communications*. 2015. Vol. 51, Is. 54. P. 10879–10882.
220. Carr R., Puckrin R., McMahon B. K., Pal R., Parker D., Pålsson L.-O. Induced circularly polarized luminescence arising from anion or protein binding to racemic emissive lanthanide complexes // *Methods and Applications in Fluorescence*. 2014. Vol. 2, No. 2. Art. 024007.

221. Smith D. G., Pal R., Parker D. Measuring Equilibrium Bicarbonate Concentrations Directly in Cellular Mitochondria and in Human Serum Using Europium/Terbium Emission Intensity Ratios // *Chemistry – A European Journal*. 2012. Vol. 18, Is. 37. P. 11604–11613.
222. Bünzli J.-C. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging // *Chemical Reviews*. 2010. Vol. 110, Is. 5. P. 2729–2755.
223. Heffern M. C., Matosziuk L. M., Meade T. J. Lanthanide Probes for Bioresponsive Imaging // *Chemical Reviews*. 2014. Vol. 114, Is. 8. P. 4496–4539.
224. Sahoo J., Arunachalam R., Subramanian P. S., Suresh E., Valkonen A., Rissanen K., Albrecht M. Coordinatively Unsaturated Lanthanide(III) Helicates: Luminescence Sensors for Adenosine Monophosphate in Aqueous Media // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. Vol. 55, Is. 33. P. 9625–9629.
225. Jung S. H., Kim K. Y., Lee J. H., Moon C. J., Han N. S., Park S.-J., Kang D., Song J. K., Lee S. S., Choi M. Y., Jaworski J., Jung J. H. Self-Assembled Tb<sup>3+</sup> Complex Probe for Quantitative Analysis of ATP during Its Enzymatic Hydrolysis via Time-Resolved Luminescence in Vitro and in Vivo // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. Vol. 9, Is. 1. P. 722–729.
226. Scherer W. F., Syverton J. T., Gey G. O. Viral Multiplication in a Stable Strain of Human Malignant Epithelial Cells (Strain HeLa) Derived from an Epidermoid Carcinoma of the Cervix // *Journal of Experimental Medicine*. 1953. Vol. 97, No. 5. P. 695–715.
227. Neil E. R., Fox M. A., Pal R., Parker D. Induced europium CPL for the selective signalling of phosphorylated amino-acids and O-phosphorylated hexapeptides // *Dalton Transactions*. 2016. Vol. 45, Is. 20. P. 8355–8366.
228. Ito H., Shinoda S. Chirality sensing and size recognition of N-Boc-amino acids by cage-type dimeric lanthanide complexes: chirality detection of N-Boc-aspartate anions via luminescence colour change // *Chemical Communications*. 2015. Vol. 51, Is. 18. P. 3808–3811.

229. Wang Y.-W., Liu S.-B., Yang Y.-L., Wang P.-Z., Zhang A.-J., Peng Y. A Terbium(III)-Complex-Based On–Off Fluorescent Chemosensor for Phosphate Anions in Aqueous Solution and Its Application in Molecular Logic Gates // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7, Is. 7. P. 4415–4422.
230. Xu W., Zhou Y., Huang D., Su M., Wang K., Xiang M., Hong M. Luminescent sensing profiles based on anion-responsive lanthanide(III) quinolinecarboxylate materials: solid-state structures, photophysical properties, and anionic species recognition // *Journal of Materials Chemistry C*. 2015. Vol. 3, Is. 9. P. 2003–2015.
231. Caffrey D. F., Gunnlaugsson T. Displacement assay detection by a dimeric lanthanide luminescent ternary Tb(III)–cyclen complex: high selectivity for phosphate and nitrate anions // *Dalton Transactions*. 2014. Vol. 43, Is. 48. P. 17964–17970.
232. Dennison G. H., Sambrook M. R., Johnston M. R. VX and VG chemical warfare agents bidentate complexation with lanthanide ions // *Chemical Communications*. 2014. Vol. 50, Is. 2. P. 195–197.
233. Dennison G. H., Sambrook M. R., Johnston M. R. Interactions of the G-series organophosphorus chemical warfare agent sarin and various simulants with luminescent lanthanide complexes // *RSC Advances*. 2014. Vol. 4, Is. 98. P. 55524–55528.
234. Dennison G. H., Johnston M. R. Mechanistic Insights into the Luminescent Sensing of Organophosphorus Chemical Warfare Agents and Simulants Using Trivalent Lanthanide Complexes // *Chemistry – A European Journal*. 2015. Vol. 21, No. 17. P. 6328–6338.
235. Dennison G. H., Bochet C. G., Curty C., Ducry J., Nielsen D. J., Sambrook M. R., Zaugg A., Johnston M. R. Supramolecular Agent–Simulant Correlations for the Luminescence Based Detection of V-Series Chemical Warfare Agents with Trivalent Lanthanide Complexes // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 2016, No. 9. P. 1348–1358.

236. Dennison G. H., Curty C., Metherell A. J., Micich E., Zaugg A., Ward M. D. Qualitative colorimetric analysis of a Ir(III)/Eu(III) dyad in the presence of chemical warfare agents and simulants on a paper matrix // *RSC Advances*. 2019. Vol. 9, Is. 14. P. 7615–7619.
237. Isaac M., Raibaut L., Cepeda C., Roux A., Boturyn D., Eliseeva S. V., Petoud S., Sénèque O. Luminescent Zinc Fingers: Zn-Responsive Neodymium Near-Infrared Emission in Water // *Chemistry – A European Journal*. 2017. Vol. 23, Is. 46. P. 10992–10996.
238. McMahon B. K., Parker D. Selective ion pair recognition of citrate and zinc ions in water by ratiometric luminescence signaling // *RSC Advances*. 2014. Vol. 4, Is. 71. P. 37649–37654.
239. Lu L., Chen C., Zhao D., Sun J., Yang X. Europium Luminescence Used for Logic Gate and Ions Sensing with Enoxacin As the Antenna // *Analytical Chemistry*. 2016. Vol. 88, Is. 2. P. 1238–1245.
240. Ma Q., Wang Q. Detection of double analytes by employing new luminescent lanthanide probe // *Journal of Molecular Structure*. 2015. Vol. 1099. P. 204–208.
241. Nagy P., Pálinkás Z., Nagy A., Budai B., Tóth I., Vasas A. Chemical aspects of hydrogen sulfide measurements in physiological samples // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)*. 2014. Vol. 1840, Is. 2. P. 876–891.
242. Aulsebrook M. L., Biswas S., Leaver F. M., Grace M. R., Graham B., Barrios A. M., Tuck K. L. A luminogenic lanthanide-based probe for the highly selective detection of nanomolar sulfide levels in aqueous samples // *Chemical Communications*. 2017. Vol. 53, Is. 36. P. 4911–4914.
243. Mini P., Springer M. A., Grace M. R., Dennison G. H., Tuck K. L. A highly efficient red-emitting luminescent paper-based chemosensor for hydrogen sulfide // *Chemical Communications*. 2020. Vol. 56, Is. 42. P. 5605–5608.
244. Liang Z., Tsoi T.-H., Chan C.-F., Dai L., Wu Y., Du G., Zhu L., Lee C.-S., Wong W.-T., Law G.-L., Wong K.-L. A smart “off–on” gate for the in situ

- detection of hydrogen sulphide with Cu(II)-assisted europium emission // *Chemical Science*. 2016. Vol. 7, Is. 3. P. 2151–2156.
245. Yip Y.-W., Law G.-L., Wong W.-T. A highly selective on–off–on responsive lanthanide(III) based probe for recognition of copper and hydrogen sulfide // *Dalton Transactions*. 2016. Vol. 45, Is. 3. P. 928–935.
246. Wang Y., Wang H., Zhao X., Jin Y., Xiong H., Yuan J., Wu J. A  $\beta$ -diketonate–europium(III) complex-based fluorescent probe for highly sensitive time-gated luminescence detection of copper and sulfide ions in living cells // *New Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 41, Is. 13. P. 5981–5987.
247. Ito H., Terai T., Hanaoka K., Ueno T., Komatsu T., Nagano T., Urano Y. Detection of NAD(P)H-dependent enzyme activity with dynamic luminescence quenching of terbium complexes // *Chemical Communications*. 2015. Vol. 51, Is. 39. P. 8319–8322.
248. Terai T., Ito H., Hanaoka K., Komatsu T., Ueno T., Nagano T., Urano Y. Detection of NAD(P)H-dependent enzyme activity by time-domain ratiometry of terbium luminescence // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2016. Vol. 26, No. 9. P. 2314–2317.
249. Weitz E. A., Chang J. Y., Rosenfield A. H., Pierre V. C. A Selective Luminescent Probe for the Direct Time-Gated Detection of Adenosine Triphosphate // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. Vol. 134, Is. 39. P. 16099–16102.
250. Weitz E. A., Chang J. Y., Rosenfield A. H., Morrow E. A., Pierre V. C. The basis for the molecular recognition and the selective time-gated luminescence detection of ATP and GTP by a lanthanide complex // *Chemical Science*. 2013. Vol. 4, Is. 10. P. 4052–4060.
251. Chen W., Tang X., Dou W., Wang B., Guo L., Ju Z., Liu W. The Construction of Homochiral Lanthanide Quadruple-Stranded Helicates with Multiresponsive Sensing Properties toward Fluoride Anions // *Chemistry – A European Journal*. 2017. Vol. 23, No. 41. P. 9804–9811.

252. Liu M., Ye Z., Xin C., Yuan J. Development of a ratiometric time-resolved luminescence sensor for pH based on lanthanide complexes // *Analytica Chimica Acta*. 2013. Vol. 761. P. 149–156.
253. Moore J. D., Lord R. L., Cisneros G. A., Allen M. J. Concentration-Independent pH Detection with a Luminescent Dimetallic Eu(III)-Based Probe // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. Vol. 134, No. 42. P. 17372–17375.
254. Routledge J. D., Jones M. W., Faulkner S., Tropiano M. Kinetically Stable Lanthanide Complexes Displaying Exceptionally High Quantum Yields upon Long-Wavelength Excitation: Synthesis, Photophysical Properties, and Solution Speciation // *Inorganic Chemistry*. 2015. Vol. 54, No. 7. P. 3337–3345.
255. Smith D. G., McMahon B. K., Pal R., Parker D. Live cell imaging of lysosomal pH changes with pH responsive ratiometric lanthanide probes // *Chemical Communications*. 2012. Vol. 48, Is. 68. P. 8520–8522.
256. McMahon B. K., Pal R., Parker D. A bright and responsive europium probe for determination of pH change within the endoplasmic reticulum of living cells // *Chemical Communications*. 2013. Vol. 49, Is. 47. P. 5363–5365.
257. Pershagen E., Nordholm J., Borbas K. E. Luminescent Lanthanide Complexes with Analyte-Triggered Antenna Formation // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. Vol. 134, No. 24. P. 9832–9835.
258. Smith L. F., Blight B. A., Park H.-J., Wang S. Sensitizing Tb(III) and Eu(III) Emission with Triarylboron Functionalized 1,3-Diketonato Ligands // *Inorganic Chemistry*. 2014. Vol. 53, No. 15. P. 8036–8044.
259. Park H.-J., Ko S.-B., Wyman I. W., Wang S. Selective Sensitization of Eu(III) and Tb(III) Emission with Triarylboron-Functionalized Dipicolinic Acids // *Inorganic Chemistry*. 2014. Vol. 53, No. 18. P. 9751–9760.
260. Routledge J. D., Zhang X., Connolly M., Tropiano M., Blackburn O. A., Kenwright A. M., Beer P. D., Aldridge S., Faulkner S. Lanthanide Complexes that Respond to Changes in Cyanide Concentration in Water //

- Angewandte Chemie International Edition. 2017. Vol. 56, No. 27. P. 7783–7786.
261. McMahon B. K., Gunnlaugsson T. Selective Detection of the Reduced Form of Glutathione (GSH) over the Oxidized (GSSG) Form Using a Combination of Glutathione Reductase and a Tb(III)-Cyclen Maleimide Based Lanthanide Luminescent ‘Switch On’ Assay // Journal of the American Chemical Society. 2012. Vol. 134, No. 26. P. 10725–10728.
262. Dai Z., Tian L., Song B., Ye Z., Liu X., Yuan J. Ratiometric Time-Gated Luminescence Probe for Hydrogen Sulfide Based on Lanthanide Complexes // Analytical Chemistry. 2014. Vol. 86, No. 23. P. 11883–11889.
263. Dai Z., Tian L., Ye Z., Song B., Zhang R., Yuan J. A Lanthanide Complex-Based Ratiometric Luminescence Probe for Time-Gated Luminescence Detection of Intracellular Thiols // Analytical Chemistry. 2013. Vol. 85, No. 23. P. 11658–11664.
264. Patent US 4393133 United States, Int. Cl. C12N 7/00; C12N 7/02; C12N 5/00; C12P 21/00; C12Q 1/68. Human hepatoma derived cell line, process for preparation thereof, and uses therefor / B. B. Knowles (US), D. P. Aden (US) ; assignee The Wistar Institute of Anatomy and Biology, Philadelphia, Pa. (US). 5 p. Appl. No. 158,685 ; filed Jun. 12, 1980 ; pub. date Jul. 12, 1983.
265. Jenie S. N. A., Hickey S. M., Du Z., Sebben D., Brooks D. A., Voelcker N. H., Plush S. E. A europium-based ‘off-on’ colourimetric detector of singlet oxygen // Inorganica Chimica Acta. 2017. Vol. 462. P. 236–240.
266. Dai Z., Tian L., Xiao Y., Ye Z., Zhang R., Yuan J. A cell-membrane-permeable europium complex as an efficient luminescent probe for singlet oxygen // Journal of Materials Chemistry B. 2013. Vol. 1, Is. 7. P. 924–927.
267. Sun J., Song B., Ye Z., Yuan J. Mitochondria Targetable Time-Gated Luminescence Probe for Singlet Oxygen Based on a  $\beta$ -Diketonate–Europium Complex // Inorganic Chemistry. 2015. Vol. 54, No. 24. P. 11660–11668.

268. Lo W.-S., Li H., Law G.-L., Wong W.-T., Wong K.-L. Efficient and selective singlet oxygen sensitized NIR luminescence of a neodymium(III) complex and its application in biological imaging // *Journal of Luminescence*. 2016. Vol. 169. P. 549–552.
269. Hanna R. J., Allan C., Lawrence C., Meyer O., Wilson D. N., Hulme N. A. Optimizing the Readout of Lanthanide-DOTA Complexes for the Detection of Ligand-Bound Copper(I) // *Molecules*. 2017. Vol. 22, No. 5. Art. 802.
270. Viguier R. F. H., Hulme A. N. A Sensitized Europium Complex Generated by Micromolar Concentrations of Copper(I): Toward the Detection of Copper(I) in Biology // *Journal of the American Chemical Society*. 2006. Vol. 128, No. 35. P. 11370–11371.
271. O'Malley W. I., Abdelkader E. H., Aulsebrook M. L., Rubbiani R., Loh C.-T., Grace M. R., Spiccia L., Gasser G., Otting G., Tuck K. L., Graham B. Luminescent Alkyne-Bearing Terbium(III) Complexes and Their Application to Bioorthogonal Protein Labeling // *Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 55, No. 4. P. 1674–1682.
272. Thorson M. K., Ung P., Leaver F. M., Corbin T. S., Tuck K. L., Graham B., Barrios A. M. Lanthanide complexes as luminogenic probes to measure sulfide levels in industrial samples // *Analytica Chimica Acta*. 2015. Vol. 896. P. 160–165.
273. Tropiano M., Faulkner S. A lanthanide based sensor for the time-gated detection of hydrogen sulfide // *Chemical Communications*. 2014. Vol. 50, Is. 36. P. 4696–4698.
274. Zhang R., Liu S., Wang J., Han G., Yang L., Liu B., Guan G., Zhang Z. Visualization of exhaled hydrogen sulphide on test paper with an ultrasensitive and time-gated luminescent probe // *Analyst*. 2016. Vol. 141, Is. 16. P. 4919–4925.
275. Yao Y., Kong C., Yin L., Jain A. D., Ratia K., Thatcher G. R. J., Moore T. W., Driver T. G., Miller L. W. Time-Gated Detection of Cystathionine  $\gamma$ -Lyase Activity and Inhibition with a Selective, Luminogenic



- Hydrogen Sulfide Sensor // *Chemistry – A European Journal*. 2017. Vol. 23, No. 4. P. 752–756.
276. Xiao Y., Ye Z., Wang G., Yuan J. A Ratiometric Luminescence Probe for Highly Reactive Oxygen Species Based on Lanthanide Complexes // *Inorganic Chemistry*. 2012. Vol. 51, No. 5. P. 2940–2946.
277. Xiao Y., Zhang R., Ye Z., Dai Z., An H., Yuan J. Lanthanide Complex-Based Luminescent Probes for Highly Sensitive Time-Gated Luminescence Detection of Hypochlorous Acid // *Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 84, No. 24. P. 10785–10792.
278. Liu X., Tang Z., Song B., Ma H., Yuan J. A mitochondria-targeting time-gated luminescence probe for hypochlorous acid based on a europium complex // *Journal of Materials Chemistry B*. 2017. Vol. 5, Is. 15. P. 2849–2855.
279. Xiangli L., Lianying G., Bo S., Zhixin T., Jingli Y. Development of a novel europium complex-based luminescent probe for time-gated luminescence imaging of hypochlorous acid in living samples // *Methods and Applications in Fluorescence*. 2017. Vol. 5, No. 1. Art. 014009.
280. Ma H., Song B., Wang Y., Liu C., Wang X., Yuan J. Development of organelle-targetable europium complex probes for time-gated luminescence imaging of hypochlorous acid in live cells and animals // *Dyes and Pigments*. 2017. Vol. 140. P. 407–416.
281. Peterson K. L., Margherio M. J., Doan P., Wilke K. T., Pierre V. C. Basis for Sensitive and Selective Time-Delayed Luminescence Detection of Hydroxyl Radical by Lanthanide Complexes // *Inorganic Chemistry*. 2013. Vol. 52, No. 16. P. 9390–9398.
282. Gao M., Li S., Lin Y., Geng Y., Ling X., Wang L., Qin A., Tang B. Z. Fluorescent Light-Up Detection of Amine Vapors Based on Aggregation-Induced Emission // *ACS Sensors*. 2016. Vol. 1, Is. 2. P. 179–184.
283. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. В 3 томах. Том 3. Неорганические и

- элементорганические соединения / Под ред. Н. В. Лазарева, И. Д. Гадаскиной ; Под общ. ред. засл. деят. науки проф. Н. В. Лазарева и д-ра мед. наук Э. Н. Левиной. 7-е изд., перераб. и доп. Ленинград : Химия. Ленингр. Отд-ние, 1977. 607 с.
284. Краткая медицинская энциклопедия. В 3-х т. Т. 1. А – Кривошея / Гл. ред. Б. В. Петровский. 2-е изд. Москва : Советская энциклопедия, 1989. 624 с.
285. Румянцева Е. Е. Экологическая безопасность строительных материалов, конструкций и изделий : учебное пособие / Е. Е. Румянцева, Ю. Д. Губернский, Т. Ю. Кулакова. Москва : Университетская книга, 2011. 200 с.
286. Сивков С. П. Эмиссия аммиака из цементных бетонов // Технологии бетона. 2012. № 5–6. С. 15–17.
287. Bai Z., Dong Y., Wang Z., Zhu T. Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure // Environment International. 2006. Vol. 32, No. 3. P. 303–311.
288. U.S. DoE Cooperative Agreement Number: DE-FC26-00NT40908. A Study of the Effects of Post-Combustion Ammonia Injection on Fly Ash Quality: Characterization of Ammonia Release from Concrete and Mortars Containing Fly Ash as a Pozzolanic Admixture : Final Report / Rathbone R. F., Robl T. L. // Lexington, Kentucky : University of Kentucky Center for Applied Energy Research. 2001. 63 p.
289. Patent JP 2004-122620A Japan, Int. Cl. B28C 5/00. Method for electrochemical treatment of ready mixed concrete / T. Higuchi (JP), M. Morioka (JP), K. Ashida (JP), T. Ishida (JP), Y. Nakanishi (JP), K. Yanagida (JP), R. Kamimoto (JP), E. Wakui (JP), M. Sawada (JP) ; assignee Kajima Corp. (JP), Denka Co. Ltd (JP). 8 p. Appl. No. P2002-291058 ; filed 2002.10.3 ; pub. date 2004.4.22.
290. Patent SK 1510-99 A3 Slovakia, Int. Cl. C04B 41/00. Method for the treatment of concrete / Pollak V. (SK), Chodak I. (SK) ; assignee Polymer

- Institute SAS (SK). 7 p. Appl. No. 1510-99 ; filed 04.11.1999 ; pub. date 11.06.2001.
291. Батырева В. А. Синтезы соединений редкоземельных элементов : в 2 частях / В. А. Батырева, В. В. Козик, В. В. Серебренников, Г. М. Якунина ; Под ред. В. В. Серебренникова. Томск : Изд-во Томск. ун-та, 1983. Ч. 1. 143 с.
292. Патент RU 2373211 С2 Российская Федерация, МПК С07F 5/00 (2006.01). Соединение ди(нитрато)ацетилацетонатобис (1,10-фенантролин) лантанойд (III), пригодное для использования в качестве люминесцентной добавки в чернила, и чернила для скрытой маркировки ценных материальных объектов / А. Г. Мирочник (RU), В. Е. Карасев (RU) ; заявитель Самсунг Электроникс Ко. Лтд. (KR) ; Институт химии ДВО РАН (RU). № 2007136983/04 ; заявл. 05.10.2007 ; опубл. 20.11.2009, Бюл. № 32. 12 с.
293. Панин Е. С., Карасёв В. Е., Стеблевская Н. И., Буквецкий Б. В. Кристаллическая и молекулярная структура бис-трифенилфосфиноксид (1,3-дифенил-1,3-пропандионо) нитрата европия (III) // Координационная химия. 1985. Т. 11, № 8. С. 1127–1131.
294. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E. J., Caris J. C. Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes // Journal of the American Chemical Society. 1964. Vol. 86, No. 23. P. 5117–5125.
295. Hart F. A., Laming F. P. Complexes of 1,10-phenanthroline with lanthanide chlorides and thiocyanates // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1964. Vol. 26, No. 4. P. 579–585.
296. Dechant J. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren / J. Dechant. Berlin : Akademie-Verlag, 1972. 516 s.
297. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System / developer Bruker. Madison (Wisconsin, USA) : Bruker AXS Inc., 1998. Режим доступа: В комплекте с прибором.

298. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data / developer Sheldrick G. M. Madison (Wisconsin, USA) : Bruker AXS Inc., 1998. Режим доступа: В комплекте с прибором.
299. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallographica Section C. 2015. Vol. C71, No. 1. P. 3–8.
300. 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.
301. Hollerman W. A., Fontenot R. S., Bhat K. N., Aggarwal M. D. Measuring the Process Variability in Triboluminescence Emission Yield for EuD4TEA // Metallurgical and Materials Transactions A. 2012. Vol. 43, Is. 11. P. 4200–4203.
302. Frodl R., Tille T. A High-Precision NDIR CO<sub>2</sub> Gas Sensor for Automotive Applications // IEEE Sensors Journal. 2006. Vol. 6, Is. 6. P. 1697–1705.
303. Firefly Quantum Chemistry Package, Version 8.2.0, build number 10203 : previously known as the PC GAMESS a freely available ab initio and DFT computational chemistry program / разработчик Firefly Project Team, Грановский А. А. Москва : МГУ, 2016. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения: 24.11.2022).
304. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. Jr. General atomic and molecular electronic structure system // Journal of Computational Chemistry. 1993. Vol. 14, Is. 11. P. 1347–1363.
305. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements // Theoretica Chimica Acta. 1989. Vol. 75, Is. 3. P. 173–194.

306. Bergner A., Dolg M., Küchle W., Stoll H., Preuß H. Ab-initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13-17 // *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*. 1993. Vol. 80, Is. 6. P. 1431–1441.
307. Sage I., Humberstone L., Oswald I., Lloyd P., Bourhill G. Getting light through black composites: embedded triboluminescent structural damage sensors // *Smart Materials and Structures*. 2001. Vol. 10, No. 2. P. 332–337.
308. Sage I., Lloyd P., Bourhill G. // *Materials World IoM3*. 2000. Vol. 8. P. 23–24.
309. Olawale D. O., Dickens T., Sullivan W. G., Okoli O. I., Sobanjo J. O., Wang B. Progress in triboluminescence-based smart optical sensor system // *Journal of Luminescence*. 2011. Vol. 131, Is. 7. P. 1407–1418.
310. Hasegawa Y., Nakanishi T. Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, Is. 1. P. 338–353.
311. Akerboom S., Meijer M. S., Siegler M. A., Fu M. T., Bouwman E. Structure, photo- and triboluminescence of the lanthanoid dibenzoylmethanates:  $\text{HNEt}_3[\text{Ln}(\text{dbm})_4]$  // *Journal of Luminescence*. 2014. Vol. 145. P. 278–282.
312. Chen W., Zhuang Y., Chen C., Lv Y., Wang M.-S., Xie R.-J. Lanthanide-doped metal-organic frameworks with multicolor mechanoluminescence // *SCIENCE CHINA Materials*. 2021. Vol. 64, Is. 4. P. 931–941.
313. Fontenot R. S., Hollerman W. A., Aggarwal M. D., Bhat K. N., Goedeke S. M. A versatile low-cost laboratory apparatus for testing triboluminescent materials // *Measurement*. 2012. Vol. 45, No. 3. P. 431–436.
314. Chakravarty A., Phillipson T. E. Triboluminescence and the potential of fracture surfaces // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2004. Vol. 37, No. 15. P. 2175–2180.
315. Мирочник А. Г., Буквецкий Б. В., Жихарева П. А., Полякова Н. В., Карасев В. Е. Кристаллическая структура и триболоминесценция

- комплекса  $[\text{Tb}(\text{БТФА})_2(\text{NO}_3)(\text{ТФФО})_2]$  // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51, № 5. С. 804–809.
316. Teotonio E. E. S., Silva F. A. Jr., Pereira D. K. S., Santo L. M., Brito H. F., Faustino W. M., Felinto M. C. F. C., Santos R. H., Moreno-Fuquen R., Kennedy A. R., Gilmore D. Luminescence enhancement of the Tb(III) ion with the thenoyltrifluoroacetate ligand acting as an efficient sensitizer // *Inorganic Chemistry Communications*. 2010. Vol. 13, No. 12. P. 1391–1395.
317. Sweeting L. M., Rheingold A. L., Gingerich J. M., Rutter A. W., Spence R. A., Cox C. D., Kim T. J. Crystal Structure and Triboluminescence 2,9-Anthracenecarboxylic Acid and Its Esters // *Chemistry of Materials*. 1997. Vol. 9, No. 5. P. 1103–1115.
318. Bukvetskii B. V., Shishov A. S., Mirochnik A. G. Triboluminescence and crystal structure of the centrosymmetric complex  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(\text{Acac})(\text{Phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Luminescence*. 2016. Vol. 31, Is. 7. P. 1329–1334.
319. Bukvetskii B. V., Mirochnik A. G., Shishov A. S. Triboluminescence and crystal structure of centrosymmetric complex  $\text{Tb}(\text{AcAc})_3\text{Phen}$  // *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 195. P. 44–48.
320. Biju S., Gopakumar N., Bünzli J.-C. G., Scopelliti R., Kim H. K., Reddy M. L. P. Brilliant Photoluminescence and Triboluminescence from Ternary Complexes of  $\text{Dy}^{\text{III}}$  and  $\text{Tb}^{\text{III}}$  with 3-Phenyl-4-propanoyl-5-isoxazolonate and a Bidentate Phosphine Oxide Coligand // *Inorganic Chemistry*. 2013. Vol. 52, No. 15. P. 8750–8758.
321. Bukvetskii B. V., Mirochnik A. G., Zhikhareva P. A. Structural model for intrinsic mechanoluminescence of Sm(III) complex // *Inorganica Chimica Acta*. 2018. Vol. 483. P. 565–570.
322. Bukvetskii B. V., Mirochnik A. G., Zhikhareva P. A. Triboluminescence and crystal structure of the complex  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{HMPA})_3]$ : role of cleavage planes // *Luminescence*. 2017. Vol. 32, No. 3. P. 341–347.
323. Буквецкий Б. В., Мирочник А. Г., Жихарева П. А., Карасев В. Е. Кристаллическая структура и триболомисценция

- центросимметричного комплекса  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3]$  // Журнал структурной химии. 2010. Т. 51, № 6. С. 1200–1205.
324. Буквецкий Б. В., Петроченкова Н. В., Мирочник А. Г. Кристаллическая структура и триболомлюминесценция тетракистеноилтрифторацетонатоевропиата тетраэтиламмония // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. Т. 64, № 10. С. 2427–2432.
325. Kudyakova Yu. S., Slepukhin P. A., Valova M. S., Burgart Ya. V., Saloutin V. I., Bazhin D. N. The Impact of the Alkali Metal Ion on the Crystal Structure and (Mechano)luminescence of Terbium(III) Tetrakis( $\beta$ -diketonates) // European Journal of Inorganic Chemistry. 2020. Vol. 2020, No. 6. P. 523–531.
326. Буквецкий Б. В., Шишов А. С., Мирочник А. Г. Кристаллические структуры трех центросимметричных комплексов  $\text{Tb}^{\text{III}}$ . Структурная модель триболомлюминесценции // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72, № 6. С. 1307–1321.
327. Puntus L. N., Zhuravlev K. P., Pekareva I. S., Lyssenko K. A., Zolin V. F. Peculiarities of the structure of lanthanide chloride complexes with heterocyclic diimines and the efficiency of energy transfer processes // Optical Materials. 2008. Vol. 30, No. 5. P. 806–809.
328. Puntus L. N., Lyssenko K. A., Antipin M. Yu., Bünzli J.-C. G. Role of Inner- and Outer-Sphere Bonding in the Sensitization of  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Luminescence Deciphered by Combined Analysis of Experimental Electron Density Distribution Function and Photophysical Data // Inorganic Chemistry. 2008. Vol. 47, No. 23. P. 11095–11107.
329. Compendium of Chemical Terminology : The IUPAC Gold Book / Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. 2nd ed. Oxford : Blackwell Science, 1997. Online version (2019-) created by S. J. Chalk. URL: <https://goldbook.iupac.org/html/A/A04388.html> (дата обращения: 10.02.2023).

330. Sobolev Y. I., Adamkiewicz W., Siek M., Grzybowski B. A. Charge mosaics on contact-electrified dielectrics result from polarity-inverting discharges // *Nature Physics*. 2022. Vol. 18, Is. 11. P. 1347–1355.
331. 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» : сборник трудов. Туапсе, 2012. С. 30.
332. Шишов А. С., Мирочник А. Г., Петроченкова Н. В., Емелина Т. Б., Буквецкий Б. В. Триболоминесцентные и оптические хемосенсорные свойства  $\beta$ -дикетонатов Eu(III) и Tb(III) // Сборник научных трудов 6-го международного симпозиума «Химия и химическое образование», Владивосток, 28 сентября – 03 октября, 2014 г. : сборник трудов. Владивосток, 2014. С. 198–199.
333. 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 : proceedings. Kazan, 2014. P. 110.
334. Шишов А. С. Оптические хемосенсорные и механолюминесцентные свойства  $\beta$ -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.) : сборник трудов. Владивосток : Дальнаука, 2015. С. 35–36.
335. 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. : сборник трудов. Екатеринбург, 2016. С. 88.
336. 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 : proceedings. N. Novgorod, 2017. P. O60.
337. 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 : сборник трудов. Владивосток, 2017. С. 148.
338. 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 : сборник трудов. Туапсе, 2018. С. 25–26.
339. 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 : сборник трудов. Владивосток : Дальнаука, 2019. С. 56–57.

340. 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 : сборник трудов. Санкт-Петербург, 2019. Книга 1. С. 82.
341. 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 : сборник трудов. Туапсе, 2019. С. 52.
342. 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 : сборник трудов. Краснодар, 2020. С. 89.
343. 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. Люминесцентные механо- и хемосенсорные свойства координационных соединений лантанидов и бора // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 03 – 08 октября 2021 года : сборник трудов. Туапсе, 2021. С. 531.

344. Ермолаев В. Л. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / В. Л. Ермолаев, Е. Н. Бодунов, Е. Б. Свешникова, Т. А. Шахвердов. Ленинград : Наука, 1977. 311 с.
345. Ермолаев В. Л., Свешникова Е. Б., Бодунов Е. Н. Индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов в ионах и молекулах в конденсированной фазе // Успехи физических наук. 1996. Т. 166, № 3. Р. 279–302.
346. Wang P., Ma J.-P., Dong Y.-B. Guest-Driven Luminescence: Lanthanide-Based Host–Guest Systems with Bimodal Emissive Properties Based on a Guest-Driven Approach // Chemistry – A European Journal. 2009. Vol. 15, No. 40. P. 10432–10445.
347. Aneja V. P., Roelle P. A., Murray G. C., Southerland J., Erisman J. W., Fowler D., Asman W. A. H., Patni N. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment // Atmospheric Environment. 2001. Vol. 35, No. 11. P. 1903–1911.
348. Baird C. C. Environmental Chemistry / C. C. Baird, M. C. Cann. 4th edition. New York : W. H. Freeman and Co, 2008. 650 p.
349. Erisman J. W., Otjes R., Hensen A., Jongejan P., Bulk P. van den, Khlystov A., Möls H., Slanina S. Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia // Atmospheric Environment. 2001. Vol. 35, No. 11. P. 1913–1922.
350. Mount G. H., Rumburg B., Havig J., Lamb B., Westberg H., Yonge D., Johnson K., Kincaid R. Measurement of atmospheric ammonia at a dairy using differential optical absorption spectroscopy in the mid-ultraviolet // Atmospheric Environment. 2002. Vol. 36, No. 11. P. 1799–1810.
351. 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.

352. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото ; Пер. с англ. Л. В. Христенко ; Под ред. Ю. А. Пентина. Москва : Мир, 1991. 536 с.
353. Mirochnik A. G., Petrochenkova N. V., Shishov A. S., Sergeev A. A., Leonov A. A. Supramolecular lanthanide-containing luminescent structures for ammonia and amine vapors detection // Третья азиатская школа-конференция по физике и технологии наноструктурированных материалов : Сборник трудов (на англ. яз.), Владивосток, Россия, 19 – 26 августа 2015 : сборник трудов. Владивосток : Дальнаука, 2015. Ст. XI.21.05o. С. 363–364.
354. 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.
355. Петухова М. В. Карбоксилато-бис- $\beta$ -дикетонаты европия и полимеры на их основе: получение, спектрально-люминесцентные свойства : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук – Владивосток, 2003. 143 с.
356. Карасев В. Е., Петроченкова Н. В. Лантанидсодержащие полимеры / В. Е. Карасев, Н. В. Петроченкова ; Ответственный редактор канд. хим. наук М.В. Петухова ; Рецензент д-р хим. наук Н.П. Шапкин. Владивосток : Дальнаука, 2005. 194 с. С. 43.
357. Li X. L., Gao Y. L., Fang X. L., Zheng Y. X., Chen C. L., Zuo J. L., Fang S. M. Two mono- and dinuclear Eu(III) enantiomeric pairs based on chiral bis-bidentate bridging ligands: synthesis, structures, luminescent and ferroelectric properties // Dalton Transactions. 2012. Vol. 41, Is. 38. P. 11829–11835.

358. Rånby B. G. Photodegradation, Photo-oxidation, and Photostabilization of Polymers: Principles and Applications / B. G. Rånby, J. F. Rabek. New York : John Wiley & Sons Inc., 1975. 573 p.
359. 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(III) Luminescent Complexes // Solid State Phenomena. 2016. Vol. 245. P. 204–210.
360. 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 Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics. 2017. Vol. 10176. Art. 1017610.
361. 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.
362. Grimme S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections // Journal of Computational Chemistry. 2004. Vol. 25, No. 12. P. 1463–1473.
363. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // Journal of Computational Chemistry. 2006. Vol. 27, No. 15. P. 1787–1799.
364. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // The Journal of Chemical Physics. 2010. Vol. 132, No. 15. Art. 154104.
365. Peverati R., Baldrige K. K. Implementation and Performance of DFT-D with Respect to Basis Set and Functional for Study of Dispersion Interactions in Nanoscale Aromatic Hydrocarbons // Journal of Chemical Theory and Computation. 2008. Vol. 4, No. 12. P. 2030–2048.

366. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *Journal of Computational Chemistry*. 2011. Vol. 32, No. 7. P. 1456–1465.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

## Приложение 1

К параграфу 3.2.

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики рентгендифракционного эксперимента и детали уточнения структуры [Tb(phen)<sub>2</sub>(acac)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>O

Параметр	Значение
Брутто-формула	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9</sub> Tb
M	760,47
T, K	296(2)
Тип излучения	MoK <sub>α</sub> (0,71073 Å)
Пространственная группа	P 2/n
Сингония	Моноклинная
a, Å	11,2298(1)
b, Å	9,6492(1)
c, Å	13,2745(1)
β, град	101,290(1)
Z	2
d <sub>выч</sub> , г·см <sup>-3</sup>	1,790
μ, мм <sup>-1</sup>	2,575
F(000)	756
Размер кристалла, мм	0,24 × 0,15 × 0,15
Область сбора данных по θ, град	2,11 – 30,11
Интервалы индексов рефлексов	-15 ≤ h ≤ 15, -13 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 18
Число измеренных отражений	25490
Число независимых отражений	3948
Число отражений с I > 2σ(I)	3793
R <sub>int</sub>	0,0178
Полнота по θ до 30,04 град, %	95,1
Поглощение	По индексам огранки кристалла
Метод уточнения	Полноматричный МНК
Число уточняемых параметров	211
S (GOOF)	1,068
R-факторы по I > 2σ(I)	R1 = 0,0142, wR2 = 0,0381
R-факторы по всем отражениям	R1 = 0,0155, wR2 = 0,0388
Коэффициент экстинкции	0,0000(1)
Остаточная электронная плотность	-0,347 / 0,397
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , e·Å <sup>-3</sup>	

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структуре  $[\text{Tb}(\text{phen})_2(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$ 

Длины связей	Å	Валентные углы	град
Tb-O(4)	2,3131(9)	O(4)-Tb-O(1)	79,65(4)
Tb-O(1)	2,501(1)	O(4)-Tb-N(1)	76,97(3)
Tb-N(1)	2,561(1)	O(1)-Tb-N(2)	74,00(3)
Tb-N(2)	2,619(1)	N(1)-Tb-N(2)	80,40(3)
Tb-O(2)	2,691(1)	O(4)-Tb-O(2)	64,59(3)
O(1)-N(3)	1,264(2)	O(1)-Tb-O(2)	48,59(3)
O(2)-N(3)	1,251(2)	N(1)-Tb-O(2)	71,56(3)
O(3)-N(3)	1,223(2)	N(2)-Tb-O(2)	65,80(3)
O(4)-C(13)	1,258(2)	C(5)-N(1)-Tb	121,40(8)
N(1)-C(1)	1,327(2)	C(7)-N(2)-C(11)	117,6(1)
N(1)-C(5)	1,360(2)	C(7)-N(2)-Tb	123,11(9)
N(2)-C(7)	1,327(2)	C(11)-N(2)-Tb	119,19(8)
N(2)-C(11)	1,361(2)	O(3)-N(3)-O(2)	121,7(1)
C(1)-C(2)	1,395(2)	O(3)-N(3)-O(1)	121,5(1)
C(2)-C(3)	1,360(2)	O(2)-N(3)-O(1)	116,8(1)
C(3)-C(4)	1,405(2)	N(1)-C(1)-C(2)	123,4(1)
C(4)-C(5)	1,408(2)	C(3)-C(2)-C(1)	119,4(1)
C(4)-C(6)	1,433(2)	C(2)-C(3)-C(4)	119,3(1)
C(7)-C(8)	1,400(2)	C(3)-C(4)-C(5)	117,8(1)
C(8)-C(9)	1,360(2)	C(3)-C(4)-C(6)	122,6(1)
C(9)-C(10)	1,406(2)	C(5)-C(4)-C(6)	119,6(1)
C(10)-C(11)	1,409(2)	N(1)-C(5)-C(4)	122,4(1)
C(10)-C(12)	1,433(2)	N(3)-O(1)-Tb	100,87(8)
C(13)-C(14)	1,395(2)	N(3)-O(2)-Tb	92,07(8)
C(13)-C(15)	1,509(2)	C(13)-O(4)-Tb	136,21(8)
		C(1)-N(1)-C(5)	117,7(1)
		C(1)-N(1)-Tb	120,89(8)
		N(2)-C(7)-C(8)	123,3(1)
		C(9)-C(8)-C(7)	119,4(1)
		C(8)-C(9)-C(10)	119,3(1)
		C(9)-C(10)-C(11)	117,6(1)
		C(9)-C(10)-C(12)	122,8(1)
		C(11)-C(10)-C(12)	119,6(1)
		N(2)-C(11)-C(10)	122,7(1)
		O(4)-C(13)-C(14)	124,9(1)
		O(4)-C(13)-C(15)	116,0(1)
		C(14)-C(13)-C(15)	119,2(1)



## Приложение 2

К параграфу 3.3.

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики рентгенодифракционного эксперимента и детали уточнения структуры Tb(acac)<sub>3</sub>phen

Параметр	Значение
Брутто-формула	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Tb
M	636,44
T, K	173(2)
Тип излучения	MoK <sub>α</sub> (0,71073 Å)
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Сингония	Моноклинная
a, Å	9,4314(1)
b, Å	20,8739(3)
c, Å	14,5693(2)
β, град	98,5260(10)
Z	4
d <sub>выч</sub> , г·см <sup>-3</sup>	1,490
μ, мм <sup>-1</sup>	2,533
F(000)	1272
Размер кристалла, мм	0,25 × 0,24 × 0,19
Область сбора данных по θ, град	1,72 – 30,07
Интервалы индексов рефлексов	-13 ≤ h ≤ 13, -28 ≤ k ≤ 27, -20 ≤ l ≤ 20
Число измеренных отражений	45662
Число независимых отражений	7833
Число отражений с I > 2σ(I)	7021
R <sub>int</sub>	0,0203
Полнота по θ до 30,04 град, %	100
Поглощение	По индексам огранки кристалла
Метод уточнения	Полноматричный МНК
Число уточняемых параметров	331
S (GOOF)	1,030
R-факторы по I > 2σ(I)	R1 = 0,0168, wR2 = 0,0419
R-факторы по всем отражениям	R1 = 0,0210, wR2 = 0,0439
Коэффициент экстинкции	–
Остаточная электронная плотность	-0,503 / 0,666
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , e·Å <sup>-3</sup>	

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структуре Tb(acac)<sub>3</sub>phen

Длины связей	Å	Валентные углы	град
Tb-O(31)	2,3108(10)	O(31)-Tb-O(32)	73,42(3)
Tb-O(22)	2,3315(10)	O(22)-Tb-O(32)	76,31(4)
Tb-O(32)	2,3320(10)	O(31)-Tb-O(12)	82,33(4)
Tb-O(12)	2,3323(10)	O(22)-Tb-O(11)	74,90(4)
Tb-O(11)	2,3472(10)	O(12)-Tb-O(11)	72,64(4)
Tb-O(21)	2,3486(10)	O(31)-Tb-O(21)	83,03(4)
Tb-N(41)	2,5508(12)	O(22)-Tb-O(21)	73,42(4)
Tb-N(42)	2,5884(11)	O(32)-Tb-O(21)	79,52(4)
		O(12)-Tb-O(21)	78,14(4)
		O(22)-Tb-N(41)	80,69(4)
		O(32)-Tb-N(41)	73,92(4)
		O(11)-Tb-N(41)	72,04(4)
		O(31)-Tb-N(42)	71,12(4)
		O(12)-Tb-N(42)	78,80(4)
		O(11)-Tb-N(42)	74,52(4)
		N(41)-Tb-N(42)	63,64(3)

### Приложение 3

К параграфу 3.5.

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики рентгенодифракционного эксперимента и детали уточнения структуры  $[\text{TbCl}_2(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}$

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{O}_6\text{Tb}$
M	373,374
T, K	296(2)
Тип излучения	$\text{MoK}_\alpha$ (0,71073 Å)
Пространственная группа	$P 2/n$
Сингония	Моноклинная
a, Å	7,8841(3)
b, Å	6,4998(2)
c, Å	9,6108(6)
$\beta$ , град	93,722(1)
Z	2
$d_{\text{выч}}$ , $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	2,523
$\mu$ , $\text{мм}^{-1}$	8,047
F(000)	540
Размер кристалла, мм	$0,27 \times 0,25 \times 0,24$
Область сбора данных по $\theta$ , град	3,13 – 54,03
Интервалы индексов рефлексов	$-17 \leq h \leq 17, -10 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 21$
Число измеренных отражений	23125
Число независимых отражений	6061
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	5751
$R_{\text{int}}$	0,0262
Полнота по $\theta$ до 54,03 град, %	99,5
Поглощение	По индексам огранки кристалла
Метод уточнения	Полноматричный МНК
Число уточняемых параметров	72
S (GOOF)	1,087
R-факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0,0194, wR2 = 0,0443$
R-факторы по всем отражениям	$R1 = 0,0209, wR2 = 0,0448$
Коэффициент экстинкции	0,2065(17)
Остаточная электронная плотность	$-1,545 / 2,192$
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структуре  $[\text{TbCl}_2(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}$ 

Длины связей	Å	Валентные углы	град
Tb-O(1)	2,359 (2)	O(1)-Tb-O(1) <sup>#1</sup>	83,43(8)
Tb-O(2)	2,388(2)	O(1)-Tb-O(2)	69,51(5)
Tb-O(3)	2,391(1)	O(1) <sup>#1</sup> -Tb-O(2)	75,65(6)
Tb-Cl(1) <sup>#1</sup>	2,7581(5)	O(1) <sup>#1</sup> -Tb-O(3)	70,51(6)
		O(2)-Tb-O(3)	72,90(5)
		O(2)-Tb-Cl(1) <sup>#1</sup>	76,23(4)
		O(3)-Tb-Cl(1)	77,26(4)
		O(3) <sup>#1</sup> -Tb-Cl(1)	78,86(4)
		Cl(1) <sup>#1</sup> -Tb-Cl(1)	83,67(2)

Где <sup>#1</sup> код симметрии:  $3/2 - x, +y, 3/2 - z$ .

## Приложение 4

К параграфу 3.5.

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики рентгендифракционного эксперимента и детали уточнения структуры [Tb(acac)Cl(OH<sub>2</sub>)(phen)<sub>2</sub>]Cl [Tb(acac)(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(phen)] 2Cl·2H<sub>2</sub>O·EtOH

Параметр	Значение
Брутто-формула	C <sub>48</sub> H <sub>58</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> Tb <sub>2</sub>
M	1370,64
T, K	170(2)
Тип излучения	MoK <sub>α</sub> (0,71073 Å)
Пространственная группа	<i>P</i> $\bar{1}$
Сингония	Триклинная
a, Å	11,1320(3)
b, Å	15,5031(4)
c, Å	16,7049(4)
α, град	105,849(1)
β, град	94,852(1)
γ, град	94,608(1)
Z	2
d <sub>выч</sub> , г·см <sup>-3</sup>	1,657
μ, мм <sup>-1</sup>	2,811
F(000)	1364
Размер кристалла, мм	0,35 × 0,34 × 0,24
Область сбора данных по θ, град	1,59 – 30,00
Интервалы индексов рефлексов	-15 ≤ h ≤ 15, -21 ≤ k ≤ 21, -23 ≤ l ≤ 23
Число измеренных отражений	50082
Число независимых отражений	14593
Число отражений с I > 2σ(I)	13437
R <sub>int</sub>	0,0163
Полнота по θ до 28,00 град, %	99,3
Поглощение	По индексам огранки кристалла
Метод уточнения	Полноматричный МНК
Число уточняемых параметров	711
S (GOOF)	1,044
R-факторы по I > 2σ(I)	R1 = 0,0188, wR2 = 0,0533
R-факторы по всем отражениям	R1 = 0,0212, wR2 = 0,0545
Коэффициент экстинкции	–
Остаточная электронная плотность	-0,536 / 1,085
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , e·Å <sup>-3</sup>	

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структуре [Tb(acac)Cl(OH<sub>2</sub>)(phen)<sub>2</sub>]Cl [Tb(acac)(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(phen)] 2Cl·2H<sub>2</sub>O·EtOH

Длины связей	Å	Валентные углы	град
Tb(1)-O(50)	2,2832(11)	O(50)-Tb(1)-O(51)	73,98(4)
Tb(1)-O(51)	2,3030(11)	O(50)-Tb(1)-O(52)	76,78(4)
Tb(1)-O(52)	2,4146(12)	O(51)-Tb(1)-O(52)	80,91(4)
Tb(1)-N(2)	2,5480(14)	O(51)-Tb(1)-N(2)	73,03(4)
Tb(1)-N(4)	2,5533(13)	O(50)-Tb(1)-N(4)	76,92(4)
Tb(1)-N(1)	2,5692(13)	O(52)-Tb(1)-N(4)	75,80(4)
Tb(1)-N(3)	2,5865(13)	O(50)-Tb(1)-N(1)	72,56(4)
Tb(1)-Cl(1)	2,6795(4)	N(2)-Tb(1)-N(1)	64,27(4)
Tb(2)-O(54)	2,2693(12)	N(4)-Tb(1)-N(1)	79,51(4)
Tb(2)-O(53)	2,3003(13)	N(2)-Tb(1)-N(3)	80,52(4)
Tb(2)-O(56)	2,3756(13)	N(4)-Tb(1)-N(3)	64,03(4)
Tb(2)-O(55)	2,3800(12)	N(1)-Tb(1)-N(3)	72,40(4)
Tb(2)-O(57)	2,4081(13)	O(51)-Tb(1)-Cl(1)	88,55(3)
Tb(2)-O(58)	2,4203(13)	O(52)-Tb(1)-Cl(1)	77,15(3)
Tb(2)-N(6)	2,5399(13)	N(2)-Tb(1)-Cl(1)	83,40(3)
Tb(2)-N(5)	2,5488(13)	N(3)-Tb(1)-Cl(1)	74,09(3)
		O(54)-Tb(2)-O(53)	73,79(5)
		O(56)-Tb(2)-O(55)	74,25(4)
		O(53)-Tb(2)-O(57)	76,04(5)
		O(56)-Tb(2)-O(57)	73,38(5)
		O(54)-Tb(2)-O(58)	83,36(5)
		O(53)-Tb(2)-O(58)	79,88(5)
		O(55)-Tb(2)-O(58)	73,67(5)
		O(57)-Tb(2)-O(58)	73,07(5)
		O(53)-Tb(2)-N(6)	71,83(5)
		O(56)-Tb(2)-N(6)	81,60(4)
		O(57)-Tb(2)-N(6)	81,71(4)
		O(54)-Tb(2)-N(5)	73,37(5)
		O(56)-Tb(2)-N(5)	76,55(4)
		O(55)-Tb(2)-N(5)	78,97(4)
		N(6)-Tb(2)-N(5)	64,65(4)

## Приложение 5

К параграфу 3.5.

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики рентгенодифракционного эксперимента и детали уточнения структуры  $[\text{TbCl}(\text{OH}_2)_3(\text{phen})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_4\text{Tb}$
M	1506,56
T, K	170(2)
Тип излучения	$\text{MoK}_\alpha$ (0,71073 Å)
Пространственная группа	$P \bar{1}$
Сингония	Триклинная
a, Å	10,3452(2)
b, Å	10,4690(3)
c, Å	12,5489(3)
$\alpha$ , град	97,263(1)
$\beta$ , град	108,804(1)
$\gamma$ , град	93,409(1)
Z	2
$d_{\text{выч}}$ , $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1,971
$\mu$ , $\text{мм}^{-1}$	1,721
F(000)	768
Размер кристалла, мм	$0,27 \times 0,25 \times 0,24$
Область сбора данных по $\theta$ , град	1,73 – 29,98
Интервалы индексов рефлексов	$-13 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 13, -17 \leq l \leq 17$
Число измеренных отражений	21753
Число независимых отражений	6762
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	6665
$R_{\text{int}}$	0,0140
Полнота по $\theta$ до 27,50 град, %	99,5
Поглощение	По индексам огранки кристалла
Метод уточнения	Полноматричный МНК
Число уточняемых параметров	357
S (GOOF)	1,052
R-факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0,0129, wR2 = 0,0334$
R-факторы по всем отражениям	$R1 = 0,0132, wR2 = 0,0336$
Коэффициент экстинкции	–
Остаточная электронная плотность	–0,616 / 0,696
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структуре [TbCl(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(phen)<sub>2</sub>] 2Cl·H<sub>2</sub>O

Длины связей	Å	Валентные углы	град
Tb-O(3)	2,3589(9)	O(3)-Tb-O(2)	75,60(3)
Tb-O(2)	2,3617(9)	O(2)-Tb-O(1)	73,92(3)
Tb-O(1)	2,3899(9)	O(1)-Tb-N(2)	78,48(3)
Tb-N(2)	2,533(1)	O(3)-Tb-N(3)	85,02(3)
Tb-N(3)	2,538(1)	O(2)-Tb-N(3)	74,11(3)
Tb-N(4)	2,547(1)	O(1)-Tb-N(4)	70,36(3)
Tb-N(1)	2,560(1)	N(2)-Tb-N(4)	85,84(4)
Tb-Cl(1)	2,6895(3)	N(3)-Tb-N(4)	64,98(4)
		O(3)-Tb-N(1)	81,42(3)
		O(2)-Tb-N(1)	76,72(3)
		O(1)-Tb-N(1)	70,71(3)
		N(2)-Tb-N(1)	64,73(3)
		O(3)-Tb-Cl(1)	75,15(2)
		N(2)-Tb-Cl(1)	77,23(2)
		N(3)-Tb-Cl(1)	78,43(2)
		N(4)-Tb-Cl(1)	78,40(2)



**Благодарности.** Автор выражает благодарность научному руководителю доктору химических наук Мирочнику Анатолию Григорьевичу за поддержку, плодотворный и критический анализ результатов как на этапе экспериментальных исследований, так и в ходе их обобщения в виде диссертации. Выражаю особую благодарность к.ф.-м.н. Буквецкому Б.В. за проведение рентгеноструктурных исследований и к.х.н. Емилиной Т.Б. за проведение квантово-химического моделирования. Выражаю благодарность сотрудникам лаборатории светотрансформирующих материалов ИХ ДВО РАН и сотрудникам Института химии ДВО РАН за содействие в выполнении работы: к.х.н. Петроченковой Н.В., д.х.н. Федоренко Е.В., к.х.н. Петуховой М.В., вед. инженеру Мамаеву А.Ю., к.х.н. Седаковой Т.Б., к.х.н. Кайдаловой Т.А., к.х.н. Костину В.И., к.х.н. Голикову А.П. Выражаю благодарность сотрудникам ИАПУ ДВО РАН: к.ф.-м.н. Сергееву А.А., аспиранту Леонову А.А., к.ф.-м.н. Нагорному И.Г. и сотруднику ТОИ ДВО РАН к.ф.-м.н. Буланову А.В. за помощь в проведении исследований триболоминесцентных и хемосенсорных свойств соединений.