

## Люминесцентные хемосенсорные свойства комплексных соединений Eu(III)

© Н.В. Петроченкова<sup>1,2</sup>, А.Г. Мирочник<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Институт химии Дальневосточного отделения РАН,  
690022 Владивосток, Россия

<sup>2</sup> Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского,  
690059 Владивосток, Россия

¶e-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 12.08.2019 г.

В окончательной редакции 12.08.2019 г.

Принята к публикации 26.09.2019 г.

Обнаружены люминесцентные хемосенсорные свойства карбоксилатодибензоилметанатов Eu(III). Показано, что взаимодействие комплексов Eu(III) с парами аммиака или метиламина приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu(III). Предложен механизм оптического отклика, связанный с взаимодействием между молекулами аналита и комплекса Eu(III) и блокированием процесса тушения люминесценции.

**Ключевые слова:** европий(III), карбоксилатодибензоилметанаты, люминесценция, хемосенсоры, аммиак, метиламин.

DOI: 10.21883/OS.2020.01.48851.246-19

Потребность в сенсорах, контролирующих наличие экологически вредных паров летучих органических соединений, диктуется необходимостью постоянного мониторинга окружающей среды. В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области разработки полифункциональных материалов, обладающих оптическими хемосенсорными свойствами [1]. Одним из перспективных классов соединений для получения оптических хемосенсоров являются лантанидсодержащие комплексные соединения, обладающие люминесцентными свойствами. Люминесцентные лантанидсодержащие комплексные соединения могут быть использованы в качестве оптических хемосенсоров для детектирования анионов, катионов, газов и т.д. [3–8].

Особый интерес для практического применения представляет разработка хемосенсорных систем для таких аналитов, как аммиак и летучие амины. Аммиак токсичен, утечки больших количеств аммиака в промышленности губительны для человека [9,10]. Биогенные и летучие амины часто образуются при разложении аминокислот в метаболических процессах. Их аномально высокие концентрации могут указывать на порчу пищевых продуктов [9,11].

Карбоксилатодибензоилметанаты (КДМ) Eu(III) обладают уникальными оптическими и магнитными свойствами [12,13]. В продолжение наших работ [12–17] по исследованию оптических хемосенсорных свойств комплексов Eu(III) в настоящей работе представлены результаты исследований люминесцентных хемосенсорных свойств КДМ Eu(III) состава  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acid} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где Dbm — дибензоилметанат-ион, Acid — анион карбоновой кислоты: муравьиной ( $\text{Form}^-$ ), уксусной ( $\text{Ac}^-$ ), пропионовой ( $\text{Pror}^-$ ), валериановой ( $\text{Val}^-$ ), капроновой ( $\text{Karp}^-$ ),

каприловой ( $\text{Kapr}^-$ ), акриловой ( $\text{Acr}^-$ ), метакриловой ( $\text{Macr}^-$ ), трифторуксусной ( $\text{TFA}^-$ ), коричной ( $\text{Cin}^-$ ),  $\alpha$ -цианкоричной ( $\text{CN-Cin}^-$ ),  $\beta$ -пиперонилакриловой ( $\beta\text{-pip-Acr}^-$ ),  $n = 0 - 1$ .

### Экспериментальная часть

КДМ  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acid} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  синтезировали по методике [12]. Растворяли при нагревании 0.0024 М HDbm в 20 ml этанола и приливали к 10 mL этанольного раствора 0.0012 М  $\text{Eu}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При постоянном перемешивании и слабом нагревании (40–50°C) к полученному раствору по каплям добавляли 0.0012 М кислоты. Реакционную смесь нейтрализовали спиртовым раствором аммиака до pH 8. Выпавший порошкообразный осадок отфильтровывали, промывали горячим этанолом, сушили на воздухе.

В качестве матрицы для иммобилизации КДМ Eu(III) использованы пластины для тонкослойной хроматографии ПТСХ-АФ-А фирмы Sorbfil. Затем образцы помещали в оптическую кювету с крышкой (толщина кюветы 1 cm), в которую добавляли 0.05 mL водного раствора аммиака или метиламина (для создания определенного давления насыщенных паров аналита) [14].

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образцов при 300 К регистрировали на спектрофлуориметре RF-5301 (Shimadzu). Спектры люминесценции образцов при 77 К регистрировали на спектрометре СДЛ-1. Источником возбуждения служила ртутная лампа ДРШ-250.

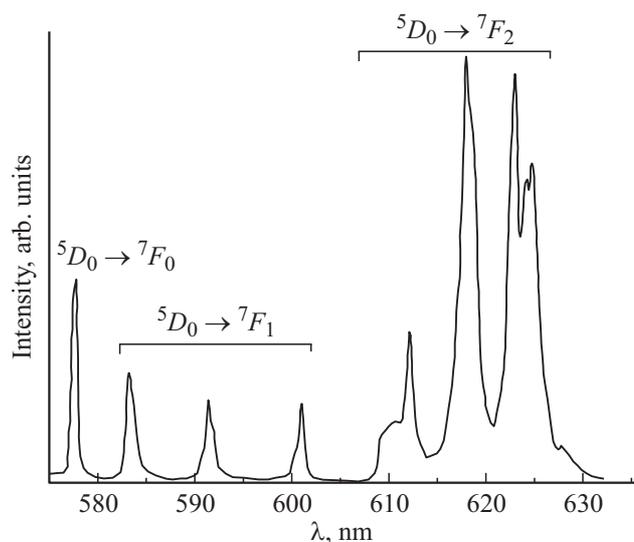


Рис. 1. Спектр люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$ ) соединения IV при 77 К.

Люминесцентный оптический отклик КДМ Eu(III) (переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) при воздействии паров аммиака и метиламина\*

№	Соединение	$I/I_0$	
		NH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
I	Eu(Dbм) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3.2	5.36
II	Eu(Dbм) <sub>2</sub> Form	2.84	4.0
III	Eu(Dbм) <sub>2</sub> Ac·H <sub>2</sub> O	5.76	3.88
IV	Eu(Dbм) <sub>2</sub> Prop	6.5	17.5
V	Eu(Dbм) <sub>2</sub> Val	16.7	21.3
VI	Eu(Dbм) <sub>2</sub> Капрон	10.6	24.7
VII	Eu(Dbм) <sub>2</sub> Каприл	10.3	19
VIII	Eu(Dbм) <sub>2</sub> Аср	3.89	17.5
IX	Eu(Dbм) <sub>2</sub> Маср·0.5H <sub>2</sub> O	1.9	5.8
X	Eu(Dbм) <sub>2</sub> Син·0.5H <sub>2</sub> O	1.75	20.3
XI	Eu(Dbм) <sub>2</sub> β-pip-Аср	5.5	9.0
XII	Eu(Dbм) <sub>2</sub> TFA·H <sub>2</sub> O	1.79	7.7
XIII	Eu(Dbм) <sub>2</sub> CN-Син·0.5H <sub>2</sub> O	6.13	6.67

Примечание. \* $I_0$  – интенсивность люминесценции исходного образца.

## Результаты и обсуждение

При облучении УФ светом полученные комплексы обладают интенсивной низкотемпературной люминесценцией, относительная интенсивность которой зависит от состава и строения лигандов. При переходе от 77 к 300 К наблюдается резкое уменьшение интенсивности люминесценции. По характеру спектров люминесценции

исследуемые соединения можно разделить на две группы. К первой относятся комплексы III–XI (таблица), спектры люминесценции которых значительно отличаются (по характеру расщепления полос и распределения интенсивностей) от спектров большинства известных соединений Eu(III). При 77 К для спектров люминесценции этих соединений (рис. 1) характерна относительно высокая интенсивность полосы синглет-синглетного перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  по сравнению с  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -переходом; штарковские компоненты перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  значительно удалены друг от друга; величина расщепления  $\Delta F_1$  для данной группы комплексов составляет  $490\text{--}540 \text{ cm}^{-1}$ .

Спектры люминесценции комплексов второй группы II, XII, XIII (таблица) сходны со спектрами большинства хелатов Eu(III): основная доля энергии излучения приходится на переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , интенсивность  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -перехода незначительна (рис. 2). Величина  $\Delta F_1$  для дан-

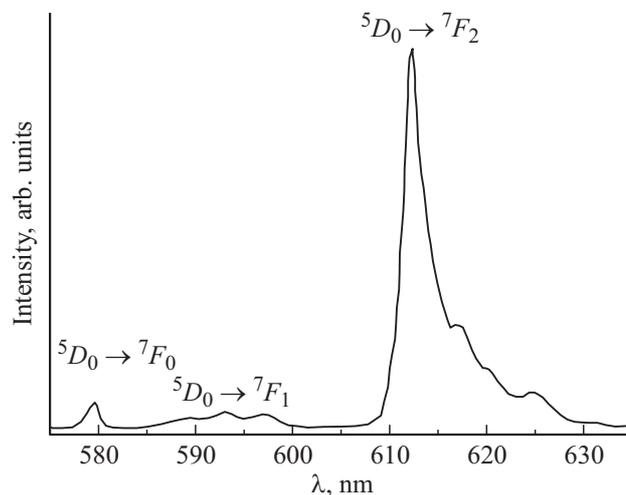


Рис. 2. Спектр люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$ ) соединения II при 77 К.

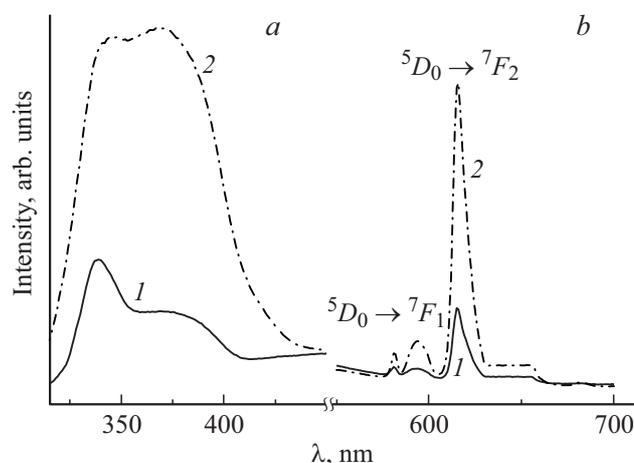
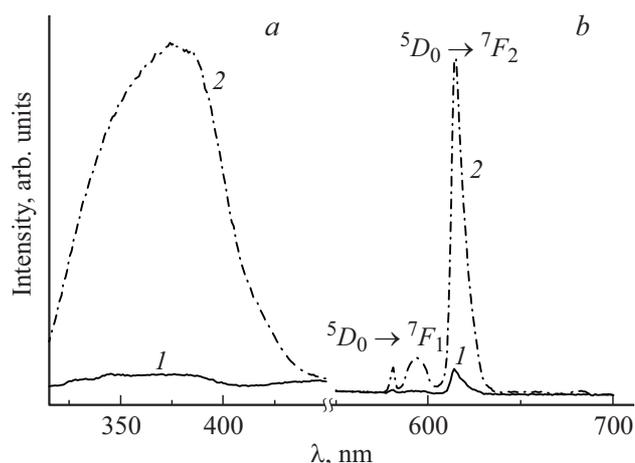
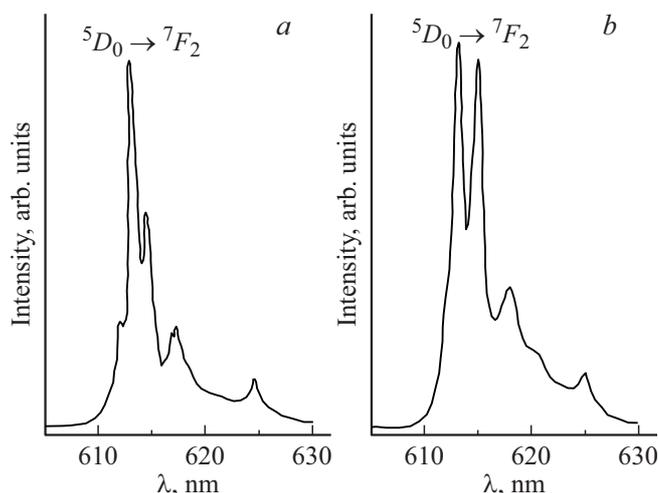


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции (а) ( $\lambda_{\text{люм}} = 615 \text{ nm}$ ) и люминесценции (б) ( $\lambda_{\text{возб}} = 370 \text{ nm}$ ) соединения IV, адсорбированного на силикагеле: исходный образец (1), в присутствии паров аммиака (2) при 300 К.



**Рис. 4.** Спектры возбуждения люминесценции (а) ( $\lambda_{\text{люм}} = 615 \text{ nm}$ ) и люминесценции (б) ( $\lambda_{\text{возб}} = 370 \text{ nm}$ ) соединения IV, адсорбированного на силикагеле: исходный образец (1), в присутствии паров метиламина (2) при 300 К.



**Рис. 5.** Спектр люминесценции соединения IX при 77 К: исходный образец (а), после обработки парами метиламина в течение 25 min (б) ( $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$ ).

ной группы комплексов практически постоянна и составляет  $200\text{--}225 \text{ cm}^{-1}$ . Следует отметить, что соединения второй группы обладают значительной люминесценцией и при 300 К в отличие от соединений первой группы, для которых характерно практически полное тушение люминесценции при комнатной температуре [12].

По данным большинства публикаций, посвященных хемосенсорным свойствам лантанидных комплексов при воздействии аналита на сенсор, как правило, регистрируется тушение люминесценции Ln(III) [18–20]. В случае исследуемых КДМ Eu(III) действие паров аммиака или метиламина приводит к заметному увеличению интенсивности люминесценции образцов (таблица).

При этом предельные расчетные концентрации насыщенных паров аммиака и воды над раствором составили

398000 и 14200 ppmv соответственно при нормальном атмосферном давлении и температуре 293 К.

Как видно из данных таблицы, с увеличением длины углеводородного радикала карбоновой кислоты в целом наблюдается усиление люминесцентного отклика хемосенсора при воздействии аналитов. Наибольший люминесцентный отклик среди исследуемых соединений наблюдается для комплексов V–VII. Анализ данных таблицы также свидетельствует, что действие метиламина вызывает более эффективный люминесцентный отклик у исследуемых соединений.

О взаимодействии молекул аналита с координационной сферой Eu(III) свидетельствует заметное изменение спектров возбуждения люминесценции при комнатной температуре (рис. 3, 4). При съемке спектров люминесценции при 77 К регистрируется изменение штарковской структуры спектров люминесценции Eu(III) при взаимодействии с аналитом (рис. 5). Обращает внимание то, что заметное изменение штарковской структуры спектров люминесценции при 77 К наблюдается в основном для соединений первой группы.

Возможным механизмом сенсбилизации люминесценции Eu(III) при воздействии паров аналита является возникновение связей между молекулами аналита и комплексом и, как следствие, блокирование процесса тушения люминесценции Eu(III).

Полученные люминесцентные хемосенсорные композиции на основе комплексных соединений европия перспективны для мониторинга окружающей среды и медицины.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00409.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Hu Z., Deibert B.J., Li J. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. N 16. P. 5815. doi 10.1039/c4cs00010b
- [2] Aletti A.B., Gillen D.M., Gunnlaugsson T. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 354. P. 98. doi 10.1016/j.ccr.2017.06.020
- [3] Gunnlaugsson T., Pope S.J.A. // Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials / Ed. by de Bettencourt-Dias A. John Wiley & Sons Ltd., 2014. P. 231.
- [4] Shuvaev S., Starck M., Parker D. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 9974. doi 10.1002/chem.201700567
- [5] Zhou J.-M., Shi W., Li H.-M., Li H., Cheng P. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 416. doi 10.1021/jp4097502
- [6] Mahata P., Mondal S.K., Singha D.K., Majee P. // Dalton Transactions. 2017. V. 46 (2). P. 301. doi 10.1039/C6DT03419E

- [7] *Xu H., Cao C., Kang X., Zhao B.* // Dalton Trans. 2016. V. 16. P. 18003. doi 10.1039/C6DT02213H
- [8] *Aulsebrook M.L., Graham B., Grace M.R., Tuck K.L.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 375. P. 191. doi 10.1016/j.ccr.2017.11.018
- [9] *Lawrence S.A.* Amines: Synthesis, Properties, and Applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 371 pp.
- [10] *Timmer B., Olthuis W., Berg A.* // Sens. Actuators. B. 2005. V. 107. P. 666. doi 10.1016/j.snb.2004.11.054
- [11] *Nakamura M., Sanji T., Tanaka M.* // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. P. 5344. doi 10.1002/chem.201003285.
- [12] *Карасев В.Е., Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г., Петухова М.В., Лифар Л.И.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 10. С. 790; *Karasev V.E., Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G., Petukhova M.V., Lifar L.I.* // Rus. J. Coord. Chem. 2001. V. 27. N 10. P. 746.
- [13] *Ткаченко И.А., Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е., Кавун В.Я.* // Журн. физ. хим. 2012. Т. 86. № 4. С. 765; *Tkachenko I.A.; Petrochenkova N.V.; Mirochnik A.G., Karasev V.E., Kavun V.Ya.* // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. N 4. P. 681.
- [14] *Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г., Шишов А.С., Сергеев А.А., Вознесенский С.С.* // Журн. физ. хим. 2014. Т. 88. № 1. С. 126; *Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G., Shishov A.S., Sergeev A.A., Voznesenskii S.S.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. P. 158.
- [15] *Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Bukvet-skii B.V., Emelina T.B., Sergeev A.A., Voznesenskii S.S.* // Spectrochim. Acta. A. 2016. V. 155. P. 111. doi 10.1016/j.saa.2015.11.004
- [16] *Voznesenskiy S.S., Sergeev A.A., Mirochnik A.G., Leonov A.A., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Emelina T.B., Kulchin Yu.N.* // Sensors and Actuators. B: Chem. 2017. V. 246. N 7. P. 46. doi 10.1016/j.snb.2017.02.034
- [17] *Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G., Emelina T.B., Sergeev A.A., Leonov A.A., Voznesenskii S.S.* // Spectrochim. Acta. A. 2018. V. 200. P. 70. doi 10.1016/j.saa.2018.03.084
- [18] *Mu Y., Ran Y., Du J., Wu X., Nie W., Zhang J., Liu H.* // Polyhedron. 2017. V. 124. P. 125. doi 10.1016/j.poly.2016.12.030
- [19] *Mahata P., Mondal S.K., Singh D.K., Majee P.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. N 2. P. 301. doi 10.1039/c6dt03419e
- [20] *Wang W., Yang J., Wang R., Zhang L., Yu J., Sun D.* // Crystal Growth & Design. 2015. V. 15. N 6. P. 2589. doi 10.1021/acs.cgd.5b00381