

Механизм люминесцентного хемосенсорного отклика в хелатах европия(III)

© Н.В. Петроченкова^{1,2}, Т.Б. Емелина^{1¶}, А.Г. Мирочник¹

¹ ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН, 690022 Владивосток, Россия

² Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского, 690059 Владивосток, Россия

¶ e-mail: maks-im2@mail.ru

Поступила в редакцию 08.07.2021 г.

В окончательной редакции 08.07.2021 г.

Принята к публикации 30.11.2021 г.

Исследованы люминесцентные хемосенсорные свойства карбоксилатодибензоилметанатов Eu(III) с уксусной и акриловой кислотами при взаимодействии с парами аммиака. Количественные измерения оптического отклика показали, что с ростом концентрации аналита в диапазоне 3–330 ppm наблюдается линейный рост интенсивности люминесценции европия(III). Установлена обратимость люминесцентного отклика, предел обнаружения аммиака составил 3 ppm. Механизм оптического эффекта выявлен методом квантово-химического моделирования: взаимодействие аммиака с сенсором приводит к образованию жесткого структурного фрагмента H₂O–NH₃, что блокирует тушащее влияние высокочастотных ОН-колебаний на люминесценцию. Предлагаемые хемосенсоры обладают высокой чувствительностью и селективностью и, таким образом, могут быть перспективны для создания датчиков обнаружения аммиака при контроле безопасности пищевых продуктов и мониторинге окружающей среды.

Ключевые слова: европий(III), бета-дикетонаты, люминесценция, аммиак, сенсоры.

DOI: 10.21883/OS.2022.03.52174.2526-21

Разработка люминесцентных сенсорных датчиков для экспресс-обнаружения таких аналитов, как аммиак и летучие амины, представляет особый интерес для экологического мониторинга [1–3]. Анализ литературных данных показывает, что перспективными соединениями для получения оптических хемосенсоров являются соединения металлов, в особенности лантанидсодержащие комплексные соединения, обладающие люминесцентными свойствами [4–7]. Уникальные спектральные характеристики комплексов Eu(III) (узкие „мономатические“ линии излучения, большой стоксов сдвиг, большие времена жизни возбужденного состояния и хорошая совместимость с полимерами) делают их перспективными кандидатами для применения в сенсорных устройствах [8,9].

Особый интерес представляют лантанидсодержащие сенсоры, люминесценция которых „включается“ при связывании аналита за счет внутри- и межмолекулярных процессов переноса энергии (оптические хемосенсоры).

В продолжение наших работ [10–13], в настоящей работе исследованы комплексы состава Eu(Dbm)2Acid·H₂O, где Dbm — дибензоилметанат-ион, Acid — анион карбоновой кислоты: уксусной (Ac[–]) (I) и акриловой (Ac[–]) (II). Для выявления механизма обнаруженного оптического отклика методом квантово-химического моделирования исследовано взаимодействие субстрат-аналит: комплекс европия(III)-аммиак.

Экспериментальная часть

Карбоксилатодибензоилметанаты I и II синтезировали по методике [14]. Навеску 0.0048 mol HDbm растворяли при нагревании в 40 ml этанола и приливали к 20 ml этанольного раствора 0.0024 mol Eu(NO₃)₃·6H₂O. При постоянном перемешивании и слабом нагревании (40–50°C) к полученному раствору по каплям добавляли 0.0024 mol кислоты. Реакционную смесь нейтрализовали спиртовым раствором аммиака до pH = 7–8. Выпавший порошкообразный осадок отфильтровывали, промывали горячим этанолом, сушили на воздухе.

Элементный анализ выполнен на приборе EURO EA 3000 (Eurovector, Италия). Данные элементного анализа:

I — EuC₃₂H₂₇O₇:

вычислено: C — 56.89; H — 4.00,

найдено: C — 56.78; H — 4.05,

II — EuC₃₃H₂₆O_{6.5}:

вычислено: C — 57.94; H — 4.06,

найдено: C — 57.98; H — 3.803.

Хроматографические ТСХ-пластины Sorbfil PTSh-AF-A использовали как матрицу для иммобилизации комплекса европия.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образцов при 300 K регистрировали на спектрофлуориметре RF-5301 (Shimadzu, Япония).

Количественные измерения люминесцентного отклика при воздействии аммиака на комплекс европия прово-

дили с использованием экспериментальной установки, детально описанной в [15].

Для выявления особенностей взаимодействия I–II с аммиаком проведены квантово-химические расчеты системы $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acid}\cdot\text{H}_2\text{O}$ –аммиак. Расчеты методом теории функционала плотности (DFT) выполнены с помощью программного комплекса GAMESS [16]. Использован гибридный функционал B3LYP с базовым набором 52MWB для атомов Eu(III) и соответствующими MWB-базовыми наборами для легких атомов. Исходные геометрические параметры взяты из экспериментальных данных [17], а затем полностью оптимизированы. Расчеты проведены с использованием оборудования ресурсного центра „Дальневосточный вычислительный ресурс“ ИАПУ ДВО РАН (<https://cc.dvo.ru>).

Результаты и обсуждение

Одной из важнейших характеристик эффективности хемосенсоров является их селективность. Например, когда исследуемые карбоксилатодибензоилметанаты (I–II) подвергались воздействию ряда паров органических растворителей (бензола, толуола, ксилола, хлороформа, ацетона и т.д.), оптический отклик не регистрируется. Напротив, воздействие паров аммиака привело к заметному увеличению интенсивности люминесценции образцов (рис. 1, 2). Следует отметить, что исследуемые комплексы европия обладают слабой люминесценцией при комнатной температуре. Однако при воздействии паров аммиака интенсивность люминесценции возрастает в несколько раз (рис. 1, 2).

Количественные измерения люминесцентного отклика соединений I–II на воздействие аналита представлены на рис. 3, 4. Приведены зависимости интенсивности

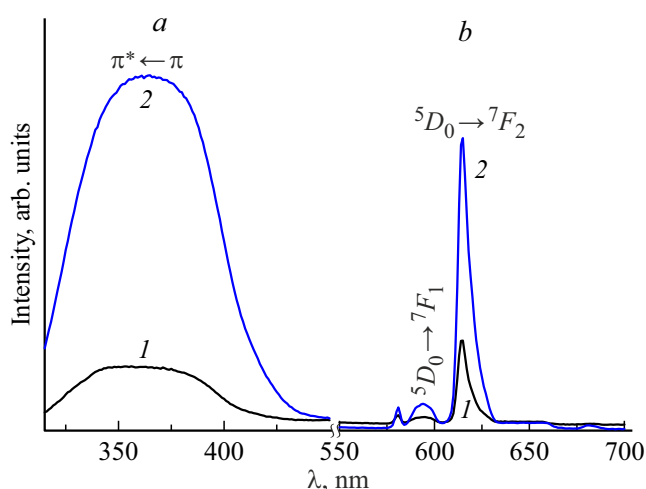


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (а) ($\lambda_{\text{lum}} = 615 \text{ nm}$) и спектры люминесценции (б) ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$) комплекса $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$, адсорбированного на ТСХ-пластине: 1 — исходный образец, 2 — образец, обработанный парами аммиака (300 К).

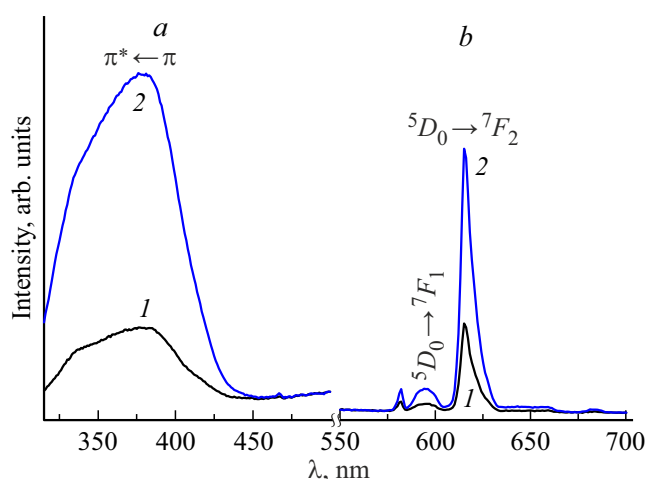


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (а) ($\lambda_{\text{lum}} = 615 \text{ nm}$) и спектры люминесценции (б) ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$) комплекса $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$, адсорбированного на ТСХ-пластине: 1 — исходный образец, 2 — образец, обработанный парами аммиака (300 К).

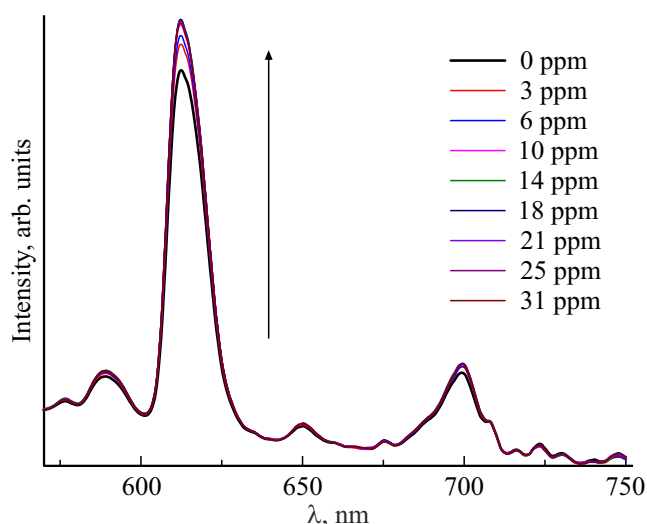


Рис. 3. Эволюция спектров люминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ при низких концентрациях паров аммиака ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$) (300 К).

люминесценции соединений при низких концентрациях паров аммиака в ячейке от времени измерения. Интенсивность люминесценции исходных образцов до воздействия аналита принималась за единицу.

При увеличении концентрации аналита в диапазоне 3–30 ppm наблюдается отчетливый люминесцентный отклик хемосенсора: увеличение концентрации аммиака вызывает последовательный рост интенсивности люминесценции комплекса. Экспериментально определенный предел обнаружения аммиака составил 3 ppm (максимально допустимая концентрация для NH_3 [2]).

Установлена обратимость оптического отклика при подаче аммиака в ячейку с последующей ее продувкой

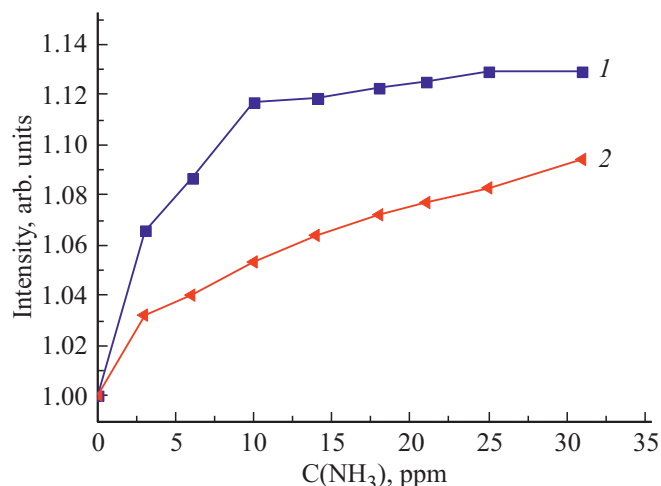


Рис. 4. Люминесцентный сенсорный отклик комплексов I–II при различных концентрациях аммиака: 1 — $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Ac}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

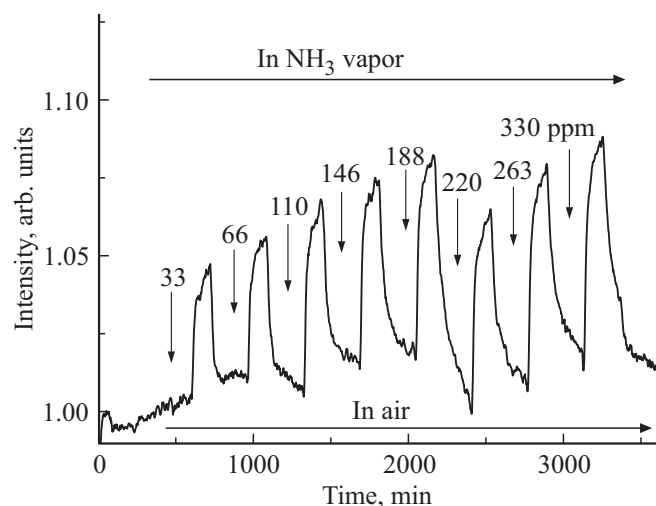


Рис. 5. Обратимость люминесцентного отклика комплекса $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ на ТСХ-пластине в присутствии паров аммиака и при продувке воздухом ($\lambda_{\text{lum}} = 615 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$) (300 K).

воздухом (рис. 5). Регистрировалась интенсивность электродипольного перехода ${}^5D_0\text{--}{}^7F_2$ иона $\text{Eu}(\text{III})$ (615 nm) при переменном потоке воздуха, насыщенного и ненасыщенного аммиаком. Как видно из рис. 5, наблюдается быстрый рост интенсивности люминесценции в присутствии аммиака и быстрое восстановление почти до исходного значения при продувке воздухом.

Для выявления механизма влияния паров аммиака на люминесценцию хемосенсора проведены квантово-химические расчеты системы субстрат-аналит. На рис. 6 показана оптимизированная структура I. Как видно из рисунка, молекулы воды образуют водородные связи с атомами кислорода лигандов Dbm (водородные связи отмечены синей пунктирной линией). Второй атом во-

Рассчитанные частоты и отнесение колебаний комплекса $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в присутствии и в отсутствие аммиака (приведены только наиболее интенсивные колебания, связанные с молекулами воды)

№	Исходный образец, ν , cm^{-1}	При воздействии аммиака ν , cm^{-1}	Отнесение колебаний
1	3711	3247	ν (H_2O)
2	3674	3204	
3	2915	2587	ν (O–H–N)
4	2870	2543	
5	1650	1712	δ (O–H–O)

дорода каждой молекулы воды ориентирован в сторону свободного пространства и активен к образованию водородной связи с аналитом. Расстояние от молекулы воды до атома европия равно 2.39 Å, в то время как до лиганда DBM — 1.76 Å.

Для выявления механизма влияния аммиака на люминесценцию комплекса I, мы рассмотрели возможные места связывания аммиака с комплексом. Молекула аналита может воздействовать непосредственно на люминесцентный центр (ион европия) или модулировать антенный эффект, т. е. влиять на фотофизические процессы в координационной сфере. Поскольку в комплексе достигнуто координационное насыщение европия, образованного сильными комплексообразующими лигандами, прямое вхождение молекулы аммиака в координационную сферу $\text{Eu}(\text{III})$ маловероятно. Более вероятным является взаимодействие молекулы аммиака с молекулой воды, что может приводить к модуляции люминесценции (рис. 7). Расчеты показывают, что при приближении молекулы аналита к комплексу I образуется сильная связь $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{NH}_3$ (рис. 7, таблица). Связи молекул воды с комплексом отмечены синими пунктирными линиями, а связи аммиака с комплексом — зелеными линиями.

Как видно из рис. 7, взаимодействие комплекса I с аналитом приводит к образованию устойчивой связи молекул воды с аммиаком и образованию жесткого структурного фрагмента $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{NH}_3$. Наличие такого жесткого фрагмента должно способствовать уменьшению влияния высокочастотных O–H колебаний на диссипацию энергии электронного возбуждения. Для подтверждения данного предположения проведен квантово-химический расчет ИК колебаний при взаимодействии комплекса I с аналитом (таблица).

Как видно из таблицы, полосы 3711 и 3674 cm^{-1} в отсутствие аммиака обусловлены валентными O–H колебаниями молекул воды ($\text{H}_2\text{O}\text{--}1$ и $\text{H}_2\text{O}\text{--}2$, рис. 7). При воздействии молекул аммиака и образовании связи $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{NH}_3$ частота валентных колебаний O–H уменьшилась на величину от 400 до 500 cm^{-1} . Кроме того,

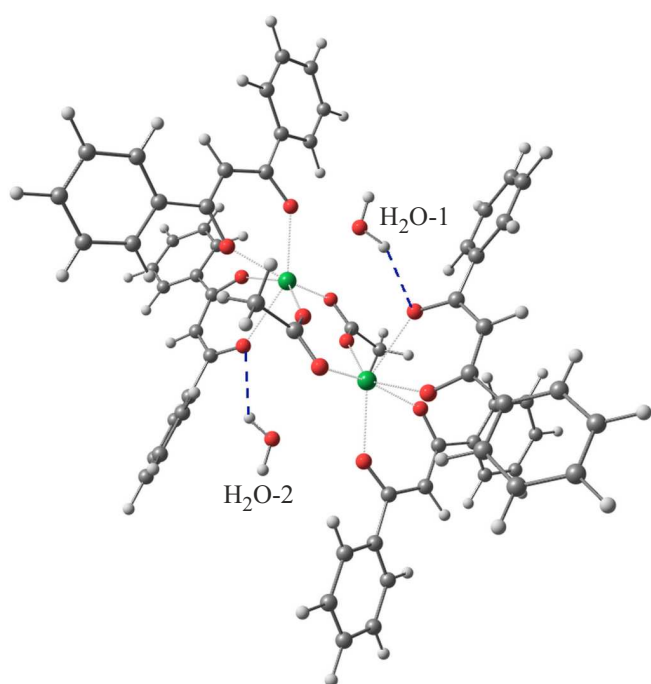


Рис. 6. Структура комплекса $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

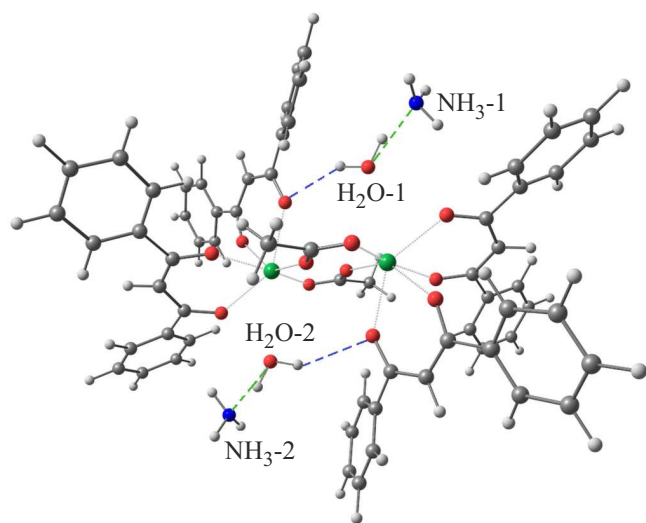


Рис. 7. Взаимодействие комплекса $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ с аммиаком.

деформационные $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ колебания молекулы воды в области 1650 cm^{-1} трансформировались в деформационные колебания жесткого фрагмента $\text{H}_3\text{N}-\text{H}_2\text{O}$ с частотой 1712 cm^{-1} .

Аналогичные квантово-химические расчеты, проведенные для хемосенсорной системы комплекс II–аммиак, подтвердили предложенный механизм оптического отклика. Расчеты явно показали образование жесткого фрагмента $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ и ослабление связи молекулы воды с люминесцентным центром при воздействии аммиака. Аналогично I, при

образовании связи $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ в комплексе II происходит ингибирование свободных колебаний протона воды и уменьшение диссипации энергии электронного возбуждения на высокочастотных $\text{O}-\text{H}$ колебаниях.

Таким образом, проведенные квантово-химические расчеты показали высокую вероятность связывания молекулы воды в координационной сфере европия с молекулой аммиака. Это, в свою очередь, приводит к блокированию процесса тушения люминесценции $\text{Eu}(\text{III})$ молекулами воды.

Комплексные соединения I и II, обладающие хемосенсорными свойствами с эффектом „включения“ люминесценции могут быть использованы при разработке детекторов паров аммиака в окружающей среде.

Выводы

Исследованы люминесцентные хемосенсорные свойства комплексов $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии с парами аммиака. Количественные измерения люминесцентного отклика показали, что с ростом концентрации аналита в диапазоне 3–330 ppm наблюдается линейный рост интенсивности электродипольного перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ иона европия(III). Установлена обратимость люминесцентного отклика, предел обнаружения аммиака составил 3 ppm. Механизм оптического отклика выявлен методом квантово-химического моделирования: взаимодействие аммиака с комплексом приводит к образованию жесткого структурного фрагмента $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$, что блокирует тушащее влияние высокочастотных OH -колебаний на люминесценцию сенсора. Предлагаемые хемосенсоры обладают высокой чувствительностью и селективностью и, таким образом, могут быть перспективны для создания датчиков обнаружения аммиака при контроле безопасности пищевых продуктов и мониторинге окружающей среды.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Ионову Д.С. (Центр фотохимии ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН) за помощь в измерении оптического отклика.

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] T.W. Bell, N.M. Next. In: *Optical Biosensors: Present and Future*, ed. by C.A. Taitt. Elsevier Science B, (2002), p. 331.
- [2] B. Timmer, W. Olthuis, A. Berg. *Sens. Actuators, B.*, **107**, 666 (2005). DOI: 10.1016/j.snb.2004.11.054.
- [3] M. Nakamura, T. Sanji, M. Tanaka. *Chem. Eur. J.*, **17**, 5344 (2011). DOI: 10.1002/chem.201003285.
- [4] S. Royl, A. Chakraborty, T.K. *Coord. Chem. Rev.*, **273**, 139 (2014). DOI: 10.1016/j.ccr.2014.03.035
- [5] M.L. Aulsebrook, B. Graham, M.R. Grace, K.L. Tuck. *Coord. Chem. Rev.*, **375**, 191 (2018). DOI: 10.1016/j.ccr.2017.11.018.
- [6] E.G. da Rocha, R.S. Pugina, J.M.A. Caiut. *Optical Materials*, **109**, 110236 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110236
- [7] Yuchen Deng, Peng Li, Yige Wang, Tianren Wang, Huanrong Li. *Molecules*, **24**, 685 (2019). DOI: 10.3390/molecules24040685
- [8] Z.M. Hao, G.C. Yang, X.Z. Song, M. Zhu, X. Meng, S.N. Zhao, S.Y. Song, H.J. Zhang. *J. Mater. Chem. A.*, **2**, 237 (2014). DOI: 10.1039/C3TA13179C
- [9] P.Y. Du, S.Y. Liao, W. Gu, X. Liu. *J. Solid State Chem.*, **244**, 31 (2016). DOI: 10.1016/j.jssc.2016.09.011
- [10] A.G. Mirochnik, N.V. Petrochenkova, A.S. Shishov, S.S. Bukvetskii B. V., T.B. Emelina, A.A. Sergeev, S.S. Voznesenskii. *Spectrochim. Acta A.*, **155**, 111 (2016). DOI: 10.1016/j.saa.2015.11.004.
- [11] S.S. Voznesenskii, A.A. Sergeev, A.G. Mirochnik, A.A. Leonov, N.V. Petrochenkova, A.S. Shishov, T.B. Emelina, Yu.N. Kulchin. *Sensors and Actuators B*, **246** (7), 46 (2017). DOI: 10.1016/j.snb.2017.02.034.
- [12] N.V. Petrochenkova, A.G. Mirochnik, T.B. Emelina, A.A. Sergeev, A.A. Leonov, S.S. Voznesenskii. *Spectrochim. Acta A*, **200**, 70 (2018). DOI: 10.1016/j.saa.2018.03.084.
- [13] Н.В. Петроченкова, А.Г. Мирочник. *Опт. и спектр.*, **128** (1), 140 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.01.48851.246-19
- [14] V.E. Karasev, N.V. Petrochenkova, A.G. Mirochnik, M.V. Petukhova, L.I. Lifar. *Rus. J. Coord. Chem.*, **27** (10), 746 (2001).
- [15] A.A. Khlebunov, D.S. Ionov, P.V. Komarov, V.M. Aristarkhov, V.A. Sazhnikov, A.N. Petrov, M.V. Alfimov. *Instruments Exp. Tech.*, **52**, 132 (2009). DOI: 10.1134/S0020441209010229
- [16] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).
- [17] F.-S. Guo, J.-D. Leng, J.-L. Liu, Z.-S. Meng, M.-L. Tong. *Inorganic Chemistry*, **51** (1), 405 (2012). DOI: 10.1021/ic2018314.