ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2022, том 56, № 1, с. 22–26

25 ЛЕТ ЦФ РАН

УДК 546.661+535.37+541.14

ХЕМОСЕНСОР С “ВКЛЮЧЕНИЕМ” ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПАРОВ АММИАКА

© 2022 г. Н. В. Петроченкова[a, b], А. Г. Мирочник[a, **], Т. Б. Емелина[a, *], Д. С. Ионов[c], И. В. Ионова[c], В. А. Сажников[c]

[a] *Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, 690022 Россия*

[b] *Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского, Владивосток, 690059 Россия*

[c] *Центр фотохимии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119421 Россия*

**E-mail: maks-im2@mail.ru*

***E-mail: mirochnik@ich.dvo.ru*

Поступила в редакцию 27.06.2021 г.
После доработки 24.08.2021 г.
Принята к публикации 28.08.2021 г.

Обнаружены люминесцентные хемосенсорные свойства дибензоилметаната Eu(III) с капроновой кислотой. Показано, что взаимодействие хелата Eu(III) с парами аммиака приводит к увеличению интенсивности люминесценции комплекса. Экспериментально определенный предел обнаружения аммиака составил 3 ppm. Установлена обратимость оптического отклика. Полученная хемосенсорная композиция с эффектом “включения” люминесценции при воздействии аналита перспективна для мониторинга окружающей среды.

Ключевые слова: европий(III), комплексы, аммиак, люминесценция, хемосенсоры

DOI: 10.31857/S0023119322010090

ВВЕДЕНИЕ

Анализ опубликованных данных показывает устойчивый рост числа исследований в области разработки смарт-материалов, характеризующихся люминесцентными хемосенсорными свойствами. Следует отметить, что люминесцентные редкоземельные координационные соединения являются перспективными объектами для разработки новых хемосенсоров [1–6].

Наличие сверхчувствительных *f-f*-переходов в спектрах европия(III) позволяет обнаружить тонкие изменения в координационной сфере люминесцентного центра при воздействии аналита. Преимуществом лантанидных хемосенсоров является наличие потенциально большого числа механизмов и типов взаимодействий “субстрат-аналит” (водородные связи, стекинг-взаимодействия и т.д.) [7–10]. Следует отметить, что в большинстве случаев при взаимодействии лантанидного комплекса с аналитом регистрируется тушение люминесценции [10]. Более перспективными являются хемосенсорные системы с “включением” люминесценции при взаимодействии с аналитом из-за их более высокой селективности и чувствительности [11]. Ранее нами обнаружены подобные хемосенсорные системы на основе комплексов европия(III) с “включением” люминесценции [12–14].

В данной работе исследовано взаимодействие комплекса европия Eu(Dbm)2Kapron (Dbm – дибензоилметанат-ион, Kapron – анион капроновой кислоты) с аммиаком. Аммиак токсичен, его высокие концентрации губительны для живых организмов [15], поэтому уверенное детектирование этого аналита является актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс $Eu(Dbm)_2Kapron$, где Dbm – дибензоилметанат-ион, $Kapron^-$ – анион капроновой кислоты, синтезирован по методике, описанной в [16]. Навеску 0.0048 моль HDbm растворяли при нагревании (40–50°C) в 40 мл этанола, добавляли 0.0024 моль спиртового раствора $Eu(NO)_3 \cdot 6H_2O$, к полученному раствору по каплям при постоянном перемешивании приливали 0.0024 моль кислоты HKapr. Реакционную смесь нейтрализовали при перемешивании спиртовым раствором аммиака до pH 8. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали горячим этанолом и сушили на воздухе.

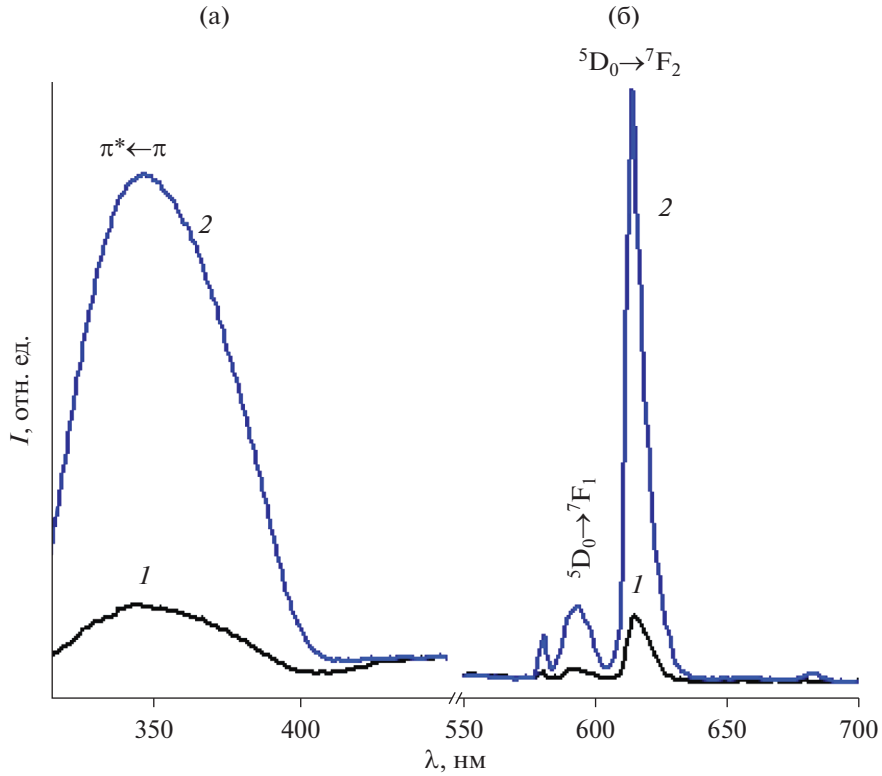

Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (а) ($\lambda_{люм}$ = 615 нм) и люминесценции (б) ($\lambda_{возб}$ = 370 нм) комплекса $Eu(Dbm)_2$Kapron, адсорбированного на ТСХ-пластине: *1* – исходный образец, *2* – образец, обработанный аммиаком (300 K).

Элементный анализ выполнен на приборе EURO EA 3000. Данные элементного анализа $EuC_{36}H_{33}O_6$:

Вычислено: C – 60.23; H – 4.60; Eu – 21.03.

Найдено: C – 60.49; H – 4.67; Eu – 21.43.

Хроматографические ТСХ пластины Sorbfil PTSKh-AF-A использовали как матрицу для иммобилизации комплекса европия. Для приготовления полиэтиленовых пленок смесь порошка полиэтилена (Alfa Aesar) тщательно перемешивали с комплексом европия и прессовали на гидравлическом прессе (p = 8 MPa, T = 130°C).

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

Количественные измерения люминесцентного отклика при воздействии аммония на комплекс европия проводили с использованием экспериментальной установки, детально описанной в [17], в состав которой входит 8-канальный оптоволоконный спектрометр S2000 (Ocean Optics).

Образцы размером 5 × 5 мм помещали в экспериментальную камеру, обращенную к газовому каналу. Отражательные зонды OceanOptics с 6 световыми волокнами и одним чувствительным волокном были размещены на передней поверхности образцов под углом 30° к нормали стекла. В качестве источника возбуждения использовались светодиоды Nichia NSHU591A с фильтрами UG-1. Генератор газовой смеси Microgas-F46, использующий метод проникающей трубки, использовался для создания концентрации аммиака в диапазоне 3–263 ppm. В качестве газа-носителя использовался воздух относительной влажности 10%. Чистый воздух или газовые смеси подавались в камеру с помощью автоматических клапанов. Газовые смеси подавались в камеру в течение 4 ч с последующей подачей чистого воздуха в течение 4 ч перед введением других смесей. Спектры регистрировались один раз в минуту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции комплекса $Eu(Dbm)_2$Kapron (**I**) до воздействия и после воздействия паров аммиака. Воздействие паров аммиака приводит к заметному увеличению интенсивности люминесценции комплекса **I**, в отличие от большинства комплексов лантаноидов, для которых наблюдается тушение люминесценции под действием аналита [10, 12, 18, 19].

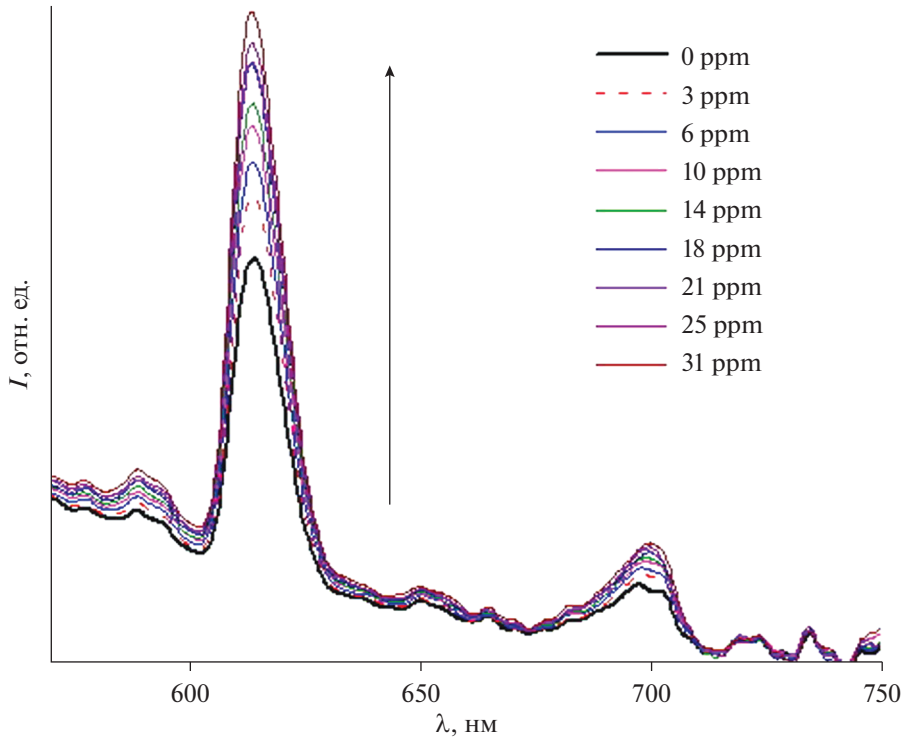

Рис. 2. Эволюция спектров люминесценции комплекса $Eu(Dbm)_2$Kapron при низких концентрациях паров аммиака ($\lambda_{возб}$ = 370 нм) (300 K).

Следует отметить, что исследуемый комплекс европия обладает слабой люминесценцией при комнатной температуре. Однако при воздействии паров аммиака интенсивность свечения значительно возрастает (рис. 1).

Результаты количественных измерений люминесцентного отклика хемосенсора **I** приведены на рис. 2: представлены зависимости интенсивности люминесценции **I** при низких концентрациях паров аммиака в ячейке от времени измерения. Как видно из рисунка, уже при низких концентрациях аналита наблюдается отчетливый люминесцентный отклик хемосенсора: при увеличении концентрации аналита в диапазоне 3–30 ppm последовательно растет интенсивность люминесценции Eu(III). Экспериментально определенный предел обнаружения аммиака составил 3 ppm (максимально допустимая концентрация для NH_3 [16]).

В настоящее время актуальной задачей является разработка высокочувствительных оптических лантанидных хемосенсоров на основе полимерных материалов, в частности, полиэтилена. Преимуществами полиэтилена являются инертность, негигроскопичность и относительная фотостабильность. Комплекс **I** показал хорошую совместимость с полиэтиленовой матрицей. На рис. 3 представлена эволюция спектра люминесценции при действии паров аммиака на комплекс **I** в полиэтилене (высокие концентрации аналита). Установлено, что в результате воздействия аммиака на полимерные композиты наблюдается значительный оптический отклик: регистрируется двукратное увеличение интенсивности люминесценции в диапазоне концентраций аналита 3–330 ppm (рис. 3).

Установлена обратимость оптического отклика при подаче аммиака в ячейку с последующей ее продувкой воздухом (рис. 4). Регистрировалась интенсивность люминесценции полосы 615 нм под переменным потоком воздуха – насыщенного и ненасыщенного аммиаком. Из данных рис. 4 видно, что при воздействии паров аммиака наблюдается быстрое возрастание интенсивности люминесценции и быстрое восстановление сигнала почти до исходного значения при продувке воздухом.

Таким образом, установлено, что при взаимодействии исследуемого комплекса Eu(Dbm)2Kapron с парами аммиака в диапазоне концентраций 3–330 ppm наблюдается отчетливый люминесцентный отклик: возрастание интенсивности люминесценции электродипольного перехода 5D0–7F2 в два раза.

ВЫВОДЫ

Обнаружены люминесцентные хемосенсорные свойства комплекса $Eu(Dbm)_2$Kapron. Пока-

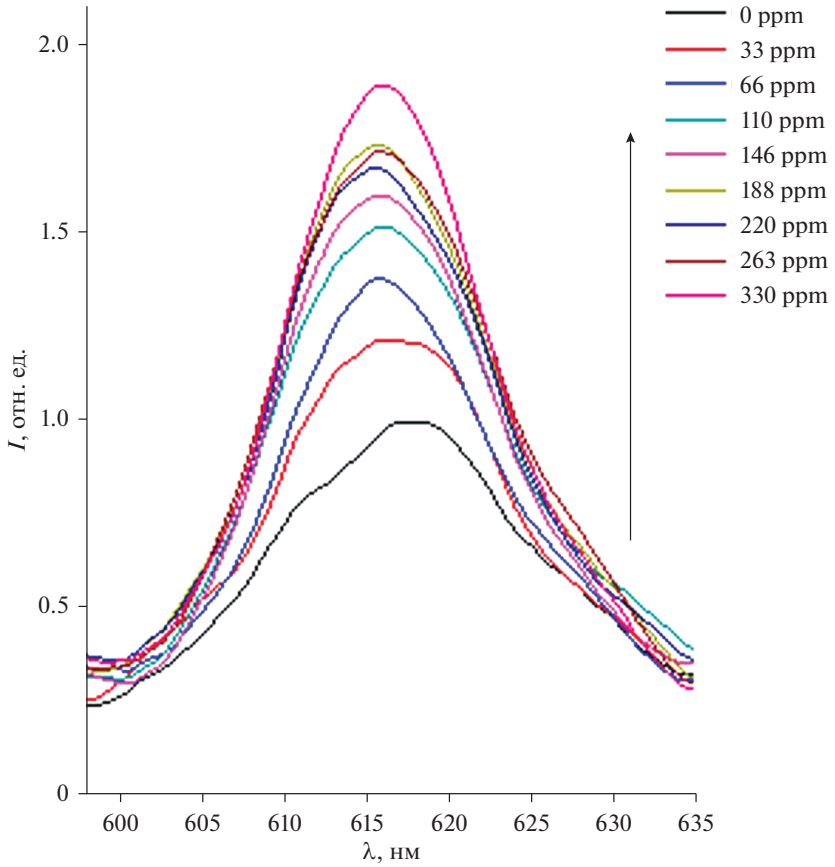

Рис. 3. Эволюция спектров люминесценции комплекса $Eu(Dbm)_2$Kapron в полиэтилене при высоких концентрациях паров аммиака ($\lambda_{возб}$ = 370 нм) (переход $^5D_0$–$^7F_2$) (300 K).

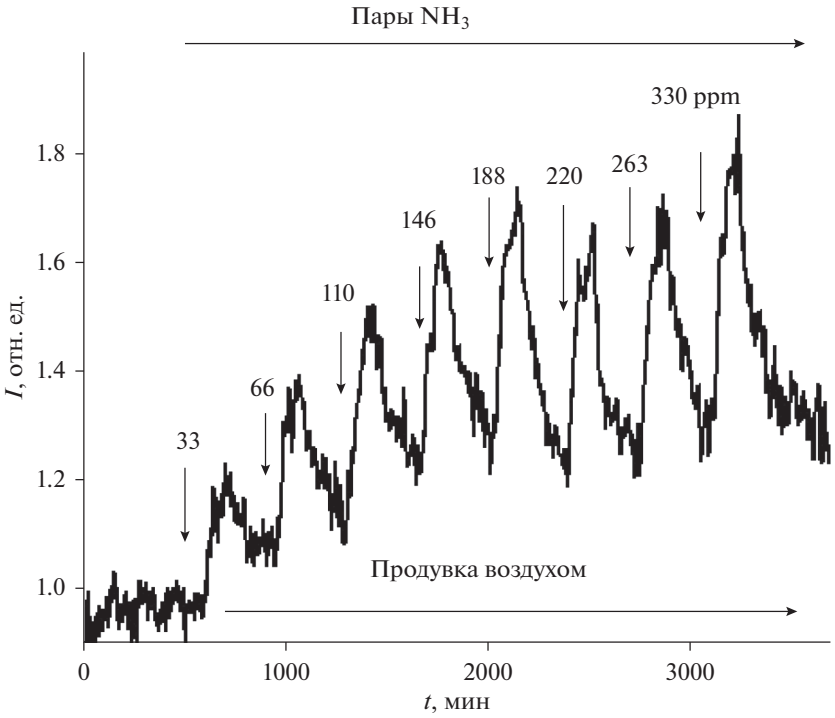

Рис. 4. Обратимость люминесцентного отклика комплекса $Eu(Dbm)_2$Kapron в полиэтилене в присутствии паров аммиака и при продувке воздухом ($\lambda_{люм}$ = 615 нм, $\lambda_{возб}$ = 370 нм) (300 K).

зано, что взаимодействие хелата Eu(III) с парами аммиака приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu(III). В диапазоне концентраций 3–330 ppm наблюдается отчетливый люминесцентный отклик: возрастание интенсивности люминесценции электродипольного перехода $^5D_0$–$^7F_2$ в два раза. Экспериментально определенный предел обнаружения аммиака составил 3 ppm (максимально допустимая концентрация для NH_3). Установлена обратимость оптического отклика. Полученная хемосенсорная композиция с эффектом "включения" люминесценции при воздействии аналита перспективна для мониторинга окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hu H., Cao C.-S., Kang X.-M., Zhao B.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 18003. https://doi.org/10.1039/C6DT02213H
2. *Bell T.W., Next N.M.* Artificial receptors for chemosensors, C.A. Taitt (Eds.) // Optical Biosensors: Present and Future. Elsevier Science. 2002. P. 331.
3. *Hu Z., Deibert B.J., Li J.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P 5615. https://doi.org/10.1039/C4CS00010B
4. *Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 1126. https://doi.org/10.1021/cr200101d
5. *Rocha J., Carlos L.D., Paz F.A.A., Ananias D.* // Chem. Soc. Rev. 2011. 40. P. 926. https://doi.org/10.1039/C0CS00130A
6. *Roy1 S., Chakraborty A., Maji T.K.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 273–274. P. 139. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.03.035
7. *Cui Y., Chen B., Qian G.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 273–274. P. 76. https://doi.org/10.1016/bs.hpcre.2016.04.001
8. *Mahata P., Mondal S.K., Singha D.K., Majee P.* // Dalton Trans. 2017. V. 46 P. 301. https://doi.org/10.1039/C6DT03419E
9. *Hu S.M., Niu H.L., Qiu L.G., Yuan Y.P., Jiang X., Xie A.J., Shen Y.H., Zhu J.F.* // Inorg. Chem. Comm. 2012. V. 17. P. 147. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.12.037
10. *Aulsebrook M.L., Graham B., Grace M.R., Tuck K.L.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 375 P. 191. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.018
11. *Germain M.E., Knapp M.J.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 2543.
12. *Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Bukvetskii B.V., Emelina T.B., Sergeev A.A., Voznesenskii S.S.* // Spectrochim. Acta A. 2016. V. 155. P. 111. https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.11.004
13. *Voznesenskii 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. № 7. P. 46. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.034
14. *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. https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.084
15. *Timmer B., Olthuis W., Berg A.* // Sens. Actuators. B. 2005. V. 107. P. 666. https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.11.054
16. *Karasev V.E., Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G., Petukhova M.V., Lifar L.I.* // Rus. J. Coord. Chem. 2001. V. 27. № 10. P. 746.
17. *Khlebunov A.A., Ionov D.S., Komarov P.V., Aristarkhov V.M., Sazhnikov V.A., Petrov A.N., Alfimov M.V.* // Instruments Exp. Tech. 2009. V. 52. P. 132. https://doi.org/10.1134/S0020441209010229
18. *Mu Y., Ran Y., Du J., Wu X., Nie W., Zhang J., Liu H.* // Polyhedron. 2017. V. 124. P. 125–130. https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.12.030
19. *Wang W., Yang J., Wang R., Zhang L., Yu J., Sun D.* // Crystal Growth & Design. 2015. V. 15. № 6. P. 2589. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00381