

УДК 544.726

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ
В НАНОАНИОНИТАХ© 2024 г. М. В. Королева¹, В. В. Ягов¹, А. Ю. Оленин^{1,*}, А. М. Долгоносков¹,
член-корреспондент РАН Р. Х. Хамизов¹Поступило 14.05.2024 г.
После доработки 06.08.2024 г.
Принято к публикации 16.08.2024 г.

Впервые показана возможность применения наноанионитов в качестве организованной среды для усиления люминесценции комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ). При введении золя, образованного наночастицами анионита, в раствор, содержащий теноилтрифторацетон (ТТА) и следовые количества солей европия(III) или самария(III), анионы ТТА концентрируются в фазе ионита и связывают катионы РЗЭ с образованием отрицательно заряженных комплексов, что сопровождается повышением интенсивности люминесценции на три порядка величины.

Ключевые слова: люминесценция, наноаниониты, анионные ионообменные смолы, комплексы редкоземельных элементов, теноилтрифторацетон, европий, самарий

DOI: 10.31857/S2686953524050048, EDN: JGSHNV

Некоторые комплексы лантанидов характеризуются высокой интенсивностью люминесценции, характерными структурными спектрами и длительными временами жизни возбужденного состояния, что находит широкое применение в химическом анализе и сенсорах. Указанные свойства обусловлены внутримолекулярным переносом энергии с ароматического лиганда на ион лантанида («эффект антенны»), при этом триплетный уровень лиганда должен быть немного выше резонансного уровня иона лантанида. Условием высокого квантового выхода люминесценции комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) также является удаление молекул воды из координационной сферы катиона. Кроме того, повышению интенсивности свечения способствует использование организованных сред (мицелл, модифицированных сорбентов), обеспечивающих жесткость окружения люминесцирующих комплексов, что снижает вероятность безызлучательной дезактивации возбужденного состояния [1, 2]. Перспективным видом организованных сред могли бы стать гелевые иониты, представляющие собой жесткие трехмерные сетки с иммобилизованными ионами и полостями, доступными для

противоионов. Однако промышленные иониты, образованные макроскопическими зернами, характеризуются слишком медленной кинетикой обмена, что особенно существенно для громоздких комплексов РЗЭ с ароматическими лигандами. Интересной альтернативой могут стать наноиониты – тонкие фракции продукта механического диспергирования промышленных ионообменных смол [3]. Например, золи наночастиц анионита (НИА) характеризуются высокой стабильностью в водных растворах и низкой интенсивностью собственной люминесценции, что создает предпосылки для их применения в качестве организованной среды для усиления люминесценции [3–5].

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы на примере люминесценции комплексов Eu(III) и Sm(III) с теноилтрифторацетоном (ТТА) в золях НИА продемонстрировать возможности диспергированных ионообменных смол в качестве организованных сред.

Аквасоли НИА, состоящие из частиц размером от 100 до 300 нм, получали из полистирольного высокоосновного анионита АВ-17-8 по методике, описанной в работе [3]. Концентрация исходного водного раствора НИА соответствовала содержанию 5 мМ групп четвертичного аммония в гидроксидной форме. Водные растворы солей европия(III) и самария(III) готовили рас-

¹ Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

*E-mail: olenin@geokhi.ru

творением навесок $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. ТТА растворяли в дистиллированной воде при нагревании.

Образцы растворов помещали в кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см. Спектры возбуждения и люминесценции регистрировали при помощи спектрофлуориметра JobinYvon 3CS (Франция). Относительная суммарная погрешность при регистрации оптических спектров не превышала 2%. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Опыты проводили с разбавленными зольми НИА: во всех опытах концентрация ТТА многократно превышала концентрацию НИА (функциональных групп НИА). В этих условиях гидроксидная форма НИА переходит в теноилтрифторацетонатную (схема 1): этот процесс можно рассматривать как ионный обмен или как нейтрализацию слабой кислоты в фазе ионита.

На рис. 1 приведены спектры возбуждения и люминесценции растворов, содержащих Eu^{3+} и ТТА в отсутствие (рис. 1а) и в присутствии НИА (рис. 1б); условия измерений идентичны, значения интенсивности можно сравнивать. В спектрах люминесценции наблюдаются характерные для иона Eu^{3+} полосы, соответствующие переходам с уровня $^5\text{D}_0$ на подуровни $^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) [1] с глобальным максимумом при 613 нм ($j = 2$), причем введение золь НИА в систему Eu^{3+} –ТТА вызывает повышение интенсивности люминесценции в 2000 раз.

Высокая интенсивность люминесценции в системе НИА–ТТА– Eu^{3+} наблюдается только при большом избытке β -дикетона. При добавлении НИА равновесие между нейтральным и анионным комплексами смещается вправо (схема 2), что подтверждается почти нулевой интенсивностью полосы, соответствующей переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ в спектре люминесценции раствора НИА–ТТА– Eu^{3+} (рис. 1б), что характерно для β -дикетонатных тетраакис-комплексов Eu^{3+} [6].

Тысячекратное усиление люминесценции анионного комплекса, по сравнению с нейтральным, по-видимому, вызвано вытеснением молекул воды из внутренней координационной сферы центрального иона, причем преимущественно повышается интенсивность полосы сверхчувствительного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, доминирование которой над остальными компонентами мультиплета в присутствии НИА проявляется особенно ярко (рис. 1б).

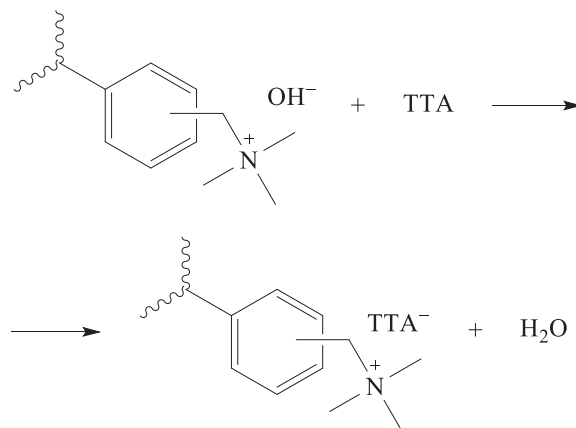


Схема 1. Реакция ОН-формы НИА с водным раствором ТТА.

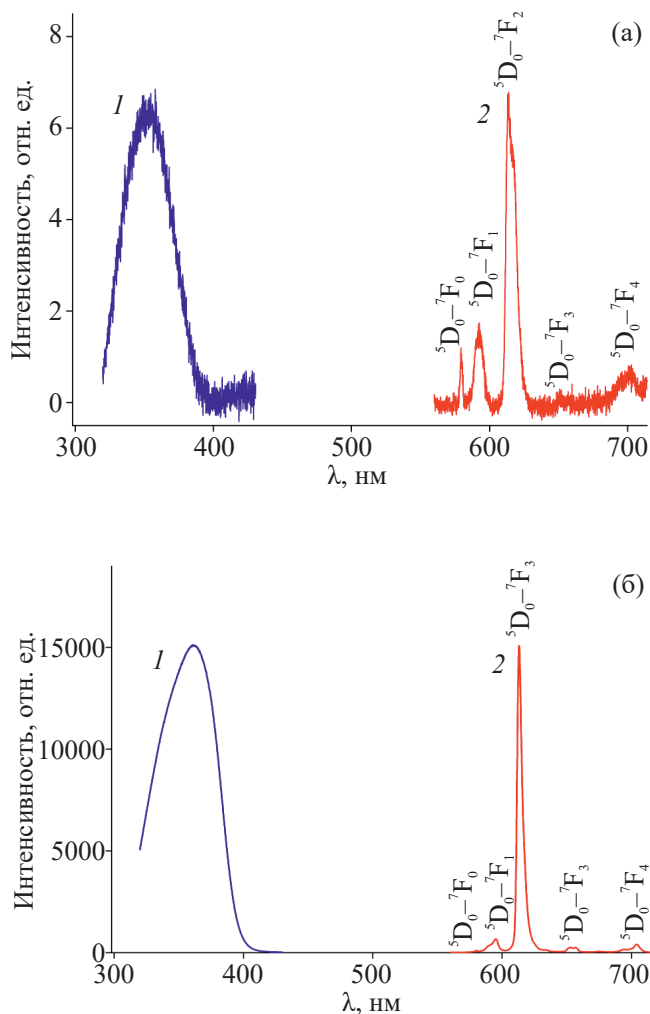
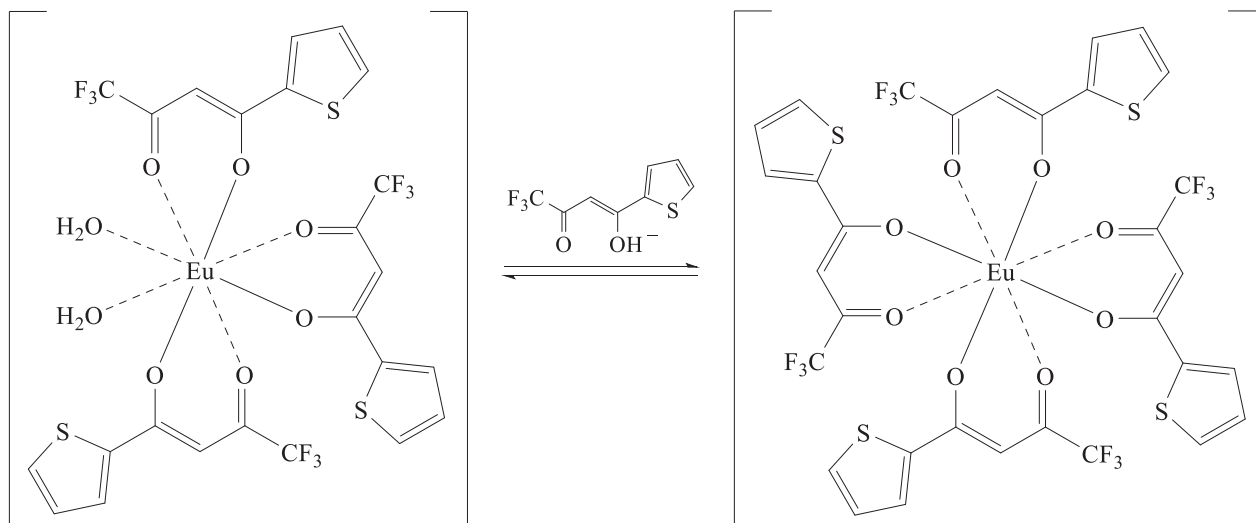


Рис. 1. Спектры возбуждения (кривая 1, $\lambda_{\text{люм}} = 613$ нм) и люминесценции (кривая 2, $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм) водных растворов, содержащих 40 мкМ $\text{Eu}(\text{III})$ и 400 мкМ ТТА в отсутствие НИА (а) и в присутствии 50 мкМ НИА (б).


 Схема 2. Равновесие реакции комплексообразования в системе НИА–ТТА–Eu³⁺.

Аналогично, усиление люминесценции происходит при введении НИА в растворы комплексов, содержащих ионы Sm³⁺ и ТТА (рис. 2). В отсутствие НИА интенсивность сигналов слишком низкая, спектр сливается с осью абсцисс. В спектре люминесценции комплекса самария(III) наблюдаются полосы, соответствующие переходам с уровня $^4G_{5/2}$ на подуровни 6H_j ($j = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$), характерные для иона Sm³⁺ [1], с глобальным максимумом при 647 нм ($j = 9/2$).

Таким образом, введение НИА в растворы европия(III) и самария(III), содержащие большой (более порядка) избыток ТТА, приводит к резкому усилению люминесценции. ТТА обладает

заметной кислотностью (для ТТА $pK_a = 6.2$, [7]), что предотвращает образование слабо люминесцирующих гидроксокомплексов европия и самария. Небольшие добавки гидроксильной формы НИА на фоне избытка ТТА почти не вызывают подщелачивания (для всех использованных растворов pH не превышало значения 5.2). При этом в фазе НИА достигается высокая (около 1 М) локальная концентрация анионов ТТА⁻, что обеспечивает образование ярко люминесцирующих комплексов катионов РЗЭ с четырьмя ароматическими лигандами.

На рис. 3 представлены зависимости интенсивности люминесценции от концентраций

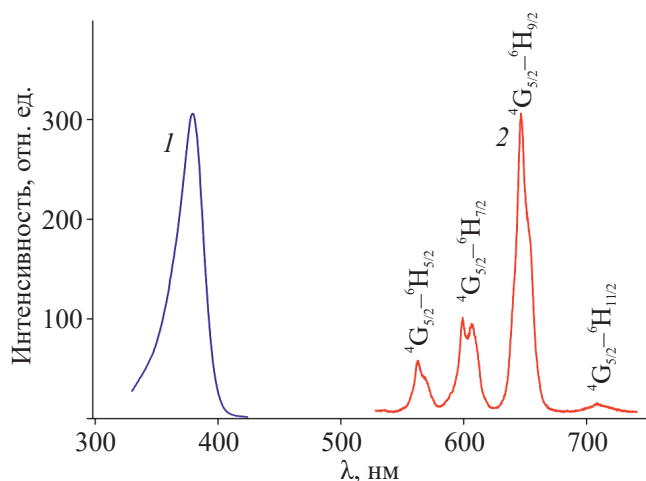


Рис. 2. Спектры возбуждения (кривая 1, $\lambda_{\text{люм}} = 647$ нм) и люминесценции (кривая 2, $\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) водных растворов, содержащих 50 мкМ Sm(III) и 2 мМ ТТА в присутствии 250 мкМ НИА.

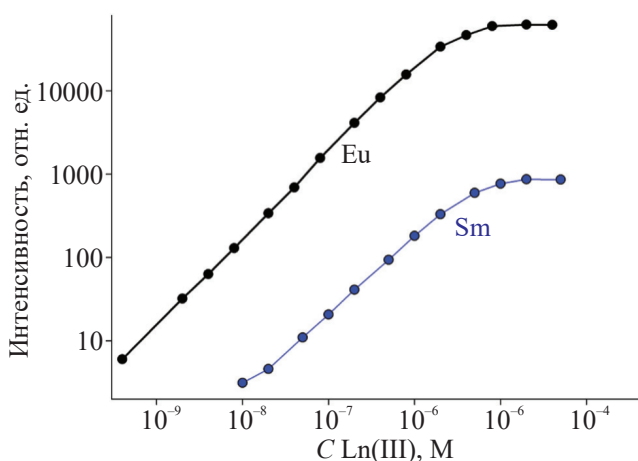


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации Eu(III) и Sm(III). Условия для Eu(III): $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм, $\lambda_{\text{люм}} = 613$ нм, 0.4 мМ ТТА и 50 мкМ НИА; для Sm(III): $\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм, $\lambda_{\text{люм}} = 647$ нм, 2 мМ ТТА и 250 мкМ НИА.

Eu(III) и Sm(III) в оптимальных для определения этих металлов условиях. Установлено, что линейность градуировочных графиков соблюдается в широком диапазоне концентраций: $(5 \times 10^{-10}) - (5 \times 10^{-6})$ М с пределом обнаружения 1×10^{-10} М для европия(III) и $(5 \times 10^{-8}) - (5 \times 10^{-6})$ М с пределом обнаружения 1×10^{-8} М для самария(III).

Представленные данные позволяют рассматривать НИА в качестве перспективной организованной среды для усиления люминесценции комплексов РЗЭ, в частности, для определения самих металлов. Проведенные нами предварительные исследования свидетельствуют о том, что возможности НИА не исчерпываются описанными выше системами, сходные эффекты наблюдаются также для других РЗЭ и других лигандов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена за счет средств бюджетного финансирования ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полужетов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрешина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Пилипенко А.Т. (ред.). Киев: Наукова думка, 1989. 256 с.
2. Проблемы аналитической химии. Т. 20. Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе. Штыков С.Н. (ред.). М.: Наука. 2015. 430 с.
3. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Колотилина Н.К., Шайхина С.У., Евстигнеева П.В. // Сорб. хром. проц. 2016. Т. 16. № 4. С. 400–414.
4. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Колотилина Н.К. // Журн. аналит. хим. 2019. Т. 74. № 4. С. 285–296. <https://doi.org/10.1134/S0044450219030034>
5. Nehra K., Dalal A., Hooda A., Bhagwan S., Saini R.K., Mari B., Kumar S., Singh D. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1249. Art. 131531. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131531>
6. Blois L., Carneiro N.A., Longo R.L., Costa I.F., Paolini T.B., Brito H.F., Malta O.L. // Опт. спектроскоп. 2022. Т. 130. № 1. С. 207–214. <https://doi.org/10.21883/OS.2022.01.51909.35-21>
7. Atanassova M. // Separations. 2022. V. 9. № 6. Art. 154. <https://doi.org/10.3390/separations9060154>

LUMINESCENCE OF LANTHANIDE COMPLEXES IN NANO ANION EXCHANGERS

M. V. Koroleva^a, V. V. Yagov^a, A. Yu. Olenin^{a, #}, A. M. Dolgonosov^a,
Corresponding Member of the RAS R. Kh. Khamizov^a

^a*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: olenin@geokhi.ru*

The possibility of using nanoanion exchangers as an organized medium for enhancing the luminescence of rare earth element complexes has been demonstrated for the first time. When a sol formed by anion exchanger nanoparticles is introduced into a solution containing thenoyltrifluoroacetone (TTA) and traces of europium(III) or samarium(III) salts, TTA anions concentrate in the ionite phase and bind rare earth cations into negatively charged complexes, which is accompanied by an increase in luminescence intensity by three orders of magnitude.

Keywords: luminescence, nanoanion exchangers, anionic ion exchange resins, rare earth element complexes, thenoyltrifluoroacetone, europium, samarium