

Influence of the Size of Colloid Nanorized Systems on the Luminescence Intensity of Eu(III) and Tb(III) Complexes

P.G. Doga[†], A.I. Marynin[‡], A.V. Yegorova^{*†}, Yu.V. Skripinets[†], V.P. Antonovich[†]

[†] Physico-Chemical Institute named after O.V. Bogatsky, National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya doroga Str., 86, Odessa, 65080; *e-mail: yegorova@interchem.com.ua

[‡] National University of Food Technologies, 68 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

Received: July 20, 2020; Accepted: November 20, 2020

DOI: 10.17721/moca.2021.15-24

Optimal conditions for complexation of Tb(III) ions with norfloxacin, keterolac, 2-oxo-4-hydroxyquinoline-3-carboxylic acid amide derivative and Eu(III) with oxytetracycline were established. The dependence of the luminescence intensity (I_{lum}) of complexes on the acidity of the medium, the type of solvent, the luminescent characteristics of complex compounds were determined, the average lifetime of the excited state of europium and terbium ions in complex compounds in the presence and absence of cationic, anionic and nonionic substances, and the size of colloidal nanoscale systems based on these complexes is established. Analysis of the influence of the type of surfactants on the processes of excitation energy transformation in the complexes of Eu(III), Tb(III) with some drugs was studied by the method of dynamic light scattering. It was found that the luminescence intensity of colloidal nanoscale systems based on Tb(III) and Eu(III) complexes increases in the presence of cationic surfactants (CPC) and nonionic surfactant (Triton X-100), which is associated with a decrease in their size, although other factors may be involved: synergetic effects, displacement of water molecules from the internal coordination sphere of the complex and increasing the rigidity of the complex during coordination with surfactants. Exceptions are Eu – OхTc, Tb-R2, Tb-Nor complexes in the presence of anionic surfactants (SDS), the size of which increases, which can be explained by the formation of triple complexes. The intensity of their luminescence increases, because in these cases there is a displacement of water molecules from the internal coordination sphere of the complex in coordination with SDS.

Keywords: colloidal nanoscale systems, fluorophore size, luminescent properties, europium complexes, terbium complexes

Вплив розміру колоїдних нанорозмірних систем на інтенсивність люмінесценції комплексів Eu(III) і Tb(III)

П.Г. Догa[†], А.І. Маринін[‡], А.В. Єгорова^{*†}, Ю.В. Скрипинець[†], В.П. Антонович[†]

[†] Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського Національної Академії Наук України, вул. Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080; *e-mail: yegorova@interchem.com.ua

[‡] Національний університет харчових технологій, 68 вул. Володимирська, м. Київ, Україна, 01601

Надійшла: 20 липня 2020 р; Прийнята: 20 листопада 2020 р

DOI: 10.17721/moca.2021.15-24

Встановлено оптимальні умови комплексоутворення іонів Tb(III) з норфлоксацином, кетеролаком, похідним аміду 2-оксо-4-гідроксикінолін-3-карбонової кислоти та Eu(III) з окситетрациклином. Досліджено залежність інтенсивності люмінесценції (I_{lum}) комплексів від кислотності середовища, роду розчинника, визначені люмінесцентні характеристики комплексних сполук, розрахований середній час життя збудженого стану іонів європію і тербію в комплексних сполуках в присутності і у відсутності катіонних, аніонних та неіонних поверхнево-активних речовин (ПАР), та встановлено розмір колоїдних нанорозмірних систем на основі цих комплексів. Аналіз впливу типу поверхнево-активних речовин на процеси трансформації енергії збудження в комплексах Eu(III), Tb(III) з деякими лікарськими препаратами досліджено методом динамічного розсіювання світла. Встановлено, що інтенсивність люмінесценції колоїдних нанорозмірних систем на основі комплексів Tb(III) і Eu(III) збільшується у присутності катіонного ПАР (ЦПХ) та неіонного ПАР (Тритону X-100), що пов'язано зі зменшенням їх розмірів, хоча при цьому можуть бути задіяні і інші чинники: синергетичні ефекти, витіснення молекул води з внутрішньої координаційної сфери комплексу та збільшення жорсткості комплексу при координації з ПАР. Виняток становлять комплекси Eu–OхTc, Tb-R2, Tb-Nor в присутності аніонного ПАР (ДДС), розміри яких збільшуються, що можливо пояснити утворенням потрійних комплексів. Інтенсивність їх люмінесценції зростає, тому що в цих випадках відбувається витіснення молекул води з внутрішньої координаційної сфери комплексу при координації з ДДС.

Ключові слова: колоїдні нанорозмірні системи, розмір флуорофорів, люмінесцентні властивості, комплекси європію, комплекси тербію

Інтерес до вивчення сполук лантанідів зростає у зв'язку з перспективами їх використання у якості нових сенсорів у імунофлуоресцентному аналізі, люмінофорів для різноманітних пристроїв оптоелектроніки, носіїв каталізаторів і т.п. Координаційні сполуки Ln(III) характеризуються вузькосмуговою люмінесценцією в широкому спектральному діапазоні, яка обумовлена переходами між 4f-підрівнями і відносно великими значеннями часів життя збуджених станів. Однак для цих сполук характерна висока ймовірність безвипромінювальних втрат енергії, що призводить до зниження ефективності 4f-люмінесценції. Тому розробка підходів, що дозволяють мінімізувати втрати енергії, є актуальним завданням хімії сполук лантанідів.

В останні роки значно збільшився інтерес до наноструктурованих матеріалів. Особливістю наноб'єктів є наявність розмірних ефектів, а саме залежності їх властивостей від розміру. Завдяки люмінесцентним нанорозмірним матеріалам виник величезний інтерес до нових люмінесцентних люмінофорів, які використовують для діодних ламп, сонячних батарей, а також для лазерних носіїв з покращеними характеристиками та біовізуалізації [1].

Мицели це самоорганізовані агрегати, які у водному середовищі утворюють сфери. Коли концентрація поверхнево-активної речовини досягає критичної концентрації мицел, відбувається агрегація мономерів поверхнево-активної речовини з утворенням мицел. Мицела має як гідрофільну, так і гідрофобну частину. Це дозволяє їм формувати сферичну форму. Останнім часом системам колоїдних носіїв приділяється велика увага в області аналітичної хімії, особливо для посилення люмінесценції [2].

Добре відомий позитивний вплив поверхнево-активних речовин (ПАР) різної природи на інтенсивність люмінесценції ($I_{\text{люм}}$) координаційних сполук Ln(III). Передбачається, що мицели та предмицели ПАР стабілізують комплекс Ln(III), захищаючи флуорофор від негативного впливу розчинника та безвипромінювальної дезактивації [3].

У випадку аніонних ПАР їх вплив на $I_{\text{люм}}$ іонів Tb(III) було пояснено заміною молекул води, що гідратують центральний іон, на децил- або додецилсульфат натрію [4].

В роботі [5] розглянуто комплекси Європію та тербію з лігандами (2,4,6-три (2-піридил)-s-триазин, 3-амінопіразин-2-карбонова кислота, бензойна кислота, 1,10-фенантролін, фталева кислота) та наночастинками Ag@SiO₂ різних розмірів (80–100 нм та 40–60 нм). Встановлено, що коефіцієнт посилення люмінесценції залежить не тільки від розміру наночастинки Ag@SiO₂, але також від складу лантанідних комплексів. Комплекси тербію, як правило, мають більш високі коефіцієнти посилення, ніж відповідні їм комплекси Європію з тими самими лігандами, що може бути

результатом кращого спектрального перекриття між смугами випромінювання комплексів Tb та смугами поглинання поверхневого плазмонного резонансу наночастинок Ag@SiO₂.

Люмінесцентні властивості комплексів Eu(TTA)₃·2H₂O (TTA – трифтортоноілацетон) та Eu(DBM)₃·2H₂O (DBM – дибензоілметан) у розчині метилметакрилату були вивчені у присутності колоїдних наночастинок срібла (Ag). Люмінесценція комплексу Eu(TTA)₃·2H₂O(Ag) підвищувалася порівняно з комплексом Eu(III) з однаковою концентрацією, оскільки він міг агрегуватися навколо поверхні наночастинок Ag. Навпаки, люмінесценція комплексу Eu(DBM)₃·2H₂O гасилася із збільшенням концентрації колоїдного срібла [6].

В роботах [7,8] оцінено вплив рідких (міцели поверхнево-активних речовин) і твердих (наночастинки срібла) наноб'єктів на ефективність переносу енергії в лантанідних комплексах з деякими лікарськими препаратами (доксидиклін та флуоксін). Показано збільшення інтенсивності флуоресценції в присутності наноб'єктів. Оцінені стабільність і розмір модифікованих наночастинок і запропоновано застосування таких систем в люмінесцентному аналізі.

Підвищення люмінесценції та її гасіння спостерігали у комплексі Eu(TTA)₃·2H₂O в розчині N,N-диметилформаміду, що містить наночастинки Ag, що залежало від концентрації як комплексу Європію, так і наночастинок срібла. Результати вказували на те, що коли концентрація комплексу Eu була досить високою, відбувається сильна взаємодія між складними молекулами. Наявність Ag-наночастинок безумовно зменшує взаємодію між складними молекулами. У розчині, що містить наночастинки Ag, швидкість електронно-дипольного переходу ⁵D₀→⁷F₂ зростає за рахунок посиленого локального поля, що оточує іони Eu(III), що призводить до посилення люмінесценції комплексу Європію. Щодо люмінесцентного гасіння, то це було пов'язано з конкуренцією поглинання між Ag-наночастинками та комплексом Європію [9].

У дослідженні [10] розглянуто прозорі люмінесцентні мембрани, що містять наночастинки кремнезему, леговані комплексами Tb(acac)₃phen (acac - ацетилацетон, phen - 1,10-фенантролін) та Eu(tta)₃phen (tta - 2-thenoyltrifluoroacetone). Досліджено вплив інкапсуляції цих комплексів у наночастки діоксиду кремнію на їх флуоресценцію. Встановлено посилення інтенсивності флуоресценції та квантових виходів.

Оскільки фізичні і хімічні властивості наночастинок, на відміну від об'ємних матеріалів, сильно залежать від їх розміру, в останні роки проявляється значний інтерес до методів виміру розмірів наночастинок у розчинах. До теперішнього часу розроблено велику кількість аналітичних методів для визначення розміру наночастинок,

але результати застосування деяких методів вимірювання лінійних розмірів наночастинок відрізняються на декілька порядків [11].

Найбільшу збіжність дають результати, отримані методами скануючої електронної мікроскопії, низькотемпературної адсорбції і динамічного розсіювання світла (ДРС). Останнім часом методи дослідження на основі динамічного світлорозсіювання набули надзвичайної популярності як у академічних, так і у промислових дослідницьких спільнотах. Завдяки вдосконаленню експериментальних методик стають доступними надзвичайно чутливі прилади для вимірювання все меншої кількості зразків і все менших розмірів частинок та молекул. У роботі [12] розглянуто позицію і значення в науковому світі аналітичних приладів серії Zetasizer Nano від Malvern Instruments Ltd та приведено основні фактори успішності Zetasizer Nano як дослідницького інструменту.

Джерелом уваги до проблеми зв'язку між розміром флуорофору та його емісійними властивостями стали роботи, в яких знайдено вплив розміру хромофору (молекул, важко-розчинних у воді комплексів іонів металів з поліфункціональними органічними реагентами) на його світлопоглинання [13]. В цих роботах знайдено, що з подрібненням частинок хромофору (щільно до молекулярної дисперсності) зростає інтенсивність світлопоглинання. Систематичні дослідження з цього питання в галузі люмінесценції не було проведено, хоча на сьогодні існують прості методи визначення розміру частинок (поглинаючих або випромінюючих світло), а не лише проточна ультрамікроскопія [14].

Метою даного дослідження було з'ясувати вплив розміру колоїдних нанорозмірних систем на люмінесцентні характеристики комплексів лантанідів при їх взаємодії з поверхнево активними речовинами різної природи.

Матеріали та методика досліджень

Вихідні розчини EuCl_3 та TbCl_3 з концентрацією $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л готували розчиненням точної наважки їх оксидів високої чистоти (99.99 %) в HCl («х.ч.») з подальшим видаленням її надлишку і розчиненням залишку в дистильованій воді. Робочі розчини отримували розведенням вихідних розчинів.

В якості лігандів для іонів Tb(III) були використані: антибактеріальний лікарський препарат – норфлуксацин (Нор), похідний аміду 2-оксо-4-гідроксигінолін-3-карбонової кислоти (R2) та нестероїдний протизапальний препарат кеторолак (Кл), а для іонів Eu(III) – окситетрациклін (ОхТс). Лікарські препарати були фармакопейної чистоти, R2 – марки «ч.д.а.».

Вихідні розчини норфлуксацину, R2, кеторолаку ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готували розчиненням точних наважок відповідних субстанцій у воді.

Вихідний розчин R2 ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готували розчиненням точної наважки в діметилформаміді. Для створення організованого середовища і вивчення впливу процесів міцеллоутворення на інтенсивність люмінесценції були використані катіонні (тридецилпіридиній хлорид, цетилпіридиній хлорид, цетилтриметіламоній бромід), аніонні (додецилсульфатнатрію, тридецилсульфатнатрію, тетрадецилсульфат натрію, гексадецилсульфат натрію) та неіонні (Тритон X-100, Бридж-35, Твін 80) ПАВ (марки «ч.д.а.»). Розчини ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 1 %) поверхнево-активних речовин готували розчиненням точних наважок у воді.

Для встановлення необхідного pH розчинів комплексів використовували 40%-ний розчин гексаметилентетраміну.

Досліджені колоїдні нанорозмірні системи отримували наступним чином: до 1.0 мл водного розчину TbCl_3 или EuCl_3 ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) по краплях додавали 0.3 мл розчину ліганду ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), 1.0 мл 40%-ного розчину гексаметилентетраміну (pH=7.5) и доводили до 10.0 мл водою. Через 5 хвилин проводили вимірювання.

Контроль pH розчинів здійснювали з використанням pH-метра-мілівольтметра Seven Easy «Mettler Toledo» (Китай).

Спектри збудження та люмінесценції досліджуваних систем реєстрували за допомогою спектрофлуориметра Cary Eclipse «Varian» (Австралія) з подвійними джерелами світла (ксенонова лампа 150W суцільного спектру та імпульсна лампа). Всі вимірювання проводили при кімнатній температурі (21-23°C) у кварцовій кюветі ($l=10$ мм). Технічні характеристики Cary Eclipse «Varian»: ширина імпульсу 2 мкс; оптика Шварцшильда; оптичний діапазон збудження: 200-900 нм; оптичний діапазон емісії: 200-900 нм; спектральна ширина щілин: 1.5; 2.5; 5; 10 та 20 нм; максимальна швидкість сканування: 24000 нм/хв. Значення енергії триплетних рівнів органічних реагентів (E_T) розраховували з спектрів фосфоресценції їх комплексів з Gd(III) при 77 K.

Розмір колоїдних нанорозмірних систем було визначено за допомогою методу динамічного світлорозсіювання на приладі Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Ltd., Великобританія). Джерелом світла був He-Ne лазер, що випромінює вертикально поляризоване світло з довжиною хвилі 633 нм. Перед вимірюванням розсіювання світла 1 мл розчину за допомогою термостатування витримувався при температурі 25°C протягом 5 хвилин, реєстрацію проводили у полікарбонатній кюветі DTS0012 ($l=10$ мм). Вимірювана автокореляційна функція оброблялася за допомогою програмного забезпечення Zetasizer Software 7.12.

Результати досліджень та їх обговорення

Як видно з наведених у таблиці 1 структурних формул використаних реагентів, ароматичні ліганди містять карбоксильну або карбонільну та OH-групи, що передбачає можливість утворення комплексних сполук з іонами Ln(III). Спектри поглинання розглянутих лігандів (табл. 1) характеризуються наявністю смуг в УФ-області спектра з високими значеннями молярних коефіцієнтів поглинання (ϵ), що обумовлено присутністю бензольних кілець. Енергії триплетних рівнів норфлораксину, R2 та кеторолаку вище енергії першого рівня збудженого стану іону Tb(III) (20500 см^{-1}), а окситетрацикліну вище тільки, ніж у іонів Eu(III) (17300 см^{-1}). Але для ефективного перенесення енергії від органічної частини молекули до центрального іону металу, що призводить до сенсibilізації його люмінесценції, необхідно, щоб різниця між енергіями триплетних рівнів лігандів та випромінюючих рівнів іонів лантанідів не перевищувала $1500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. Це дозволяє припустити, що в комплексах з іонами тербію це перенесення енергії може здійснюватися від норфлораксину, R2 та кеторолаку, а з іонами європію – тільки від окситетрацикліну. Найбільш інтенсивною в спектрах комплексів європію є смуга, що відповідає переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ з максимумом 612 нм , в спектрах тербію – смуга з максимумом 545 нм (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$).

Серед вивчених реагентів найбільш довгий час життя збудженого стану спостерігається у комплексів з R2 (табл. 1).

Вплив катіонних (КПАР), аніонних (АПАР) і неіонних ПАР (НПАР) на люмінесцентні характеристики комплексів іонів Tb(III) з Нор наведені на рис. 1.

Встановлено, що КПАР і НПАВ мало змінюють $I_{\text{люм}}$ комплексів Tb(III) (лише у 1.5–4.0 рази).

Найбільше збільшення $I_{\text{люм}}$ (до 10 разів) комплексу Tb–Нор викликають АПАР. Оскільки іони Tb(III) утворюють з Нор координаційно ненасичені сполуки зі співвідношенням компонентів Tb:Нор = 1:2, можна припустити, що гідрофобні аніони АПАР входять у внутрішню координаційну сферу комплексів в якості другого ліганду, знижуючи безвипромінювальні втрати енергії збудження. Методом обмеженого логарифмування встановлено співвідношення компонентів: Tb:Нор:АПАР = 1:2:1.

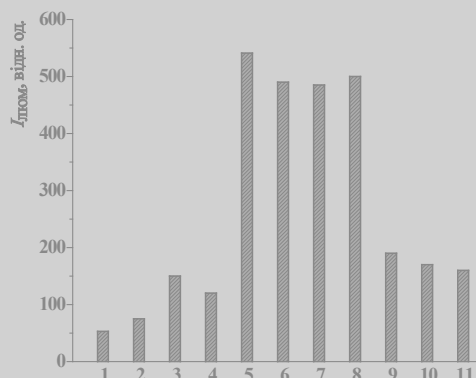
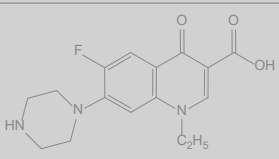
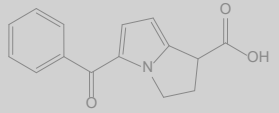
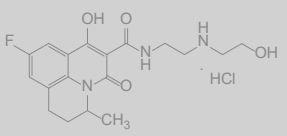
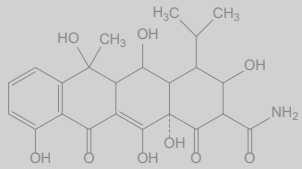


Рис. 1. Вплив різних ПАР на інтенсивність люмінесценції комплексу Tb–Нор. 1 - Tb(III)–Нор, 2 - Тридецилпіридиній хлорид, 3 - Цетилпіридиній хлорид, 4 - Цетилтриметиламоній бромид, 5 - Додецилсульфат натрію, 6 - Тридецилсульфат натрію, 7 - Тетрадецилсульфат натрію, 8 - Гексадецилсульфат натрію, 9 - Тритон X-100, 10 - Бридж-35, 11 - Твін 80. ($C_{\text{Tb}} = C_{\text{ПАР}} = 1 \cdot 10^{-4}\text{ моль/л}$; $C_{\text{Нор}} = 3 \cdot 10^{-4}\text{ моль/л}$; $C_{\text{Твін-80}} = 0.05\%$, $C_{\text{Тритон X-100}} = 0.1\%$).

Таблиця 1. Спектрально-люмінесцентні характеристики водних розчинів реагентів та їх комплексів з іонами лантанідів ($C_{\text{Ln}} = 1 \cdot 10^{-4}\text{ М}$; $C_{\text{Нор, Кл, R2}} = 3 \cdot 10^{-4}\text{ М}$; $C_{\text{ОхТс}} = 1 \cdot 10^{-4}\text{ М}$; $t = 25^\circ\text{C}$).

Реагент	Формула	$\lambda_{\text{збуд}},\text{ нм}$	$\lambda_{\text{фл}},\text{ нм}$	$\epsilon, \times 10^4$	$T_1, \text{ см}^{-1}$	Ln(III)	$I_{\text{люм}},\text{ відн. од.}$	$\tau, \text{ мкс}$
Нор		245 295 342	277 318	5.20 1.60	21280	Tb	53	43
Кл		290 350	249 323	0.82 2.19	20550	Tb	664	114
R2		252 302	339 292 234	0.70 1.62 3.80	20590	Tb	442	733
ОхТс		405	276 354	1.34 1.24	19160	Eu	106	28

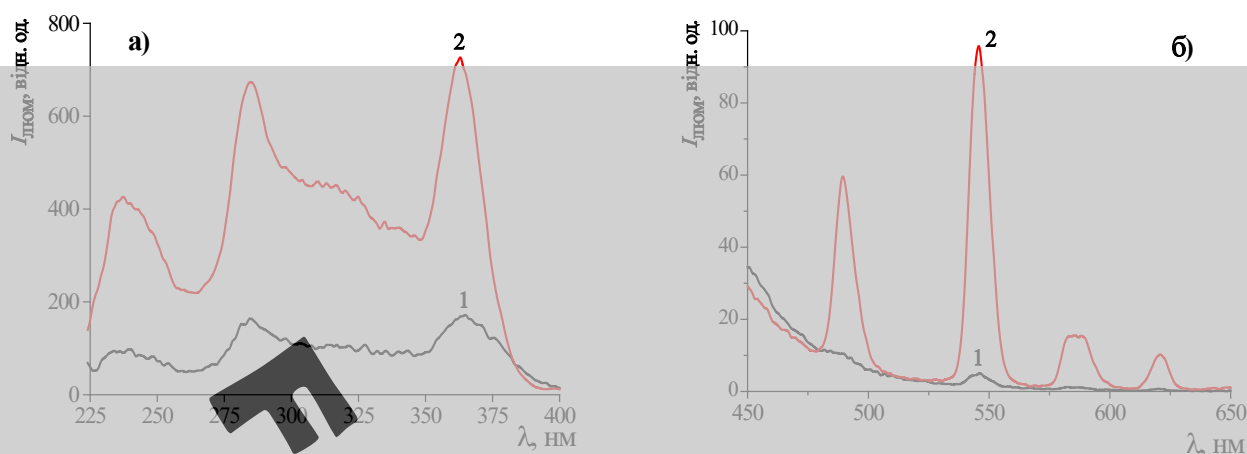


Рис.2. Спектри збудження люмінесценції (а) і люмінесценції (б) комплексу Tb–Нор у відсутності (1) і присутності (2) ДДС. ($C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Нор}} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{ДДС}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

На рис.2 представлені спектри збудження люмінесценції і люмінесценції подвійних і потрійних комплексів Tb–Нор з додецилсульфатом натрію (ДДС). У разі потрійного комплексу Tb–Нор–ДДС спостерігається значне підвищення інтенсивності люмінесценції, порівняно з Tb–Нор. Встановлено, що час життя люмінесценції іонів Tb(III) в комплексах Tb–Нор у присутності ДДС зростає у 12 разів (з 43 до 509 мкс), що підтверджує утворення різнолігандного комплексу.

Співвідношення компонентів у комплексі Tb–Кл, визначене методом обмеженого логарифмування, становить 1:3. Вплив катіонних, аніонних і неіонних ПАР на люмінесцентні характеристики вивчено також і для комплексу Tb(III) з кеторолаком (рис.3). Встановлено, що КПАР і АПАВ мало змінюють $I_{\text{люм}}$ комплексів Tb(III) (у 1.5 рази), в той час коли додавання НПАР викликає збільшення $I_{\text{люм}}$ у 2.5-3.5 рази.

Співвідношення компонентів у комплексі Tb–R2, визначене методом обмеженого логарифмування, становить 1:2. Серед вивчених катіонних, аніонних і неіонних ПАР, вплив на люмінесцентні характеристики комплексів іонів Tb(III) з R2 представлено на прикладі цетилпіридиній хлориду (рис.4). Як видно зі спектрів люмінесценції, при підвищенні концентрації ЦПХ в розчині спостерігається поступове збільшення інтенсивності люмінесценції комплексу Tb(III) з R2. При цьому час життя люмінесценції комплексу Tb–R2 збільшується з 733 мкс до 985 мкс в присутності цетилпіридиній хлориду (ЦПХ). Також встановлено, що всі інші ПАР викликають збільшення $I_{\text{люм}}$ комплексу Tb(III) з R2 у 10-20 разів.

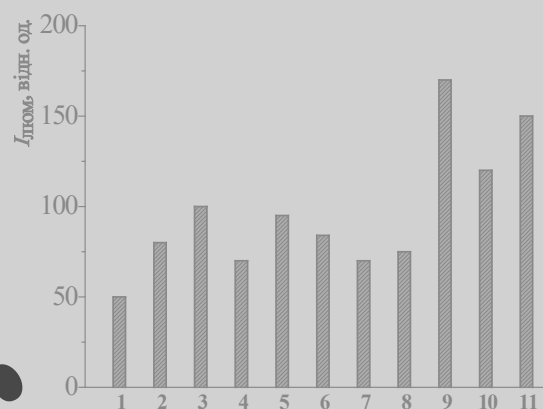


Рис.3. Вплив різних ПАР на інтенсивність люмінесценції комплексу Tb–Кл. 1 - Tb(III)-Кл, 2 - Тридецилпіридиній хлорид, 3 - Цетилпіридиній хлорид, 4 - Цетилтриметиламоній бромид, 5 - Додецилсульфат натрію, 6 - Тридецилсульфат натрію, 7 - Тетрадецилсульфат натрію, 8 - Гексадецилсульфат натрію, 9 - Тритон X-100, 10 - Бридж-35, 11 - Твін 80. ($C_{\text{Tb}} = C_{\text{ПАР}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Кл}} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Твін-80}} = 0.05\%$, $C_{\text{Тритон X-100}} = 0.1\%$).

Максимальна $I_{\text{люм}}$ комплексу Європію з ОхТс спостерігається у нейтральному та слабо лужному середовищі (рН 5.8-8.0). Співвідношення компонентів у комплексі Eu–ОхТс, визначене методом обмеженого логарифмування, становить 1:1, що співпадає з літературними даними стосовно подібних систем. Встановлено, що зростання $I_{\text{люм}}$ комплексу Eu–ОхТс спостерігається у присутності катіонних, аніонних та неіонних ПАР. Максимальне збільшення ~ 3 рази спостерігається у присутності Тритону X-100 (рис.5).

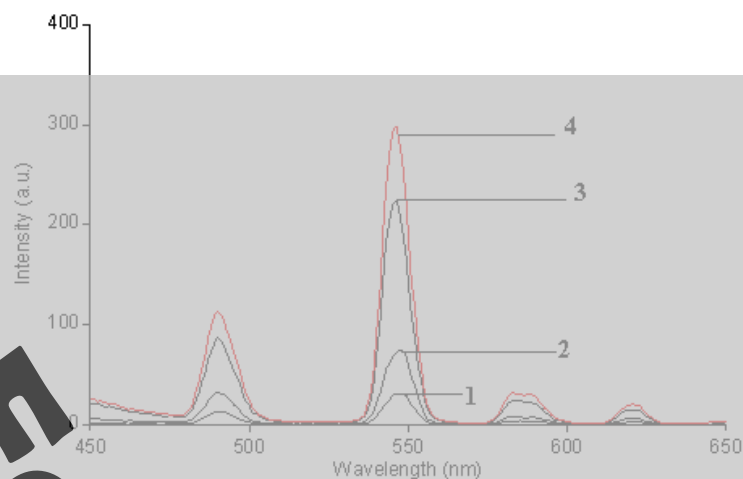


Рис. 4. Вплив ЦПХ на інтенсивність люмінесценції комплексу Tb–R2. ($C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{R2} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{ЦПХ}$, моль/л: 1 – 0; 2 – $2.5 \cdot 10^{-4}$; 3 – $5 \cdot 10^{-4}$; 4 – $1 \cdot 10^{-3}$).

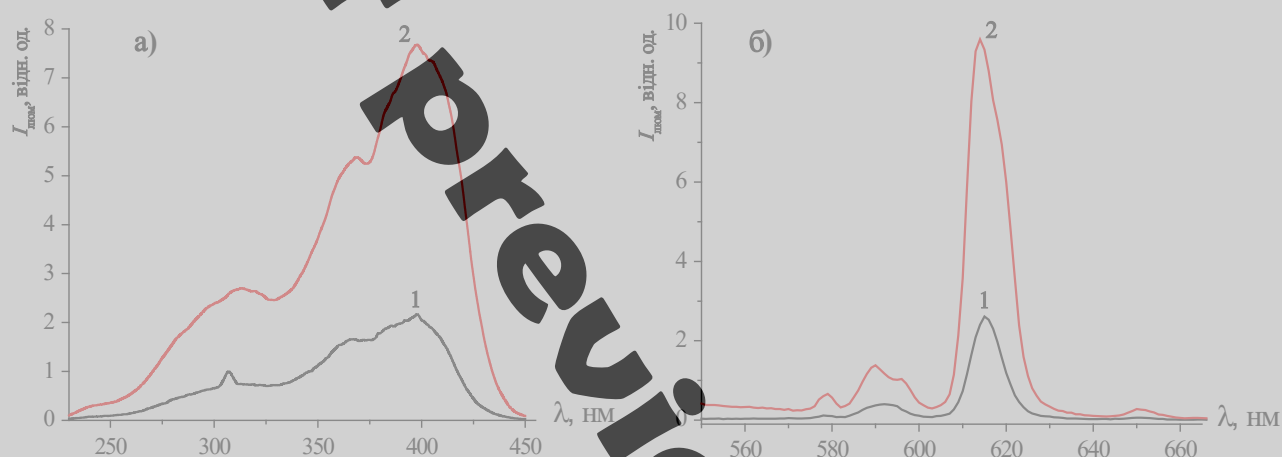


Рис. 5. Спектри збудження люмінесценції (а) і люмінесценції (б) комплексу Eu–OxTc у відсутності (1) і присутності (2) Тритону X-100. ($C_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{OxTc} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{Тритон\ X-100} = 0.15\%$).

Для вимірювання розміру колоїдних нанорозмірних систем серед катіонних ПАР був обраний цетилпіридиній хлорид, серед аніонних – додецилсульфат натрію, а серед неіонних – Тритон X-100.

Одержані дані розподілу розміру за інтенсивністю колоїдних нанорозмірних систем на основі комплексів Tb(III) і Eu(III) у відсутності та присутності ПАР наведено у таблиці 2.

Як видно з наведених у таблиці 2 даних $I_{люм}$ колоїдних нанорозмірних систем на основі комплексів Tb(III) і Eu(III) збільшується у присутності ПАР від 1.5 до 18.7 разів. У переважній більшості випадків, додавання до розчинів комплексів поверхнево-активних речовин призводить до зменшення їх розмірів.

Додавання цетилпіридинію хлориду до комплексів Tb-Кл, Tb-Нор Tb-R2 призводить до зменшення їх розмірів від 12.5 до 59.7 разів, при

цьому інтенсивність їх люмінесценції зростає від 2.0 до 9.6 разів при максимальному вмісті ЦПХ в розчині, а для комплексу Eu–OxTc розмір змінюється.

Додавання Тритону X-100 до комплексів Tb-Кл, Tb-Нор, Tb-R2, Eu–OxTc призводить до зменшення їх розмірів від 1.7 до 85.4 разів, при цьому інтенсивність їх люмінесценції зростає від 2.7 до 15.1 разів при максимальному вмісті Тритону X-100 в розчині.

Отже збільшення інтенсивності люмінесценції комплексів у присутності ЦПХ та Тритону X-100 пов'язане з розміром їх колоїдних нанорозмірних систем (зменшення розміру призводить до зростання їх $I_{люм}$), хоча при цьому можуть бути задіяні і інші чинники: синергетичні ефекти, витіснення молекул води з внутрішньої координаційної сфери комплексу та збільшення жорсткості комплексу при координації з ПАР.

Таблиця 2. Розподіл розміру за інтенсивністю колоїдних нанорозмірних систем на основі комплексів Tb(III) та Eu(III) у відсутності та в присутності ПАР. ($C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{Нор, Кл, R2} = 3 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{ОхТс} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $t = 25^\circ\text{C}$).

Комплекс	C(ПАР), моль/л	Познач. d	d, нм	Познач. I _{люм}	I _{люм} , відн. од.	d ₃ /d ₀	I ₃ /I ₀
Tb–Нор	—	d ₀	81.82 29.2%	316.8 61.4%	I ₀	53	—
	2.5·10 ⁻⁵	d ₁	12.60 62.2% 8.6%	99.24 530.4 22.4%	I ₁	90	—
Tb–Нор–ЦПХ	5·10 ⁻⁵	d ₂	11.17 53.7% 23.0%	50.22 447.8 17.5%	I ₂	120	—
	1·10 ⁻⁴	d ₃	11.61 56.3% 14.1%	115.7 882.6 22.7%	I ₃	150	27.3 2.8
Tb–Нор–ДДС	1·10 ⁻⁵	d ₁	139.1 13.3% 68.0%	752.0 —	I ₁	320	—
	2.5·10 ⁻⁵	d ₂	452.8 6.5%	1589 68.4%	I ₂	430	—
Tb–Нор–ДДС	5·10 ⁻⁵	d ₃	—	3706 100%	I ₃	541	11.7* 10.2
Tb–Нор–Тр. X-100	5·10 ⁻⁵	d ₁	8.379 42.6% 8.1%	324.6 49.3%	I ₁	85	—
	1·10 ⁻⁴	d ₂	8.673 50.6% —	263.6 37.5%	I ₂	130	—
Tb–Нор–Тр. X-100	1.5·10 ⁻⁴	d ₃	8.549 72.0% —	592.5 20.5%	I ₃	190	37.1 3.6
Tb–Кл	—	d ₀	354.2 17.5% 82.5%	2327 —	I ₀	50	—
	2.5·10 ⁻⁵	d ₁	72.79 96.6% —	—	I ₁	65	—
Tb–Кл–ЦПХ	5·10 ⁻⁵	d ₂	66.49 10.7% 89.3%	449.5 —	I ₂	80	—
	1·10 ⁻⁴	d ₃	—	186.4 95.5% —	I ₃	100	12.5 2.0
Tb–Кл–ЦПХ	1·10 ⁻⁵	d ₁	1507 100% —	—	I ₁	60	—
	2.5·10 ⁻⁵	d ₂	1580 100% —	—	I ₂	75	—
Tb–Кл–ДДС	5·10 ⁻⁵	d ₃	1631 100% —	—	I ₃	95	1.5 1.6
Tb–Кл–ДДС	5·10 ⁻⁵	d ₁	293.7 15.2%	1512 84.8%	I ₁	65	—
Tb–Кл–Тр. X-100	1·10 ⁻⁴	d ₂	8.139 8.1% —	1388 91.9%	I ₂	150	—
	1.5·10 ⁻⁴	d ₃	8.442 14.6% —	1233 80.8%	I ₃	170	1.7 3.4
Tb–R2	—	d ₀	93.68 21.4% 69.2%	385.3 —	I ₀	31	—
	2.5·10 ⁻⁵	d ₁	6.931 39.0% 17.2%	295.1 32.3%	I ₁	75	—
Tb–R2–ЦПХ	5·10 ⁻⁵	d ₂	7.332 50.6% 13.9%	310.3 24.3%	I ₂	225	—
	1·10 ⁻⁴	d ₃	6.456 37.3% 18.4%	305.8 36.7%	I ₃	298	59.7 9.6

Таблиця 2. (продовження).

Комплекс	C(ПАР), моль/л	Познач. d	d, нм		Познач. $I_{\text{люм}}$	$I_{\text{люм}}^*$ відн. од.	d_3/d_0	I_3/I_0
Tb-R2-ДДС	$1 \cdot 10^{-5}$	d_1	252.2 97.0%	—	—	I_1	230	—
	$2.5 \cdot 10^{-5}$	d_2	—	1403 92.9%	—	I_2	495	—
	$5 \cdot 10^{-5}$	d_3	1496 100%	—	—	I_3	580	3.9* 18.7
Tb-R2-Тр. Х-100	$5 \cdot 10^{-5}$	d_1	7.417 32.5%	95.54 24.7%	424.4 42.8%	I_1	223	—
	$1 \cdot 10^{-4}$	d_2	7.249 31.6%	302.8 63.2%	—	I_2	360	—
	$1.5 \cdot 10^{-4}$	d_3	7.481 42.2%	177.9 19.1%	743.1 38.7%	I_3	467	51.5 15.1
Eu-OxTc	—	d_0	—	104.3 11.6%	715.5 88.4%	I_0	100	—
Eu-OxTc-ЦПХ	$2.5 \cdot 10^{-5}$	d_1	—	119.2 20.2%	582.7 79.8%	I_1	110	—
	$5 \cdot 10^{-5}$	d_2	—	99.25 10.9%	632.1 89.1%	I_2	130	—
	$1 \cdot 10^{-4}$	d_3	4.852 17.3%	103.5 11.3%	691.9 71.4%	I_3	150	1.03 1.5
Eu-OxTc-ДДС	$1 \cdot 10^{-5}$	d_1	322.5 83.4%	2183 16.6%	—	I_1	120	—
	$2.5 \cdot 10^{-5}$	d_2	—	1805 100%	—	I_2	140	—
	$5 \cdot 10^{-5}$	d_3	416.4 9.3%	2416 90.7%	—	I_3	170	3.4* 1.7
Eu-OxTc- Тр.Х-100	$5 \cdot 10^{-5}$	d_1	8.262 35.8%	106.5 8.3%	696.1 55.9%	I_1	160	—
	$1 \cdot 10^{-4}$	d_2	8.417 60.2%	161.2 6.3%	591.4 31.3%	I_2	230	—
	$1.5 \cdot 10^{-4}$	d_3	8.375 73.4%	443.3 26.6%	—	I_3	270	85.4 2.7

* - представлені дані d_0/d_3 .

Виняток становлять комплекси Eu-OxTc, Tb-R2, Tb-Нор в присутності ДДС, розміри яких збільшуються в 3.4 – 11.7 рази, що можливо пояснити утворенням потрійних комплексів. Інтенсивність їх люмінесценції зростає, тому що в цих випадках відбувається витіснення молекул води з внутрішньої координаційної сфери комплексу при координації з ДДС.

На рисунках наведено розподіл розміру за інтенсивністю колоїдних нанорозмірних систем Tb-Нор (рис.6) та Tb-R2 (рис.7) в присутності ЦПХ, ДДС, Тритону Х-100.

Як видно з результатів дослідження методом динамічного розсіювання світла (рис.6,7) в розчинах утворюються колоїдні структури розміром в межах 10 мкм. Криві розподілу за розмірами досить складні. Максимально присутні в розчинах три основні фракції колоїдних частинок різного розміру. Збільшення вмісту ПАР в системі призводить до суттєвого зменшення розміру колоїдних систем (для ЦПХ та Тритону Х-100), ймовірно, за рахунок гідрофобізації і компактності ядра міцеллоподібних структур, що містять комплекси Tb(III) і Eu(III).

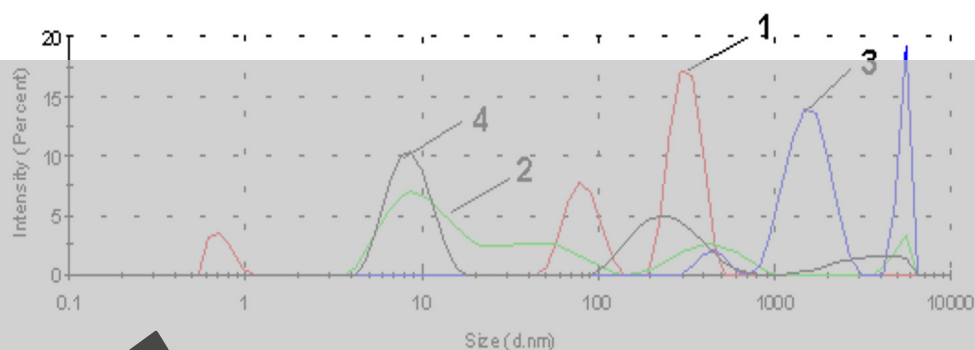


Рис. 6. Розподіл розміру за інтенсивністю колоїдних нанорозмірних систем Tb–Hor (1) в присутності ЦПХ (2), ДДС (3), Тритону X-100 (4). ($C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Hor}} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{ЦПХ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ДДС}} = 2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Тритон X-100}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

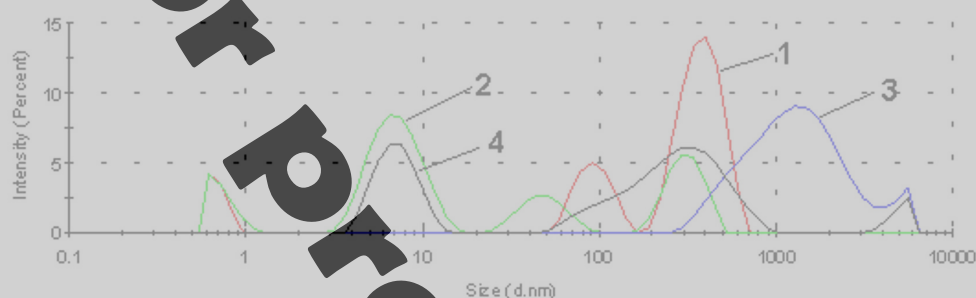


Рис. 7. Розподіл розміру за інтенсивністю колоїдних нанорозмірних систем Tb–R2 (1) в присутності ЦПХ (2), ДДС (3), Тритону X-100 (4). ($C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Hor}} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{ЦПХ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ДДС}} = 2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Тритон X-100}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Висновки

З метою розробки підходів до спрямованого одержання матеріалів з високими емісійними характеристиками проаналізовано вплив структурних особливостей та розмірних факторів на люмінесцентні властивості координаційних лантанідвмісних сполук. Аналіз впливу типу поверхнево-активної речовини на процеси трансформації енергії збудження в комплексах Eu(III), Tb(III) з деякими лікарськими препаратами досліджено методами динамічного розсіювання світла та люмінесцентної спектроскопії. Основні результати дослідження полягають у наступному.

Інтенсивність люмінесценції колоїдних нанорозмірних систем на основі комплексів Tb(III) і Eu(III) збільшується у присутності катіонного

ПАР (ЦПХ) та неіонного ПАР (Тритону X-100), що пов'язано зі зменшенням їх розмірів, хоча при цьому можуть бути задіяні і інші чинники: синергетичні ефекти, витіснення молекул води з внутрішньої координаційної сфери комплексу та збільшення жорсткості комплексу при координації з ПАР.

Винятком становлять комплекси Eu–OxTc, Tb–R2, Tb–Hor в присутності аніонного ПАР (ДДС), розміри яких збільшуються, що можливо пояснити утворенням потрійних комплексів. Інтенсивність їх люмінесценції зростає, тому що в цих випадках відбувається витіснення молекул води з внутрішньої координаційної сфери комплексу при координації з ДДС.

Література

1. Wang W.-N.; Widiyastuti W.; Ogi T.; et. al. Correlations between crystallite/particle size and photoluminescence properties of submicrometer phosphors. *Chem. Mater.* 2007, 19 (7), 1723-1730.
2. Alarfaj N.A.; El-Tohamy M.F. Applications of micelle enhancement in luminescence-based analysis. *Luminescence.* 2015, 30 (1), 3-11.
3. Arnaud N.; Georges J. Comprehensive study

of the luminescent properties and lifetimes of Eu^{3+} and Tb^{3+} chelated with various ligands in aqueous solutions: influence of the synergic agent, the surfactant and the energy level of the ligand triplet. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2003, 59 (8), 1829-1840.

4. Neves A.C.S.; Valente A.J.M.; Burrows H.D.; et. al. Effect of terbium (III) chloride on the micellization properties of sodium decyl- and dodecyl-sulfate solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* 2007, 306, 166-174.

5. Wang X.-J.; Qu Y.-R.; Zhao Y.-L.; et. al. Effect of the composition of lanthanide complexes on their luminescence enhancement by Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles. *Nanomaterials*. 2018, 8 (2), 98.
6. Sun Y.; Zheng Z.; Yan Q.; et. al. Effects of Ag colloidal nanoparticles on luminescent properties of Eu(III) β -diketone. *Mater. Lett.* 2006, 60 (21, 22), 2756-2758.
7. Smirnova T.D.; Shtykov S.N.; Zhelobickaya E.A.; et. al. Opredelenie fluniksina metodom sensibilizirovannoj fluorescencii terbiya v prisutstvii micell PAV. *Zhurn. Analit. Khim.* 2017, 78 (5), 481-485.
8. Smirnova T.D.; Zhelobickaya E.A.; Danilina T.G. Lyuminescentnye svoystva doksiciklina v prisutstvii nanochastic serebra, modificirovannykh ionami evropiya. *Izv. Sarat. un-ta. Nov. ser. Ser. Himiya. Biologiya. Ekologiya*. 2017, 17 (4), 370-375.
9. Fang X.; Song H.; Xie L.; et. al. Origin of luminescence enhancement and quenching of europium complex in solution phase containing Ag nanoparticles. *J. Chem. Phys.* 2009, 131 (5), 054506.
10. Peng Lu, Yanxin Wang, Linjun Huang, Sixian Lian, Yao Wang, Jianguo Tang, Laurence A. Belfiore and Matt J. Kipper. Tb³⁺/Eu³⁺ Complex-doped rigid nanoparticles in transparent nanofibrous membranes exhibit high quantum yield fluorescence. *Nanomaterials*. 2020, 10(4), 694.
11. Marahova A.; Zhilkina V.; Blynskaya E.; Opredelenie razmerov nanochastic v kolloidnykh rastvorakh metodom dinamicheskogo rasseyaniya sveta. *Nano Industriya*. 2016, 63 (1), 88-93.
12. Voyevoda V.M.; Derzhipolskij A.G.; Melenevskij D.O. Unikalnij analizator Zetasizer Nano – 10 faktoriv naukovoogo uspihu. *Nauka ta innovaciyi*. 2013, 9 (2), 99-103.
13. Nazarenko V.A.; Novoselova M.M.; Chernoberezhskij Yu.N.; Golikova E.V.; Antonovich V.P. Vzaimodejstvie molibdena (VI) s trioksifluorenonomi v prisutstvii poverkhnostno-aktivnykh veshchestv. *Zhurn. Analit. Khim.* 1980, 35 (12), 2331-2340.
14. Novoselova M.M.; Golikova E.V.; Chernoberezhskij Yu.N.; Antonovich V.P. Issledovanie metodom protochnoj ul'tramikroskopii vzaimodejstviya molibdena (VI) s trioksifluorenonomi v prisutstvii cetiltrimetilammoniya. *Zhurn. Analit. Khim.* 1981, 36 (5), 914-919.