

# KOMPLEXY EUROPIA(III) – LUMINISCENČNÍ VLASTNOSTI A VYUŽITÍ V ANALYTICKÉ CHEMII

*Pavla Pekárková*

Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita,

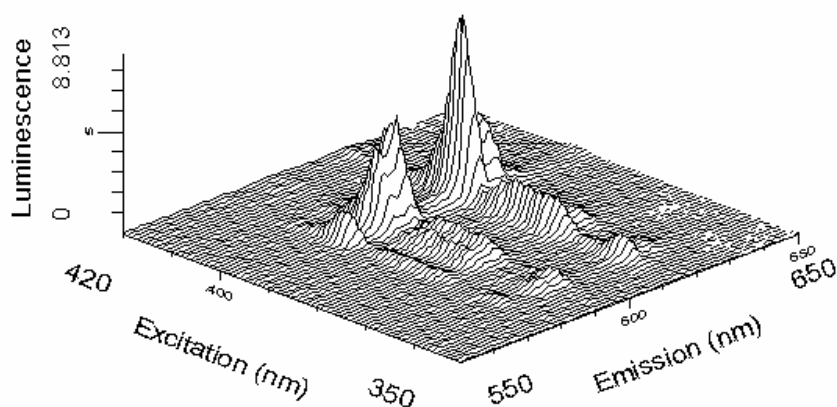
Kotlářská 2, 611 37 Brno

E-mail: [78145@mail.muni.cz](mailto:78145@mail.muni.cz)

## Úvod

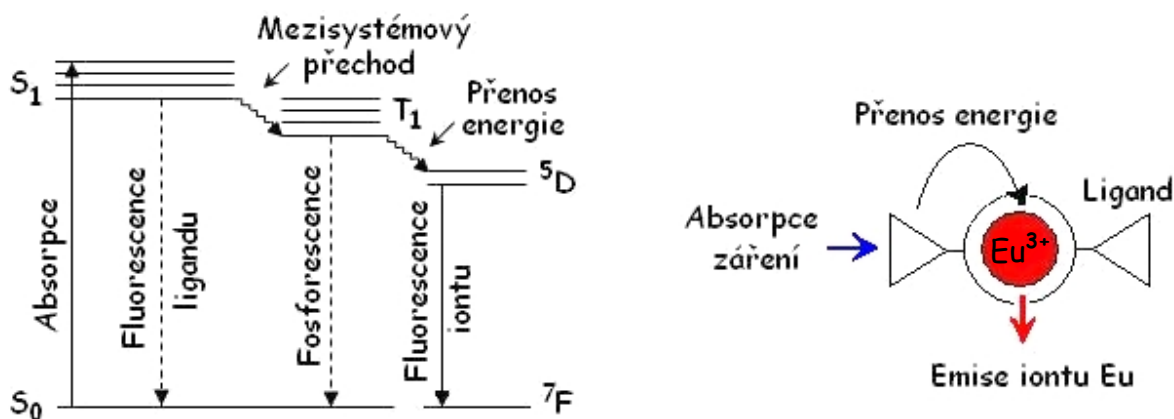
Komplexy lanthanoidů(III) jsou v posledních letech podrobně zkoumány pro jejich možnost využití jak v medicíně, tak v analytické chemii. Zatímco stabilní komplexy Gd(III) jsou používány jako kontrastní látky v magnetické rezonanci, sloučeniny obsahující Tb(III) a Eu(III) jsou vhodné jako luminiscenční sondy, zejména v kombinaci s časově rozlišenou luminiscenční spektroskopií.

Komplexy některých f prvků ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  a  $\text{Dy}^{3+}$ ) s různými ligandy mají neobvyklé luminiscenční vlastnosti, jako jsou extrémně dlouhé časy vyhasínání (komplexy Eu(III) a Tb(III) mají v některých případech čas vyhasínání až několik stovek mikrosekund), velká hodnota Stokesova posunu (i více než 200 nm), a úzké emisní píky (Obr. 1) odpovídající přechodům mezi energetickými hladinami Ln(III).



**Obr. 1:** 3D spektrum (emise × excitace) Eu(DTPA).

Tyto jevy jsou vysvětlovány pomocí tzv. anténa efektu<sup>1</sup> (Obr. 2).



**Obr. 2:** Schéma anténa efektu.

Po absorpci energie ligandem dojde k excitaci molekuly na hladinu  $S_1$ . Excitovaný elektron může nezářivě přejít na energeticky nižší hladinu tripletového stavu ( $T_1$ ). Pokud z této hladiny není energie vyzářena jako fosforescence, může dojít k převodu energie na centrální iont a díky tomu poté k excitaci elektronu z iontu  $Ln^{3+}$ . Přechod tohoto elektronu z excitované hladiny do základní (v případě  $Eu^{3+}$  se jedná nejčastěji o přechod z  $^5D_0$  do  $^7F_1$  nebo  $^7F_2$ ) je doprovázen emisí energie rovnající se energetickému rozdílu mezi hladinami iontu. Množství energetických kvant vyzářených ve formě světelné energie je závislé na efektivitě přenosu energie mezi ligandem a centrálním iontem. Čas vyhasínání komplexů lanthanoidů závisí na schopnosti okolí zhášet luminiscenci (tj. konkurovat luminiscenci nějakým nezářivým převodem energie). Typickým zhášecem je molekula vody, která je schopna se koordinačně vázat na iont  $Ln^{3+}$  a odebrat část energie komplexu. Čím více molekul vody je vázáno na  $Ln^{3+}$ , tím více je emitovaná luminiscence zhášena. Naopak, čím lépe je iont obklopen (koordinačně vázán) ligandem, tím delší je čas vyhasínání luminiscence. Pro výpočet počtu molekul vody ( $q$ ) koordinovaných na  $Eu^{3+}$  lze použít několik rovnic, nejvíce používaná je rovnice<sup>2</sup>

$$q_H = 1,05 \times (\tau_H^{-1} - \tau_D^{-1}).$$

Cílem práce je spektrální charakterizace  $Eu^{3+}$  a komplexů europia(III) v různých prostředích a zjištění možností jejich využití v analytické chemii za použití klasické a časově rozlišené molekulové luminiscenční spektroskopie.

## Experimentální část

K měření luminiscenčních spekter a doby vyhasínání byl použit luminiscenční spektrometr AMINCO-Bowman, Series 2 (Thermospectronic, USA). Tento přístroj je vybaven 150 W xenonovou lampou (měření emisních a excitačních spekter), zábleskovou xenonovou lampou (měření doby vyhasínání), rozsah vlnových délek je 220 až 850 nm. Měření pH bylo prováděno na pH-metru ORION, 720A (Thermo Electron, USA) se skleněnou elektrodou (Monokrystaly, ČR). K měření absorpčních spekter byl použit spektrometr UV-2401PC (Shimadzu, Japonsko). Všechna měření byla provedena v křemenné kyvetě s optickou délkou 1 cm.

## Výsledky a diskuse

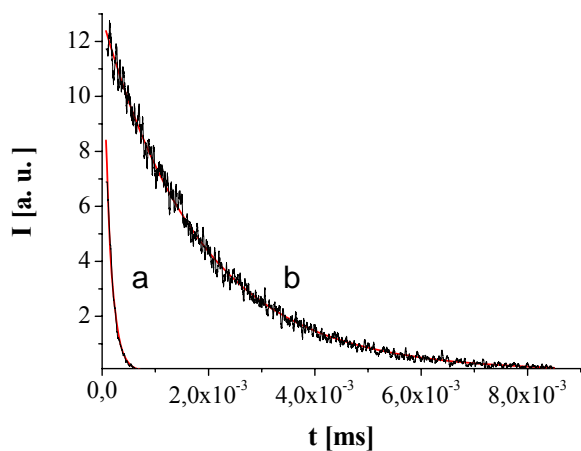
Pro různé komplexy s vybranými ligandy byly změřeny časy vyhasínání luminiscence a díky tomu byl následně stanoven počet molekul vody, které jsou koordinované na iont  $\text{Eu}^{3+}$  (Tabulka I). K výpočtu byla použita zjednodušená rovnice<sup>3, 4</sup>

$$q_B = 1,05 \times (\tau_H^{-1} - 0,7)$$

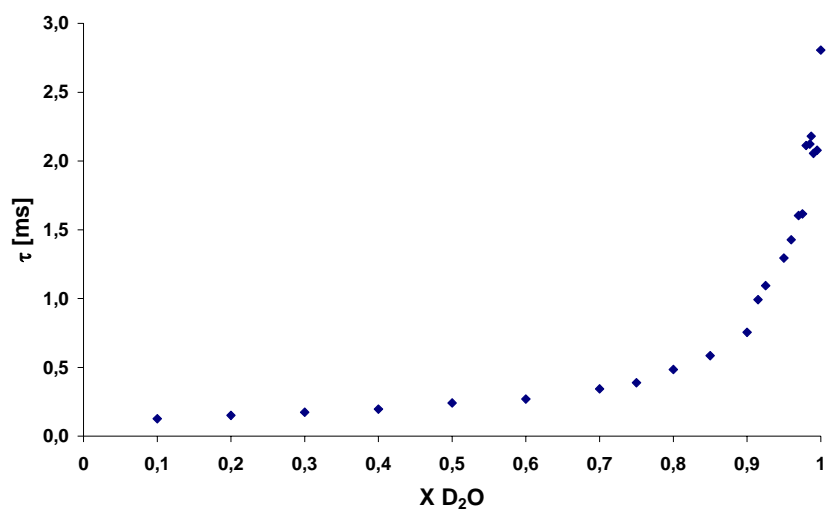
**Tabulka I:** Časy vyhasínání vybraných komplexů a počet molekul vody koordinovaných na iont  $\text{Eu}^{3+}$ .

ligand	pH	$\tau_H$ (ms)	$q_B$
$\text{Eu}^{3+}$	2	0,112	8,7
$\text{Eu}(\text{NTA})$	3	0,185	5,0
$\text{Eu}(\text{NTA})_2$	10	0,709	0,8
$\text{Eu}(\text{EDTA})$	10	0,362	2,2
$\text{Eu}(\text{DTPA})$	10	0,660	0,9
$\text{Eu}(\text{TTHA})$	10	1,100	0,2
$\text{Eu}(\text{DO3A})$	7	0,290	2,9
$\text{Eu}(\text{DOTA})$	7	0,640	0,9

Dále bylo sledováno zhášení luminiscence  $\text{Eu}^{3+}$  v systému  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ . Pro různé poměry těžké a lehké vody byly naměřeny odlišné časy vyhasínání luminiscence, a to v rozmezí 0,127–2,800 ms (Obr. 2 a 3). Tento jev je způsoben rozdílnou schopností oscilátorů O-H a O-D odebírat energii excitovanému iontu a konkurovat tak zářivé emisi.



**Obr. 2:** Závislost intenzity luminiscence  $\text{Eu}^{3+}$  na čase a) v  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\tau = 0,127$  ms) a b) v  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\tau = 1,861$  ms).



**Obr. 3:** Závislost časů vyhasínání na molárním zlomku  $\text{D}_2\text{O}$ .

Podobným způsobem byl zkoumán i systém  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  (časy vyhasínání v rozmezí 0,128–1,519 ms). V tomto případě se na  $\text{Eu}^{3+}$  přednostně koordinují molekuly DMSO a zvyšují dobu vyhasínání systému.

Dále byly zkoumány specifické interakce vybraných komplexů  $\text{Eu}(\text{III})$  s makrocyclickými ligandy s bidentátními anionty, které jsou koordinovány s vyšší afinitou než molekuly vody.

## **Závěr**

Klasická a časově rozlišená luminiscenční spektroskopie byla využita ke sledování spektrálních a strukturních vlastností komplexů  $\text{Eu}^{3+}$  s různými ligandy. Na základě rozdílných luminiscenčních časů vyhasínání byly stanoveny počty molekul vody koordinovaných ve vnitřní sféře  $\text{Eu}^{3+}$  několika komplexů. Studium luminiscenčních vlastností  $\text{Eu}^{3+}$  v systémech  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  a  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  potvrdilo různou schopnost molekul rozpouštědel zhaset luminiscenci. Zejména rozdíly v časech vyhasínání umožnily navrhnout metodu pro stanovení např.  $\text{H}_2\text{O}$  v přebytku těžké vody. Výhodou navrhované metody je, že čas vyhasínání luminiscence nezávisí na koncentraci a tudíž i stanovení vody v těžké vodě není ovlivněno koncentrací luminiscenční sondy ( $\text{Eu}^{3+}$ ), ale závisí pouze na poměru  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ .

## **Poděkování**

*Práce byla podporována z projektu vědecko technické spolupráce mezi Českou republikou a Polskem (Projekt CZ-9).*

## **Literatura**

1. Selvin P. R.: Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct. *31*, 275 (2002).
2. De Horrocks. Jr. W., Sudnick D. R.: J. Am. Chem. Soc. *101*, 334 (1979).
3. Barthelemy P. B., Choppin G. R.: Inorg. Chem. *28*, 3354 (1989).
4. Táborský P., Svobodová I., Hnatejko Z., Lubal P., Lis S., Försterová M., Hermann P., Lukeš I., Havel J.: J. Fluor. *15*, 507 (2005).