



УДК 535.37, 541.49, 544.77

УСИЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СОЕДИНЕНИЙ СКАНДИЯ С 2-НАФТОИЛТРИФТОРАЦЕТОНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Л.Ю. Миронов

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: lu.mironov@mail.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 25.12.18, принята к печати 23.01.19

doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-2-377-379

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Миронов Л.Ю. Усиление флуоресценции соединений скандия с 2-нафтоилтрифторацетоном в водном растворе // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2019. Т. 19. № 2. С. 377–379. doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-2-377-379

Аннотация

Исследована зависимость флуоресценции соединений скандия с 2-нафтоилтрифторацетоном от состава растворителя. Обнаружен ранее неизвестный эффект увеличения квантового выхода флуоресценции дикетоната скандия при переходе от раствора в диметилформамиде к водному раствору. Наблюдаемое увеличение квантового выхода флуоресценции интерпретировано как следствие агрегации соединений скандия в наночастицы в водном окружении

Ключевые слова

флуоресценция, наночастицы, дикетонаты скандия

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01044.

FLUORESCENCE ENHANCEMENT OF SCANDIUM COMPOUNDS WITH 2-NAPHTHOYLTRIFLUOROACETONE IN WATER SOLUTION

L.Yu. Mironov

ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: lu.mironov@mail.ru

Article info

Received 25.12.18, accepted 23.01.19

doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-2-377-379

Article in Russian

For citation: Mironov L.Yu. Fluorescence enhancement of scandium compounds with 2-naphthoyltrifluoroacetone in water solution. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 377–379 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-2-377-379

Abstract

The fluorescence effect of the scandium compounds with 2-naphthoyltrifluoroacetone on solvent composition was studied. The earlier unknown increase in fluorescence quantum yield of scandium diketonate was observed under the change of solvent from dimethylformamide to water. The increase in quantum yield of fluorescence was interpreted as the consequence of scandium compounds aggregation into nanoparticles in water environment.

Keywords

fluorescence, nanoparticles, scandium diketonates

Acknowledgements

The reported study was funded by the RFBR according to the research project No. 18-33-01044.

Исследование новых люминесцентных материалов представляет значительный интерес благодаря многочисленным сферам их применения. В частности, люминесценция широко используется при проведении биологических исследований и медицинских анализов. Люминесцентные методы исследования и диагностики не требуют сложной пробоподготовки и позволяют проводить высокоточные анализы без использования дорогостоящего оборудования.

В настоящее время в качестве люминесцентных меток широко используются молекулы

органических красителей, флуоресцентные белки, а также комплексные соединения ионов металлов. Вместе с тем существует множество различных люминесцентных наноматериалов, которые обладают уникальными свойствами: полупроводниковые квантовые точки, наночастицы из сопряженных полимеров, нанокристаллы, активированные ионами лантаноидов, наночастицы из диоксида кремния, а также углеродные наноструктуры [1]. Применение наноматериалов позволяет снизить предел обнаружения веществ в пробе за счет более интенсивной люминесценции. Значительное число исследований посвящено органическим наноматериалам, которые менее токсичны, чем широко распространенные квантовые точки CdSe [2, 3].

В настоящей работе исследуются наночастицы из соединений $[\text{Sc}(\text{NTA})_3]$, где NTA – 2-нафтоилтрифторацетон. Возможность создания наночастиц из соединений бета-дикетонатов с ионами Ln^{3+} ранее была показана рядом авторов [4–6]. В наночастицах из дикетонатов Ln^{3+} наблюдается перенос энергии от молекул дикетонатов к иону металла, наиболее часто используются ионы Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , обладающие люминесценцией в видимой области спектра. При этом бета-дикетонаты не проявляют собственной флуоресценции, отдавая поглощенную энергию ионам Ln^{3+} . В отличие от ионов Ln^{3+} , ионы Sc^{3+} не имеют подходящих уровней энергии и не могут быть акцепторами энергии в соединениях с бета-дикетонатами. Было обнаружено, что квантовый выход флуоресценции $[\text{Sc}(\text{NTA})_3]$ сильно зависит от растворителя, при этом в водном растворе наблюдается наиболее интенсивная флуоресценция в зеленой области спектра.

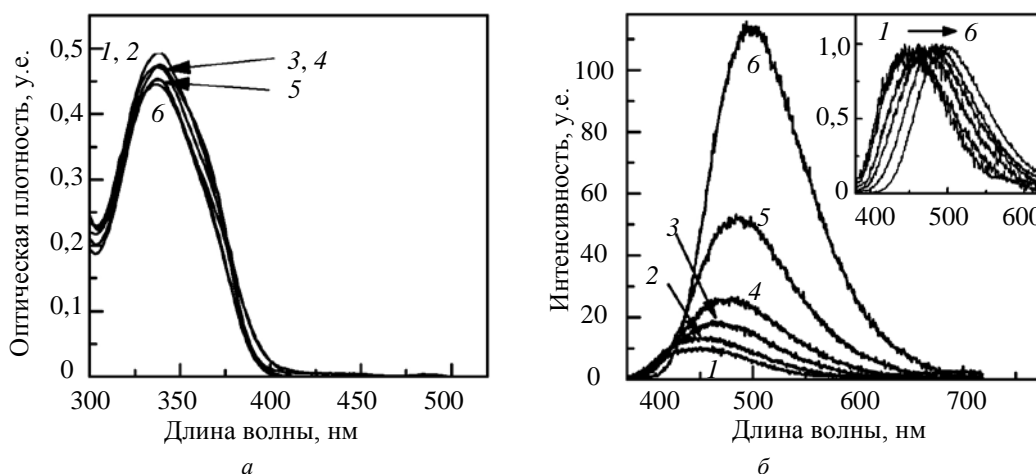


Рисунок. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) соединений $[\text{Sc}(\text{NTA})_3]$ в растворителях различного состава, на вкладке представлены нормированные спектры флуоресценции, $\lambda_{\text{ex}} = 370$ нм.

Состав растворителя: 1 – диметилформамид (ДМФ), 2 – 80 об.% ДМФ + 20 об.% H_2O ,

3 – 60 об.% ДМФ + 40 об.% H_2O , 4 – 40 об.% ДМФ + 60 об.% H_2O , 5 – 20 об.% ДМФ + 80 об.% H_2O , 6 – H_2O

Синтез наночастиц из соединений $[\text{Sc}(\text{NTA})_3]$ проводится методом осаждения, широко используемым для молекул с низкой растворимостью в воде. В 10 мл дистиллированной воды при ультразвуковом перемешивании добавляется 100 мкл раствора соединений $[\text{Sc}(\text{NTA})_3]$ (10^{-3} М) в диметилформамиде (ДМФ). Из-за значительно меньшей растворимости дикетонатов скандия в воде, чем в ДМФ, происходит их агрегация в наночастицы. Методика синтеза соединений скандия аналогична использованной для соединений Eu [7]. Поглощение наночастиц из соединений $[\text{Sc}(\text{NTA})_3]$ находится в ближней УФ-области, при возбуждении на 370 нм наблюдается интенсивная флуоресценция с максимумом около 500 нм. Было обнаружено, что квантовый выход флуоресценции соединений в ДМФ ниже, чем в водном растворе. Измерения квантового выхода проводились относительно эталонного раствора родамина 6Ж в изопропиловом спирте [8]. Для ряда растворов соединений $[\text{Sc}(\text{NTA})_3]$ в смеси дистиллированной воды и ДМФ наблюдалось постепенное возрастание квантового выхода от 0,01 до 0,18 при увеличении объемной доли воды. Спектры поглощения обладают одинаковой формой, вне зависимости от состава растворителя (рисунок, а), в то время как в спектрах флуоресценции наблюдается не только увеличение пиковой интенсивности сигнала, но и сдвиг максимума в длинноволновую область спектра (рисунок, б). Для исключения эффекта тушения флуоресценции $[\text{Sc}(\text{NTA})_3]$ молекулами ДМФ исследована флуоресценция данных соединений в изопропиловом спирте, квантовый выход флуоресценции $[\text{Sc}(\text{NTA})_3]$ также значительно ниже у раствора в дистиллированной воде – 0,02. Стоит отметить, что диссоциация соединений в ДМФ или изопропиловом спирте не может быть причиной наблюдаемого изменения флуоресценции, так как молекула NTA имеет больший квантовый выход, чем измеренный для $[\text{Sc}(\text{NTA})_3]$ в ДМФ и изопропиловом спирте. Также поглощение молекул NTA лежит в более коротковолновой области, чем поглощение соединений скандия с NTA, однако влияния растворителя на положение максимума полосы поглощения не наблюдалось. Необходимо рассмотреть

возможность образования аквакомплексов $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в водных растворах $[\text{Sc}(\text{NTA})_3]$ и их влияние на наблюдаемую флуоресценцию. При формировании аквакомплексов в растворе должны находиться молекулы NTA, которые были вытеснены из ближайшего окружения скандия. Известно, что NTA флуоресцирует в более коротковолновой области, чем соединения $[\text{Sc}(\text{NTA})_3]$, т.е. должен наблюдаться коротковолновый сдвиг флуоресценции, а не длинноволновый. Таким образом, можно предполагать, что увеличение квантового выхода соединений $[\text{Sc}(\text{NTA})_3]$ в водном растворе связано с их агрегацией в наночастицы.

Наиболее распространенные органические красители, используемые в качестве флуоресцентных меток, обычно не флуоресцируют в агрегированном состоянии. Причиной является их планарная конфигурация, которая способствует образованию H-агрегатов или J-агрегатов, приводящих к тушению флуоресценции. Вместе с тем, в настоящее время большое внимание исследователей привлекает класс органических молекул, которые флуоресцируют с большим квантовым выходом в агрегированном состоянии, а не в разбавленном растворе [9]. Существует несколько примеров соединений металлов, флуоресцирующих в агрегированном состоянии, однако такое явление в дикетонатах ранее не исследовалось.

Литература

1. Wolfbeis O.S. An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging // *Chemical Society Reviews*. 2015. V. 44. N 14. P. 4743–4768. doi: 10.1039/c4cs00392f
2. Peng H.S., Chiu D.T. Soft fluorescent nanomaterials for biological and biomedical imaging // *Chemical Society Reviews*. 2015. V. 44. N 14. P. 4699–4722. doi: 10.1039/C4CS00294F
3. Reisch A., Klymchenko A.S. Fluorescent polymer nanoparticles based on dyes: seeking brighter tools for bioimaging // *Small*. 2016. V. 12. N 15. P. 1968–1992. doi: 10.1002/sml.201503396
4. Дударь С.С., Свешникова Е.Б., Ермолаев В.Л. Перенос энергии от комплексов Eu(III) и Tb(III) к красителям в их смешанных наноструктурах. I // *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 104. № 2. С. 262–271.
5. Wen X., Li M. et. al. Colloidal nanoparticles of a Europium complex with enhanced luminescent properties // *Langmuir*. 2008. V. 24. N 13. P. 6932–2936. doi: 10.1021/la800903s
6. Härmä H., Graf C., Hänninen P. Synthesis and characterization of core-shell europium(III)-silica nanoparticles // *Journal of Nanoparticles Research*. 2008. V. 10. N 7. P. 1221–1224. doi: 10.1007/s11051-008-9380-5
7. Mironov L.Yu., Parfenov P.S., Shurukhina A.V. et al. Delayed fluorescence of dyes sensitized by Eu³⁺ chelate nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry C*. 2017. V. 121. N 36. P. 19958–19965. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b03648
8. Magde D., Wong R., Seybold P.G. Fluorescence quantum yields and their relation to lifetimes of rhodamine 6G and fluorescein in nine solvents: improved absolute standards for quantum yields // *Photochemistry and Photobiology*. 2002. V. 75. N 4. P. 327–334. doi: 10.1562/0031-8655(2002)0750327FQYATR2.0.CO2
9. Mei J., Leung N.L.C., Kwok R.T.K. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar // *Chemical Review*. 2015. V. 115. N 21. P. 11718–11940. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00263

Автор

Миронов Леонид Юрьевич – кандидат физико-математических наук, ассистент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 55195326500, ORCID ID: 0000-0001-9291-7614, lu.mironov@mail.ru

References

1. Wolfbeis O.S. An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging. *Chemical Society Reviews*, 2015, vol. 44, no. 14, pp. 4743–4768. doi: 10.1039/c4cs00392f
2. Peng H.S., Chiu D.T. Soft fluorescent nanomaterials for biological and biomedical imaging. *Chemical Society Reviews*, 2015, vol. 44, no. 14, pp. 4699–4722. doi: 10.1039/C4CS00294F
3. Reisch A., Klymchenko A.S. Fluorescent polymer nanoparticles based on dyes: seeking brighter tools for bioimaging. *Small*, 2016, vol. 12, no. 15, pp. 1968–1992. doi: 10.1002/sml.201503396
4. Dudar S.S., Svshnikova E.B., Ermolaev V.L. Energy transfer from Eu(III) and Tb(III) complexes to dyes in their mixed nanostructures. I. *Optics and Spectroscopy*, 2008, vol. 104, no. 2, pp. 225–234. doi: 10.1007/s11449-008-2013-x
5. Wen X., Li M. et. al. Colloidal nanoparticles of a Europium complex with enhanced luminescent properties. *Langmuir*, 2008, vol. 24, no. 13, pp. 6932–2936. doi: 10.1021/la800903s
6. Härmä H., Graf C., Hänninen P. Synthesis and characterization of core-shell europium(III)-silica nanoparticles. *Journal of Nanoparticles Research*, 2008, vol. 10, no. 7, pp. 1221–1224. doi: 10.1007/s11051-008-9380-5
7. Mironov L.Yu., Parfenov P.S., Shurukhina A.V. et al. Delayed fluorescence of dyes sensitized by Eu³⁺ chelate nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, vol. 121, no. 36, pp. 19958–19965. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b03648
8. Magde D., Wong R., Seybold P.G. Fluorescence quantum yields and their relation to lifetimes of rhodamine 6G and fluorescein in nine solvents: improved absolute standards for quantum yields. *Photochemistry and Photobiology*, 2002, vol. 75, no. 4, pp. 327–334. doi: 10.1562/0031-8655(2002)0750327FQYATR2.0.CO2
9. Mei J., Leung N.L.C., Kwok R.T.K. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar. *Chemical Review*, 2015, vol. 115, no. 21, pp. 11718–11940. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00263

Author

Leonid Yu. Mironov – PhD, Assistant, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 55195326500, ORCID ID: 0000-0001-9291-7614, lu.mironov@mail.ru