SINTEZA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE A COMPLEXILOR POLIMERICI NOI LUMINESCENȚI $Eu_x(Cht)_{1-x}$

YNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF NEW LUMINESCENT POLYMERIC COMPLEXES $Eu_x(Cht)_{1-x}$

Victor VERLAN, ORCID: 0000-0002-0758-6409
Ion CULEAC, ORCID: 0009-0005-3915-2583
Olga BORDIAN, ORCID:
Ștefan ROBU, ORCID: 0000-0002-9804-5543
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din R. Moldova,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 535.37+678.7

e-mail: vverlan@gmail.com
e-mail: ionculeac@gmail.com
e-mail: bordianolea@gmail.com
e-mail: s.b.robu@mail.ru

Comlexii $Eu_x(Cht)_{1-x}$ pe bază de chitosan (Cht) și europiu trivalent au fost sintezați prin reacție termică directă dintre $Eu((NO)_3)_3\ 6H_2O$ și Cht în soluții de apă distilată și caracterizați prin spectroscopiile IR și fotoluminescență (FL). Vizualizarea microscopică a suprafeței materialului și straturilor subțiri a dezvăluit o omogenitate bună, fără nici o separare de fază. Spectrele de emisie prezentă benzile înguste caracteristice ale ionului Eu^{3+} și banda largă cu maximumul la 480 nm atribuită lui Cht ca gazdă polimerică și ligand a Eu^{3+}. În concluzie, complecșii $Eu_x(Cht)_{1-x}$ pot fi utilizați ca un nou material luminescent pentru aplicarea în medicină, biologie, optoelectronică.

Cuvinte-cheie: *Chitosan, Eu^{3+}, polimeri naturali; fotoluminescență, $Eu_x(Cht)_{1-x}$*

INTRODUCERE

Polimerii de tipul chitosan sunt funcționalizați ca substanțe biologic active și sunt aplicați pe scară largă în domeniul biomedical ca instrumente de diagnosticare și tratament a diferitor boli. Ei pot fi de asemenea grefați polimeric cu medicamente în organismul uman cu diferiți purtători de particule-marcheri. Chitosanul posedă proprietăți fizice și chimice favorabile: precum toxicitate scăzută, biodegradabilitate, biocompatibilitate, proprietăți antioxidante, activitate antimicrobiană, hemocompatibilitate, etc. Cht este solubil în domeniul cu pH acid, dar insolubil în domeniul neutru sau bazic. [1-3]

Extinderea complexului fotoluminescent de chitosan cu ioni trivalenți de Eu(III) prezintă un mare interes pentru diferite aplicații în medicină și biologie [4]. Funcționalizarea biopolimerului necesită dezvoltarea noilor posibilități de aplicare a lui împreună cu ioni de pământuri rare. În lucrare s-a obținut complexele $Eu_x(Cht)_{1-x}$ cu x = 0,25, 0,50 și 0,75 preparați în formă de nanopulbere și straturi subțiri.

SINTEZA LUI $Eu_x(Cht)_{1-x}$

Substanțele chimice chitosanul (Cht) și nitratul de europiu hexahidrat $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ au fost achiziționate de la Sigma-Aldrich.

Principiul metodei de sinteză aplicate aici constă în interacțiunea chitosanului cu ionii de Eu^{3+} la temperatură, prin substituția hidrogenului de la grupa (NH_2 și OH) și formarea legăturei covalente dintre Cht și Eu^{3+}.

S-au obținut aparte soluțiile eqimolare dintre $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.4461 g) și unitatea polimerică a chitosanului (0.161 g) în 150 ml de apă distilată, care au fost agitate în baie cu ultrasunet (42 kHz) la temperatura de 40 ^{0}C timp de 30 min pentru a obține dizolvarea completă. Pentru a obține complexul cu concentrațiile necesare calculate s-au extras din fiecare soluție pregătită cantitatea necesară de soluții cu $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ și Cht și adăugate (amestecate) împreună într-o eprubetă. Sau ales raporturile molare de volum de soluții $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$: Cht 1:1, 1:3 și 3:1.

Soluția mixtă obținută a fost prelucrată timp de 6 ore în baie cu ultrasunet la 70 ^{0}C timp de 6 ore. Materialele obținute după evaporarea apei au fost sedimentate într-un solvent nepolar (hexan). Sedimentele de reacție au fost separate de soluție și apoi spălate cu apă distilată cu alcool etilic (1:2) și uscate la 70 ^{0}C timp de 4 ore în cuptor. În așa mod au fost obținuți în stare solidă de pulbere complecșii $Eu_x(Cht)_{1-x}$ x = 0,25, 0,50 și 0,75. Randamentul la sinteză a complecșilor macromoleculari a fost de cca. 85 %.

Soluțiile rezultante au fost de asemenea turnate pe ceașcă Petri din sticlă, uscate la temperatura camerei până când s-au format pelicule. Filmele au fost formate prin centrifugare sau turnare a soluțiilor pe substrat din sticlă silicată și imediat pus într-o cameră de vid la 55 ^{0}C timp de 4 ore. La temperatură se formează legăturile de coordonare dintre Eu^{3+} și Cht.

Complecșii $Eu_x(Cht)_{1-x}$ sunt dispersabili în apă și la iluminare cu lumina ultravioletă prezintă fotoluminescență cu o bandă de emisie roșie la 616 nm.

SPECTRELE IR A COMPLEXELOR $Eu_x(Cht)_{1-x}$

Pentru a studia interacțiunea dintre chitosan si Eu^{3+} au fost măsurate spectrele IR al complexului $Eu_x(Cht)_{1-x}$ și comparate cu spectrul Cht din literatură (Fig. 1).

Spectrul IR al chitosanului pur cu picul cu intensitatea cea mai puternică la frecvența 1023 cm^{-1} ne arata prezența grupei eterice, banda lată în regiunea 3400-2500 cm^{-1} și picul amprentei digitale 890 cm^{-1} – prezența grupei OH, două picuri în regiunea 3300 cm^{-1} prezența grupei –N-H, picul 2865 cm^{-1} – prezența grupei metin [3].

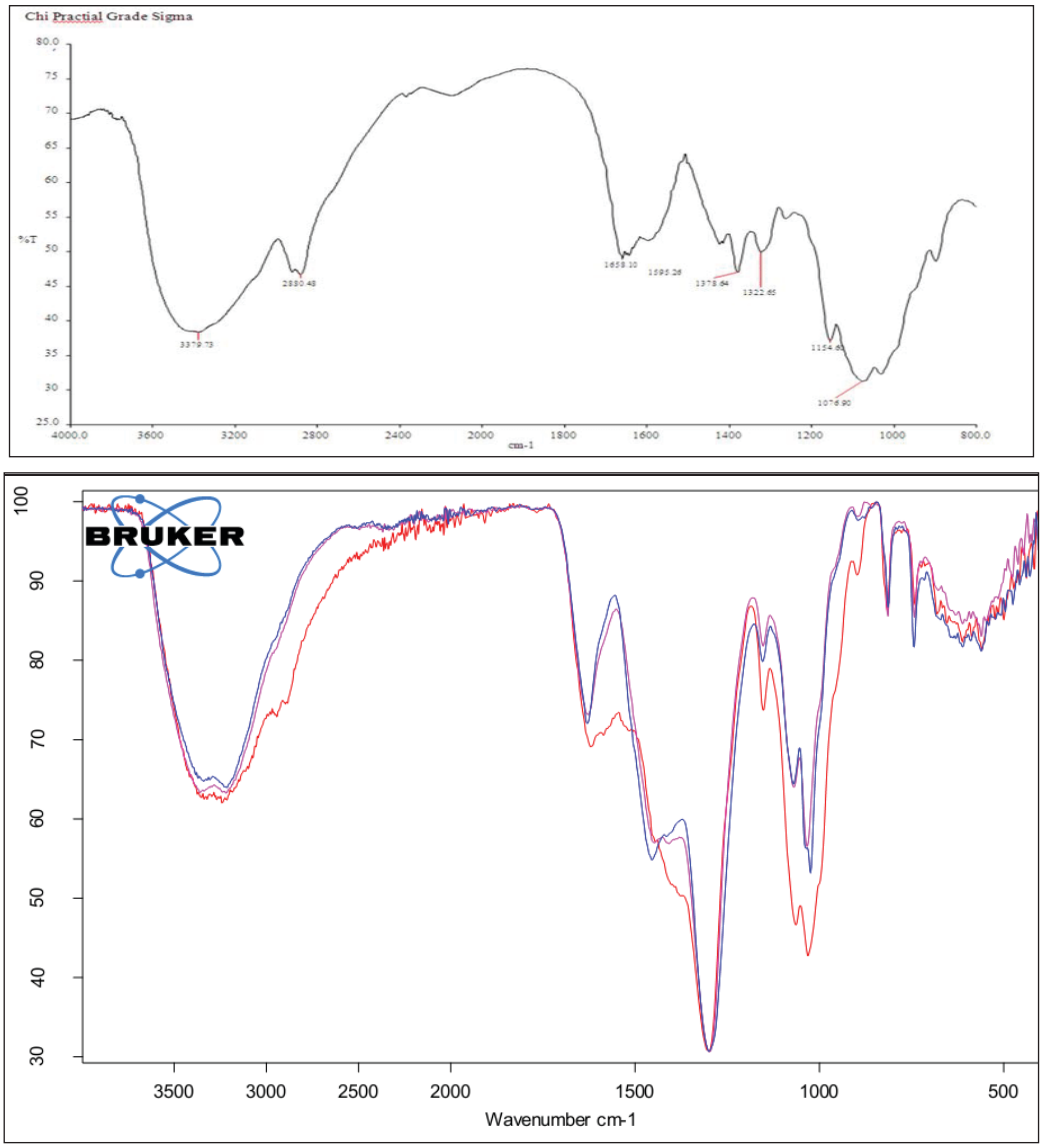


Fig. 1. Spectrele IR al chitosanului (sus) și complexelor $Eu_x(Cht)_{1-x}$ (jos)

Examinarea spectrelor IR a poziției picurilor pentru fiecare complex $Eu_x(Cht)_{1-x}$ au dat posibilitatea de determinat următoarele picuri de absorbție în domeniul infraroșu. Pozițiile maximurilor de absorbție a complexelor, obținute experimental, sunt următoarele:

Complexul cu x = 0.75: 3241,22, 2942,79, 2896,66, 1620,63, 1299,26, 1162,08, 1063,71, 1031,25, 897,67, 816,16, 741,06, 748,06, 680,98, 612,45, 586,74, 559,16, 524,15, 500,03, 472,97, 438,68, 416,17 cm^{-1}.

Complexul cu x = 0.50: 3359,87, 3219,01, 1627,46, 1297,61, 1152,77, 1069,33, 1033,46, 896,57, 814,51, 742,53, 611,46, 580,80, 476,63, 461,53, 446,20, 430,67 $cm^{-1.}$

Complexul cu x = 0.25: 3333,75, +3212,54, 1629,64, 1454,21, 1299,75, 1154,17, 1070,34, 1024,18, 813,72, 743,51, 611,60, 560,99, 495,99, 475,16, 456,72, 439,54, 429,42 cm^{-1}.

Se observă modificări în comparație cu spectrul IR a chitosanului curat si anume: apariția picurilor noi. Au apărut picuri noi în domeniu 3333 - 3360 cm^{-1} și 1454,21, și au dispărut sau s-au micșorat puternic în intensitate picurile 2942,79,, 2896,66, 1163,71, 897,67, 748,06, 680,98, 524,15, 500,03.

Studiul spectrului IR al chitosanului și Eux(Cht)1-x în funcție de raportul x ne indică faptul că în urma complexării cu raportul 1:1, 3:1 și 1:3 se obțin complexe asemănătoare la diferite x, dar intensitatea picurilor este diferită și mai mare decât cea a Cht și, în plus, apar picuri noi iar altele dispar. Cu mărirea concentrației de Eu^{3+} în complex intensitatea picurilor se mărește. Toate acestea indică apariția legăturii chimice a ionului de Eu^{3+} în complexe. Se presupune schimbări și modificări a legăturilor din grupul NH_2-OH în NH_2-O-Eu și ca rezultat formarea conglomeratelor de tipul $Eu_x(Cht)_{1-x}$. Aceste concluzii sunt prezentate pe Fig. 5 la sinteza complexului $Eu_x(Cht)_{1-x}$.

FOTOLUMINESCENȚA COMPLEXELOR $Eu_x(Cht)_{1-x}$

Se observă tendința de creștere a FL (Fig. 2) cu apropierea de proporție 3:1 a complexului și care corespunde părții de stechiometrie în complexul $Eu(Cht)_3$. La excitare cu laserul 405 nm apare un maximum de FL la 480 nm, care se atribuie luminescenței lui chitosan ca ligand în acest conglomerat cu Eu^{3+}. Cu creșterea părții de Cht în complex maximumul de intensitate de FL 480 nm se deplasează spre domeniul IR, care la concentrația de 1-x = 0.75 corespunde optimului intensității de FL și probabil completării legăturii covalente cu Eu^{3+}.

Celelalte benzi de FL sunt atribuite luminescenței caracteristice ionului de Eu(III) cu tranzițiile de tipul $^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$ pentru i= 0,1,2,3,4 cu maximurile de FL la 580, 585, 616, 650 și 695 nm. Cea mai intensivă tranziție de luminescență este $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ și este atribuită tranziției dipolului electric a ionului. Luminescența ionului Eu^{3+} din complex este cauzată de absorbția luminii de către Cht ca ligand și transmiterea energiei de absorbție către ionul Eu^{3+}, așa numitul „efect de antenă”. În așa mod are loc transferul de energie excitată din domeniul de lumină UV în domeniul vizibil - roșu.

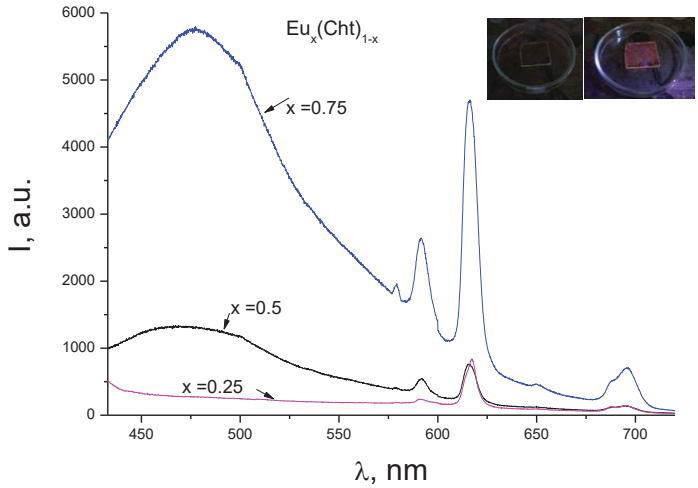


Fig. 2. Spectrele de FL a probelor depuse pe support de sticlă prin metoda casting și imaginele probei la iluminare fără și cu lumina UV

Din analiza spectrelor de FL și IR se propune schema de sinteză a complexului $Eu_x(Cht)_{1-x}$ și formarea legăturilor chimice a lui.

În rezultatul agitării termice dintre $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ și Cht în soluție apoasă se formează ioni de Eu^{3+} și se agită termic legăturile NH_2 și OH de la Cht Eu^{3+}. Ca rezultat, se formează legăturile ciclice de coordinare cu ionul de Eu^{3+}. Schema de formare a legăturilor de coordinare prezentată pe Fig. 5 este analogică schemei propusă de [5] pentru complexul lui Pr3+ cu chitosan.

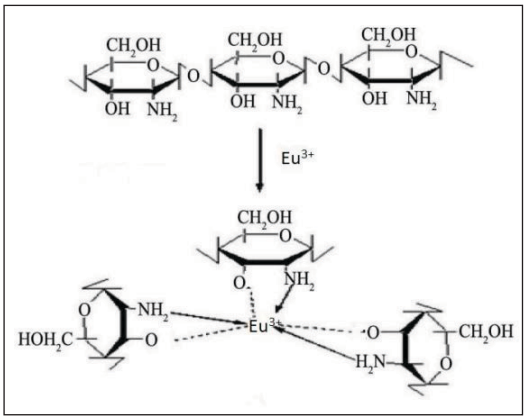


Fig. 5. Schema de sinteză a complex-ului $Eu_x(Cht)_{1-x}$

CONCLUZII

Au fost sintezați complecși $Eu_x(Cht)_{1-x}$ cu proprietăți lminescente pe baza chitosanului modificat. Grefarea covalentă a complexelor a fost realizată prin coordonare între ionii Eu^{3+} și Cht.

Referințe:

1. Wang, J.; Wang, L.; Yu, H.; Abdin, Z.; Chen, Y.; Chen, Q.; Zhou, W.; Zhang, H.; Chen, X. Recent progress on synthesis, property and application of modified

chitosan: An overview. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *88*, 333–344. [**Google** [1] **Scholar**] [**CrossRef**] [**PubMed**]

2. Izumrudov, V.; Volkova, I.; Grigoryan, E.; Gorshkova, M. Water-soluble nonstoichiometric polyelectrolyte complexes of modified chitosan. *Polym. Sci.* **2011**, *53*, 281–288. [**Google Scholar**] [**CrossRef**]
3. Balaram, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact.*Geosci. Front.* **2019**, *10*, 1285–1303. [**Google Scholar**] [**CrossRef**]
4. Xiao-qi Liu, Xin-xin Zhao,· Yan Liu, Ting Zhang Review on preparation and adsorption properties of chitosan and chitosan composites. . Polymer Bulletin PAPER, https://doi.org/10.1007/s00289-021-03626-9
5. Eny Kusrini, Nofrijon Sofyan, Nyoman Suwartha, Gefin Yesya, Cindy Rianti Priadi. Chitosan-praseodymium complex for adsorption of fluoride ions from water. JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 33, No. 10, Oct. 2015, P. 1104 https://doi.org/10.1007/s00289-021-03626-9

Acnolegment. *Această lucrare a fost finanțată de ANCD din Republica Moldova din proiectele 20.80009.5007.14 și 22.80013.5007.6BI.*