

УДК 543.426:546.562

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА N-АРИЛ-3-АМИНОПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

Л.К. Неудачина¹, Н.В. Печищева², Е.В. Осинцева¹, К.Ю. Шуняев²,
Ю.Г. Ятлук³

¹ГОУ ВПО Уральский государственный университет,
620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51

²ГУ Институт металлургии УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

³ГУ Институт органического синтеза УрО РАН,
620219, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22
Ludmila.Neudachina@usu.ru

Поступила в редакцию 28 декабря 2007 г.

Представлены результаты по исследованию влияния температуры на флуоресцентные свойства реагентов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот, находящихся в водных растворах и в кристаллическом состоянии, на примере N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилина и N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидина. Установлено, что различие спектров флуоресценции растворов исследуемых реагентов и их кристаллов, зарегистрированных при комнатной температуре и 77 К, может определяться основностью атома азота аминогруппы соединений, а также особенностями фотопереноса протона к молекулам растворителя.

Ключевые слова: N-арил-3-аминопропионовые кислоты, люминесценция при температуре кипения жидкого азота, тушение люминесценции, перенос протона.

Неудачина Людмила Константиновна - зав. кафедрой аналитической химии Уральского государственного университета, профессор, кандидат химических наук.

Область научных интересов: комплексообразование ионов различных элементов с органическими и неорганическими лигандами и их применение в аналитических целях

Автор более 80 научных работ

Печищева Надежда Викторовна - научный сотрудник лаборатории аналитической химии ГУ Институт металлургии Уральского отделения РАН.

Область научных интересов: спектральные методы анализа.

Количество опубликованных работ – 20.

Осинцева Елена Валерьевна - ассистент кафедры аналитической химии Уральского государственного университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов: комплексообразование ионов различных элементов с органическими лигандами и их применение в аналитических целях, метрология и стандартизация.

Количество опубликованных работ – 31.

Шуняев Константин Юрьевич - заведующий лабораторией аналитической химии ГУ Институт металлургии Уральского отделения РАН, доктор химических наук.

Область научных интересов: физическая химия растворов, спектральные методы анализа

Количество опубликованных работ – более 140.

Ятлук Юрий Григорьевич – заведующий лабораторией синтеза органических материалов ГУ Институт органического синтеза Уральского отделения РАН, доктор химических наук.

Область научных интересов: синтез органических реагентов, органические комплексы титана, кремнийорганические соединения.

Автор более 90 научных работ

Флуоресценция N-арил-3-аминопропионовых кислот (ААПК) в диапазоне длин волн от 250 до 450 нм и ее тушение ионами меди(II), вследствие селективного комплексообразования, определяют возможность использования ААПК для люминесцентного измерения от 0.005 до 3.0 мг/дм³ меди в объектах окружающей среды без применения экстракции органическими растворителями [1]. Спектры поглощения и люминесценции ААПК, как и многих других органических реагентов, характеризуются наличием широких диффузных полос, положение которых зависит как от природы заместителей в молекуле ААПК, так и от кислотности раствора. Подобные зависимости достаточно подробно изучены для ароматических аминов и их некоторых производных в водных [2-5] и водно-солевых [6-8] растворах, а также в кристаллическом состоянии [9] при комнатной температуре и при температуре кипения жидкого азота. Флуоресценция ароматических аминокислот широко применяется для аналитических целей [10-13], однако систематического изучения влияния различных факторов на характер спектров флуоресценции этих соединений не проводилось.

Данная работа посвящена изучению влияния кислотности раствора и температуры на флуоресцентные свойства реагентов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот, находящихся в водных растворах и в кристаллическом состоянии, на примере N,N-ди(2-карбокситил)анилина (I) и N,N-ди(2-карбокситил)-3,4-ксилидина (II).

Экспериментальная часть

N,N-ди(2-карбокситил)анилин (I) и N,N-ди(2-карбокситил)-3,4-ксилидин (II) синтезировали и идентифицировали по описанным ранее методикам [14, 15]. По данным рН-метрического титрования содержание основного вещества в препаратах I и II составило 96-98 %.

С целью получения спектров флуоресценции кристаллических реагентов навеску 0,05 г поликристаллического образца I или II помещали во фторопластовую цилиндрическую кювету. С помощью волоконно-оптической линии связи (ВОЛС) со специальным оптическим разъемом, помещаемым в кюветное отделение спектрофлюориметра «Флюорат-02-Панорама», регистрировали сигнал флуоресценции. Для наблюдения флуоресценции при 77 К кюветы помещали в криоспектральную приставку «Крио-2», заполненную жидким азотом. Все измерения для кристаллических образцов проводили при средней чувствительности ФЭУ с коррекцией на опорный канал.

Спектры флуоресценции растворов I и II при комнатной температуре получали путем регистрации сигнала флуоресценции под углом 90° к направлению возбуждающего излучения в кварцевой кювете с $l = 1$ см с полной коррекцией (на опорный канал и канал пропускания).

Для получения спектров флуоресценции замороженных растворов соединений I и II аликвотную часть 200 мкл исследуемого раствора помещали во фторопластовую цилиндрическую кювету, которую располагали в криоспектральной приставке «Крио-2». Раствор замораживали до температуры кипения жидкого азота и наблюдали флуоресценцию с помощью ВОЛС при средней чувствительности с коррекцией на опорный канал.

Во всех случаях использовали растворы I и II с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Значение рН растворов контролировали рН-метром И-160, оснащенный стеклянным (ЭСЛ-43-07) и хлоридсеребряным (ЭВЛ-1М3.1) электродами.

Результаты и обсуждение

В спектрах флуоресценции растворов I и II при комнатной температуре [1] наблюдаются две полосы разной интенсивности в УФ-области, которые соответствуют протонированной и депротонированной по атому азота иминодипропионатной группировки формам реагентов (278-285 нм и 355-360 нм соответственно). Показано, что для каждой формы I и II характерна оптимальная длина волны возбуждения флуоресценции: для протонированных форм соответственно 210 и 215 нм, для депротонированных – 254 нм. Эти параметры могут быть использованы как исходные в обсуждении результатов по влиянию температуры на флуоресценцию замороженных растворов I и II.

Сравнение спектров флуоресценции растворов соединения **I** с различными значениями рН при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота (рис. 1 и 2) показывает, что при замораживании происходит резкое изменение вида спектра: изменяется соотношение интенсивностей полос протонированной и депротонированной форм. Если при комнатной температуре в спектрах флуоресценции раствора **I** преобладала флуоресценция депротонированной формы (длина волны максимума полосы $\lambda_{\text{max}} = 355$ нм), то в замороженном состоянии большей интенсивностью флуоресценции обладает протонированная форма ($\lambda_{\text{max}} = 275$ нм) при значениях рН исходного раствора от 1 до 3. В более щелочных замороженных растворах соединения **I** интенсивность флуоресценции обеих форм практически одинакова. Абсолютные значения интенсивности флуоресценции замороженных растворов **I** гораздо ниже, чем при комнатной температуре.

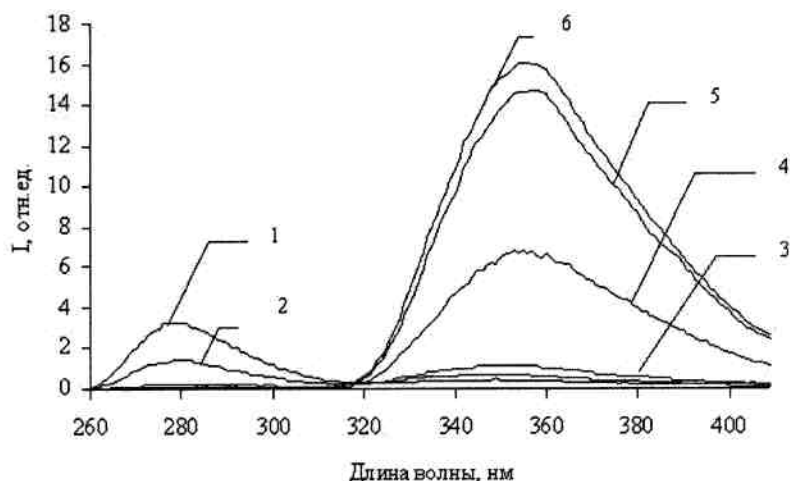


Рис. 1. Спектры флуоресценции $1 \cdot 10^{-4}$ М водных растворов **I** при $\lambda_{\text{возб.}} = 210$ нм и значениях рН: 1 – 1.2; 2 – 2.8; 3 – 4.3; 4 – 6.2; 5 – 7.5; 6 – 9.0. Средняя чувствительность ФЭУ, комнатная температура, полная коррекция

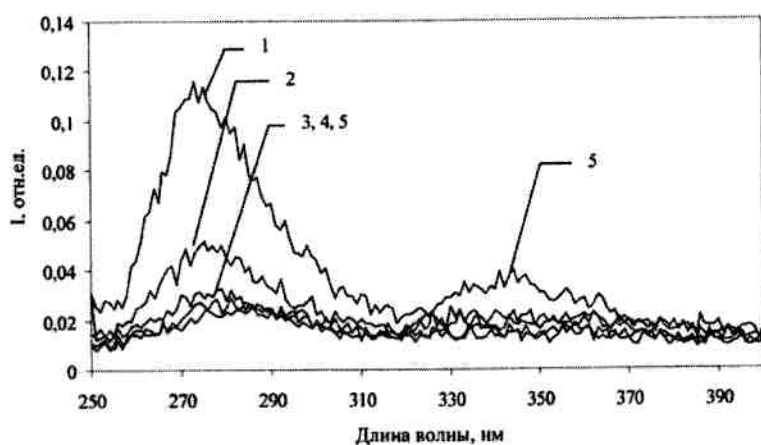


Рис. 2. Спектры флуоресценции растворов **I** при 77 К и значениях рН: 1- 1; 2 – 2; 3 – 4; 4 - 6; 5 – 9. $\lambda_{\text{возб.}} = 210$ нм, чувствительность ФЭУ средняя, коррекция на опорный канал

Для реагента **II** наблюдается несколько иная картина. В спектрах флуоресценции **II** при комнатной температуре и при температуре кипения жидкого азота (длина волны линии возбуждения $\lambda_{\text{возб.}} = 215$ нм) преобладает флуоресценция протонированной формы (рис. 3 и 4). При длине волны возбуждения, равной 254 нм (оптимальная длина волны возбуждения депротонированной формы **II**) наблюдается интенсивная флуоресценция при комнатной температуре ($\lambda_{\text{max}} = 360$ нм, рис. 5), но при 77 К интенсивность флуоресценции этой формы резко падает (рис. 6).

Сопоставление спектров флуоресценции замороженных растворов **I** и **II** (рис. 2, 4, 6) свидетельствует о том, что флуоресценция депротонированных форм исследуемых реагентов при температуре кипения жидкого азота практически не наблюдается.

По литературным данным [16, 17] основность ароматических аминов при возбуждении в синглетное состояние уменьшается, в результате чего при фотовозбуждении наблюдается диссоциация ариламмониевых ионов с образованием возбужденных молекул амина:



На примере 2-нафтиламина и 3-аминопирена [17] установлено, что в основном состоянии при концентрации кислоты более 1-2 моль/дм³ в водном или спиртовом растворе амины находятся в форме катионов. При возбуждении происходит фотоперенос протона к молекулам растворителя и наблюдается флуоресценция амина. При увеличении концентрации кислоты квантовый выход флуоресценции амина уменьшается, а катиона - возрастает.

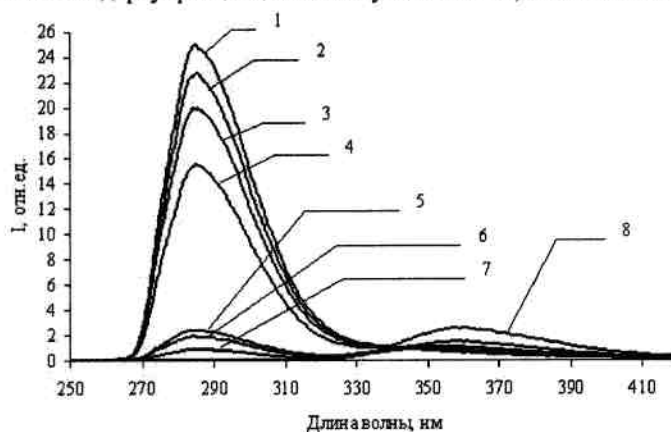


Рис. 3. Спектры флуоресценции растворов II при комнатной температуре и значениях pH: 1 – 1.2; 2 – 1.8; 3 – 2.0; 4 – 2.5; 5 – 4.0; 6 – 5.8; 7 – 7.3; 8 – 10.7. Средняя чувствительность ФЭУ, полная коррекция, $\lambda_{\text{возб.}} = 215 \text{ нм}$

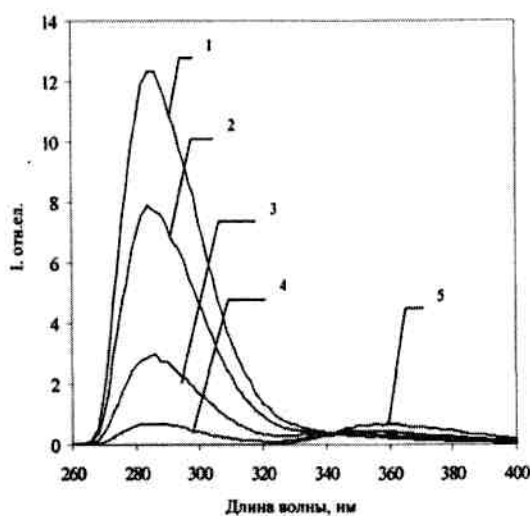


Рис. 4. Спектры флуоресценции растворов II, при 77 К и значениях pH: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3, 4 – 6; 5 – 10. $\lambda_{\text{возб.}} = 215 \text{ нм}$, чувствительность ФЭУ средняя, коррекция на опорный канал

Таким образом, при малых концентрациях кислоты происходит быстрый процесс диссоциации возбужденных катионов, наблюдается флуоресценция только продуктов фотопереноса протона на растворитель – аминов. При увеличении концентрации кислоты (до 1-2 моль/дм³) наблюдается тушение флуоресценции аминов, обусловленное в основном процессом индуцированной дезактивации, а увеличение флуоресценции катионов сравнительно невелико. При значительном увеличении кислотности среды (более 2 моль/дм³) замедляется диссоциация возбужденных катионов и наблюдается резкое падение флуоресценции аминов.

Спектр флуоресценции солянокислого анилина в бутаноле при комнатной температуре подобен спектру флуоресценции молекулярного анилина [16]. Подобная картина наблюдается и в водном растворе. Однако при замораживании таких растворов авторы обнаружили перераспределение интенсивности флуоресценции молекулярной и ионной формы в пользу последней. Это явление объясняется тем, что при переходе растворителя в жесткое замороженное состояние, затрудняется переход протона от катиона к аниону имеющейся в системе слабой кислоты или к растворителю.

Сравнение спектров флуоресценции I и II со спектрами ароматических аминов показывает, что в водных растворах I наиболее близок по свойствам к простым структурным аналогам. При переходе от комнатной температуры к температуре кипения жидкого азота для соединения I происходит переход от преобладания депротонированной формы к протонированной. В спектрах II протонированная форма преобладает как при комнатной температуре, так и при температуре кипения жидкого азота. Присутствие электронодонорных заместителей в ароматическом кольце соединения II обеспечивает более высокую основность аминогруппы ($pK_a^I = 6,41$ [15], $pK_a^{II} = 7,14$ [18]), что, в свою очередь, определяет более высокую устойчивость протонированной формы II в водных растворах.

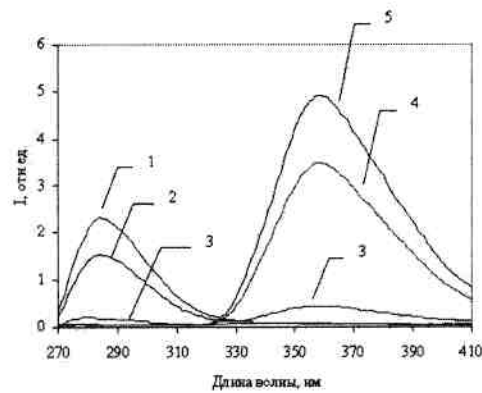


Рис. 5. Спектры флуоресценции $1 \cdot 10^{-4}$ М водных растворов II при $\lambda_{\text{возб}} = 254$ нм и значениях pH: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 6; 4 – 8; 5 – 9. Средняя чувствительность ФЭУ, комнатная температура, полная коррекция

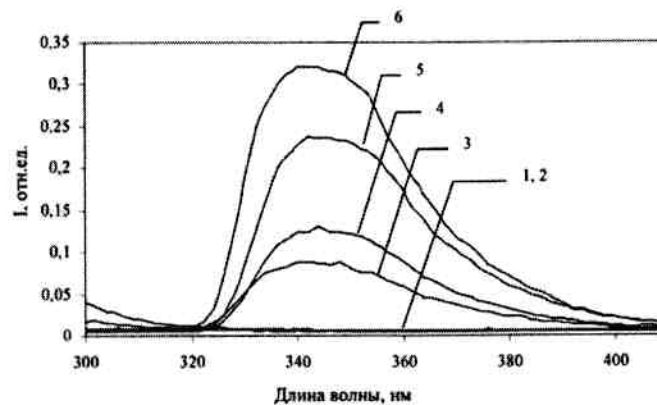


Рис. 6. Спектры флуоресценции растворов II при 77 К и значениях pH: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 6; 5 – 8, 6 – 10. $\lambda_{\text{возб}} = 264$ нм, чувствительность ФЭУ средняя, коррекция на опорный канал

Дополнительную информацию об оптических свойствах реагентов можно получить из исследования флуоресценции кристаллов.

Известно [9], что вид спектров молекулярных кристаллов зависит от силового поля, создаваемого кристаллической решеткой. Регулярность решетки благоприятствует разрешению тонкой структуры спектра. Деформация решетки и уменьшение размеров кристалликов (сопровождающееся увеличением числа молекул на поверхности кристалла по отношению к числу молекул, находящихся в его объеме) приводит к уширению электронно-колебательных полос спектра. Другой причиной размытия структуры спектров кристаллов при низких температурах является эффект фотодимеризации – образования эксимера (димера, образованного электронно-возбужденной и невозбужденной молекулами и существующего только в возбужденном состоянии). В этом случае вместо структурного спектра флуоресценции кристалла наблюдается бесструктурная полоса испускания эксимера, значительно смещенная в область больших длин волн. Полосы испускания эксимеров наблюдаются и для растворов тех же соединений при концентрации больше 10^{-3} моль/дм³. Спектры

флуоресценции кристаллов смещены в сторону больших длин волн относительно спектров паров и растворов, имеют несколько иную природу и обусловлены переходами между электронными состояниями кристалла как целого, отличающимися от переходов в свободной молекуле.

В таблице приведены основные характеристики спектров флуоресценции I и II в растворах и кристаллическом состоянии.

В спектре флуоресценции кристаллического образца I при $\lambda_{\text{возб}} = 210$ нм полоса, соответствующая протонированной форме, не наблюдается ни при комнатной температуре, ни при температуре кипения жидкого азота (рис. 7), а полоса флуоресценции депротонированной формы достаточно интенсивна в обоих случаях, однако ее интенсивность при замораживании уменьшается. При комнатной температуре интенсивность флуоресценции кристаллов II незначительна, а наибольшей интенсивностью обладает полоса флуоресценции протонированной формы при температуре кипения жидкого азота, флуоресценция полосы депротонированной формы замороженных кристаллов II относительно невелика. Наличие флуоресценции протонированной формы для II, как и в случае замороженных растворов, очевидно, связано с более высокой основностью атома азота.

Таблица

Основные характеристики флуоресценции реагентов I и II

Образцы	Полосы флуоресценции	I , отн. ед., ($\lambda_{\text{возб}} / \lambda_{\text{рег}}$)			
		I		II	
		293 К	77 К	293 К	77 К
Кристаллические	Полоса 1 (протонированная форма)	–	–	0,25 (210/286)	1,7 (210/282)
	Полоса 2 (депротонированная форма)	4,1 (286/342)	0,90 (275/332)	0,12 (286/350)	0,38 (290/331)
Водные растворы	Полоса 1 (протонированная форма)	2,85 (210/280)	0,12 (210/273)	24,5 (215/285)	12,3 (215/286)
	Полоса 2 (депротонированная форма)	27,4 (254/355)	0,29 (274/342)	5,11 (254/360)	0,32 (262/342)

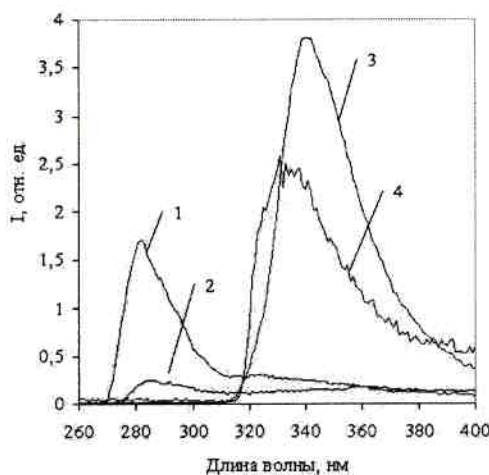


Рис. 7. Спектры флуоресценции кристаллических I и II при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота: 1 – II, 77 К; 2 – II, 293 К; 3 – I, 293 К; 4 – I, 77 К. $\lambda_{\text{возб}} = 210$ нм, чувствительность ФЭУ средняя, коррекция на опорный канал.

При использовании длины волны возбуждения, оптимальной для депротонированной формы (рис. 8 и 9, $\lambda_{\text{возб}} = 280$ –290 нм), установлено, что для I интенсивность флуоресценции этой формы при замораживании кристаллов резко падает, как

и при $\lambda_{\text{возб}} = 210$ нм, а для II – возрастает по сравнению с комнатной температурой, однако ее абсолютное значение невелико.

Во многих случаях исследование спектров флуоресценции замороженных растворов в специально подобранных средах [6-8], а также кристаллических образцов соединений при температуре кипения жидкого азота позволяет выявить тонкую структуру спектров (эффект Шпольского). Однако спектры твердых растворов и кристаллов многоатомных соединений часто имеют размытый малоструктурный вид, основной причиной которого является наличие межмолекулярного взаимодействия. Степень разрешенности и мультиплетная структура спектров является очень индивидуальной для системы «растворенное вещество – растворитель». Для каждого индивидуального соединения растворитель (матрица) подбирается опытным путем. Наблюдается большая чувствительность спектра к растворителю, способу замораживания и концентрации, а в определенных случаях и к примесям, которые могут вызывать тушение флуоресценции. На рис. 2 на спектрах замороженных растворов I проявляются колебательные эффекты, однако величина интенсивности флуоресценции в этом случае очень мала и подобный вид кривых может быть связан с погрешностью измерения аналитического сигнала. На рис. 7 для замороженных кристаллов I (крив. 4) интенсивность флуоресценции достаточно велика, поэтому можно предполагать, что для этого соединения можно добиться разрешения тонкой структуры спектра, но это требует дальнейших исследований. Отсутствие разрешения остальных спектров может быть объяснено существованием межмолекулярных водородных связей, а также взаимодействием функциональных групп I и II с молекулами растворителя.

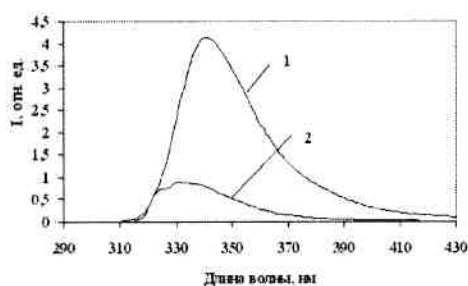


Рис. 8. Спектры флуоресценции кристаллического I при $T = 293$ К (1), $\lambda_{\text{возб}} = 286$ нм и $T = 77$ К (2), $\lambda_{\text{возб}} = 275$ нм. Чувствительность ФЭУ средняя, коррекция на опорный канал

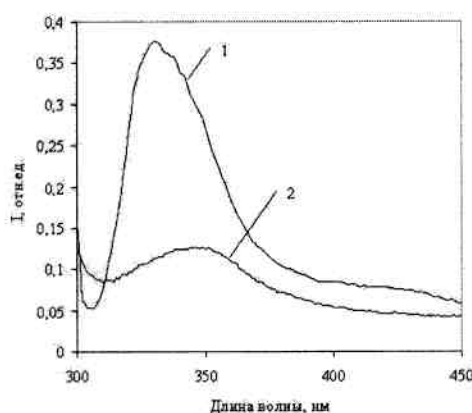


Рис. 9. Спектры флуоресценции кристаллического II при $T = 77$ К (1) и 293 К (2), $\lambda_{\text{возб}} = 290$ и 286 нм, соответственно. Чувствительность ФЭУ средняя, коррекция на опорный канал

Таким образом, в данной работе на основании изучения флуоресцентных свойств двух представителей реагентов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот в водных растворах и в кристаллическом состоянии при комнатной температуре и 77 К установлена взаимосвязь между формой спектров флуоресценции I и II и особенностями фотопереноса протона к молекулам растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области (грант 07-03-96098).

ЛИТЕРАТУРА

1. Печищева Н.В. Люминесцентные свойства некоторых N-арил-3-аминопропионовых кислот и их применение для определения меди(II) в питьевой и сточной воде / Н.В. Печищева, Е.В. Осинцева, Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук, Л.И. Леонтьев, К.Ю. Шуняев, А.А. Вшивков. // Доклады Академии наук. 2006. Т. 408, № 2. С. 199-203.
2. Kalantar A.H. Studies in vibronic spectroscopy: the detailed polarization of absorption, fluorescence, and phosphorescence in four benzene derivatives / A.H. Kalantar, A.C. Albrecht // Berichte der Bunsengesellschaft, 1964. V.68, № 4. P. 376 – 382.
3. Shiobara S. Excited-state proton transfer to solvent of protonated aniline derivatives in aqueous solution: a remarkable effect of ortho alkyl group on the proton-dissociation rate / S.Shiobara, R. Kamiyama et al. // J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2002 V. 154. P. 53-60.
4. Briges J.W. The Fluorescence of indoles and aniline derivatives / J.W. Briges, R.T. Williams // Biochem. J. 1968. V.107. P. 225-237.
5. Takara M. General and specific solvents effects in optical spectra of ortho-aminobenzoic acid / M. Takara, A.S. Ito // J. of Fluorescence. 2005. V. 15, № 2. P. 171-177.
6. Карякин А.В. π-Электроны гетероатомов в водородной связи и люминесценции. М.: Наука. 1985. 136 с.
7. Карякин А.В. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод / А.В.Карякин, И.Ф. Грибовская. М.: Химия. 1987. 304 с.
8. Головина А.П. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ / А.П.Головина, Л.В.Левшин. М.: Химия. 1978. 248 с
9. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. Москва. Химия, 1971. 216 с.
10. Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексоны металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И.Попов. М.: Химия. 1988. 544 с.
11. Tsien R. Monitoring cell calcium // Calcium as a cellular regulator. Ed. E. Carafoli, C. Klee. New York: Oxford University Press, 1999. P. 28-54.
12. Prodi L. Luminescent chemosensors for transition metal ions / L.Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccaroni // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 205, №1. P. 59-83
13. Valeur B. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition / B. Valeur, I. Leray // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 205, №1. P. 3-40.
14. Скорик Ю.А. О селективности анилиндипропионовых кислот к ионам меди(II). Синтез и кристаллическая структура [CuAdp(H₂O)₂]⁺·1/3CH₃OH·1/6C₂H₅OH (Adp=анилин-N,N-ди-пропионат) / Ю.А. Скорик, Н.В. Подберезская, Г.В. Романенко, Е.В. Осинцева, Л.К. Неудачина, А.А. Вшивков // Ж. неорганической химии. 2003. Т. 48, №2. С. 250-256.
15. Скорик Ю.А. N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидин: синтез, протолитические равновесия, комплексообразование с ионами меди (II) / Ю.А. Скорик, Л.К. Неудачина, А.А. Вшивков, Ю.Г. Ятлук, Н.В. Герт // Ж. физ. химии. 1999. Т. 73, № 12. С. 2284-2286.
16. Михеев В.А. Структура комплексов и переход протона в основном и возбужденном состояниях в системах анилин-кислота / В.А. Михеев, В.М. Шрайбер // Ж. приклад. Спектроскопии. 1984. Т. 40, № 3. С. 435-441.
17. Демяшкевич А.Б. Деградация энергии электронного возбуждения при фотопротолитических реакциях ароматических аминов / А.Б. Демяшкевич, Н.К. Зайцев, М.Г. Кузьмин //Ж. приклад. спектроскопии. 1978 .Т. 29, № 2. С. 318-324.
18. Скорик Ю.А. Корреляционный анализ кислотно-основных и комплексообразующих свойств N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов / Ю.А. Скорик, Л.К. Неудачина, А.А. Вшивков //Ж. общ. химии. 1999. Т. 69, № 2. С. 296-301.

TEMPERATURE EFFECT ON LUMINESCENT PROPERTIES OF N-ARYL-3-AMINOPROPIONIC ACIDS

L.K. Neudachina, N.V. Pechischeva, E.V. Osintseva, K.Y. Shunyaev, Y.G. Yatluk

The results of investigation of temperature influence on fluorescence of two N-aryl-3-aminopropionic acids - N,N-di(2-carboxyethyl)aniline and N,N-di(2-carboxyethyl)-3,4-xylylidine – in the water solution and in the crystalline state are presented. It has been established, that the difference of fluorescence spectra of solution and crystal, obtained at room temperature and at 77 K, is determined by basicity of the aminogroup and features of the proton transfer to solvent molecules.

Keywords: N-aryl-3-aminopropionic acids, luminescence at liquid nitrogen temperature, quenching of luminescence, proton transfer.