

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНОГО РОДАМИНА Б ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Н. В. Лабода

Белорусский государственный университет, г. Минск;

nikolaj.laboda@gmail.com;

науч. рук. – Н. В. Белько, канд. физ.-мат. наук;

Л. С. Ляшенко, канд. физ.-мат. наук, доц.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства красителя FD1, ацил-гидразона родамина Б, в присутствии ионов Fe^{3+} , Al^{3+} и кислой среде в водно-ацетонитрильном, водно-ацетонном и водно-этанольном растворах. Отклик FD1 на ионы Fe^{3+} , Al^{3+} и H^+ качественно аналогичен. В присутствии перечисленных ионов в спектрах поглощения и флуоресценции растворов красителя появляются полосы при 560 нм и 588 нм соответственно. Оптическая плотность при 560 нм с течением времени снижается во всех растворах, кроме водно-ацетонных. Появление полос поглощения и флуоресценции красителя FD1 в видимой области связано с протонированием в результате понижения pH. Снижение оптической плотности красителя со временем объясняется его гидролизом в кислой среде с образованием гидразида родамина Б и ацетона. Избыток ацетона ингибирует эту реакцию, поэтому в водно-ацетонных растворах краситель проявляет стабильность. Краситель FD1 может рассматриваться в качестве сенсора ионов металлов и использоваться, в частности, для детектирования коррозии.

Ключевые слова: родамин Б, флуоресцентный сенсор, ионы железа (III).

ВВЕДЕНИЕ

Флуоресцентные сенсоры используются для детектирования многих веществ [1–4]. Они способны обеспечить большую избирательность и чувствительность обнаружения, просты в применении.

Ионы металлов способны оказывать большее влияние на окружающую среду и организм человека [5,6]. Также большую практическую значимость обнаружение ионов металлов имеет в диагностике ранних стадий коррозии металлов [7,8]. Производные родаминов могут использоваться для детектирования многих ионов металлов [9–11]. В частности, гидразид родамина Б является спироциклическим соединением и часто используется для разработки сенсоров ионов металлов [9, 12].

В данной работе исследуются спектрально-люминесцентные свойства красителя FD1, спироциклического производного родамина Б, в присутствии ионов Fe^{3+} , Al^{3+} и кислой среде в различных растворителях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Краситель FD1 является ацил-гидразоном родамина Б. Его растворы концентрации 25 мкмоль/л приготавливали в смеси вода-ацетонитрил, вода-ацетон и вода-этанол в соотношении жидкостей 1:1. В них добавляли ионы Fe^{3+} в виде водного раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ионы Al^{3+} – водного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и ионы H^+ – водного раствора HCl . Концентрацию ионов в растворах FD1 варьировали от 0,25 до 250 мкмоль/л.

Спектры поглощения растворов регистрировали в сантиметровых кварцевых кюветах при помощи спектрофотометра SOLAR PV1251 спустя одинаковый промежуток времени после приготовления. Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции регистрировали с помощью спектрофлуориметра SPEX Fluorolog.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И ВОДОРОДА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЯ

Без добавления ионов Fe^{3+} в видимой области спектров поглощения водно-ацетонитрильного, водно-ацетонного и водно-этанольного растворов FD1 отсутствуют полосы поглощения, поглощение имеется лишь в ультрафиолетовой области.

При добавлении ионов железа растворы приобретают видимую глазом малиновую окраску. В спектрах поглощения появляется полоса при 560 нм. С увеличением концентрации ионов ее интенсивность возрастает во всех использованных растворителях. При определенной концентрации ионов металла оптическая плотность при 560 нм достигает насыщения.

В спектре флуоресценции растворов FD1 после добавления ионов железа появляется полоса при 588 нм. Она зеркально симметрична возникшей полосе поглощения. Спектр возбуждения с регистрацией на 620 нм хорошо совпадает с полосой поглощения, что говорит о присутствии в растворе только одного типа центров, которым и соответствует данная полоса поглощения.

Форма спектров поглощения FD1 в присутствии Fe^{3+} практически не зависит от выбора растворителя. Сдвиг спектров незначителен, порядка 1 нм. Следовательно, на сольватацию молекул красителя большее влияние оказывает именно вода.

С течением времени после приготовления оптическая плотность при 560 нм убывает для водно-этанольных и водно-ацетонитрильных растворов. Стабильность краситель проявляет только в водно-ацетонном растворе.

Ионы Fe^{3+} могут быть достоверно обнаружены по изменению спектра поглощения FD1 при концентрации ионов 3 мкмоль/л и спектра флуоресценции – 0,3 мкмоль/л. Дальнейшее понижение концентрации

ионов железа нецелесообразно, поскольку при этом отклик красителя на примеси становится сравнимым с откликом на добавленные ионы железа.

Отклик красителя на ионы Al^{3+} и H^+ качественно аналогичен отклику на ионы Fe^{3+} . В их присутствии в спектрах поглощения и флуоресценции водно-ацетонитрильных, водно-ацетонных и водно-этанольных растворов FD1 также появляются полосы при 560 и 588 нм соответственно.

Известно о ионах металлов, которые не влияют на спектр FD1, а именно ионы Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

МЕХАНИЗМ ОКРАШИВАНИЯ КРАСИТЕЛЯ

Появление полос поглощения и флуоресценции красителя FD1 в видимой области связано с появлением более протяженной системы сопряженных двойных связей. При протонировании происходит раскрытие спиролактамового цикла и перераспределение двойных связей, атом азота при ксантеновом остатке приобретает положительный заряд. Такое перераспределение электронной плотности способствует делокализации электронов по всему хромофору, вследствие чего возникает поглощение и флуоресценция в видимой области. Ионы железа или алюминия понижают pH водных растворов посредством гидролиза. Ионы Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} слабо меняют pH раствора, поэтому их добавление не приводит к изменению в спектре красителя.

Снижение оптической плотности красителя со временем можно объяснить гидролизом в кислой среде связи $C=N$ в молекуле красителя, в результате которого образуется гидразид родамина Б и ацетон. Избыток ацетона ингибирует эту реакцию, поэтому в водно-ацетонных растворах краситель проявляет стабильность.

Чистый гидразид родамина Б не обладает поглощением и флуоресценцией в видимой области, как и FD1. При добавлении ионов H^+ в растворы гидразида родамина Б наблюдается полоса поглощения при 562 нм, но на порядок слабее полосы в спектрах растворов FD1 с такой же концентрацией красителя и ионов H^+ . Добавление ацетона в раствор гидразида родамина Б, содержащего избыток ионов H^+ , приводит к постепенному возрастанию оптической плотности при 562 нм, что вызвано образованием FD1 из гидразида родамина Б и ацетона в кислой среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спектрах поглощения и флуоресценции красителя FD1, являющегося производным родамина Б, в водно-ацетонитрильных,

водно-ацетонных и водно-этанольных растворах при добавлении ионов Fe^{3+} появляются полосы при 560 нм и 588 нм соответственно. Предел детектирования ионов Fe^{3+} составляет 3 мкмоль/л по спектрам поглощения и 0,3 мкмоль/л по спектрам флуоресценции.

Также к подобному изменению спектральных свойств красителя приводят добавление ионов Al^{3+} и H^+ .

Возникновение полос поглощения и флуоресценции в видимой области является следствием протонирования молекул красителя. Присутствие ионов Fe^{3+} или Al^{3+} в растворах FD1 способствует понижению рН и, как следствие, протонированию.

Краситель FD1 может рассматриваться в качестве сенсора ионов металлов и использоваться, в частности, для детектирования коррозии.

Библиографические ссылки

1. Heyne, B. Mechanistic studies of fluorescent sensors for the detection of reactive oxygen species / B. Heyne, S. Ahmed, J. C. Scaiano // *Org. Biomol. Chem.* – 2008. – V. 6, No 2. – P. 354–358.
2. A near-infrared fluorescent sensor for selective detection of cysteine and its application in live cell imaging / Y.-S. Guan [et al.] // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4, No 16. – P. 8360–8364.
3. A new terthiophene derivative as a fluorescent sensor for protein detection / J. Hu [et al.] // *Journal of Luminescence.* – 2016. – V. 173. – P. 57–65.
4. Carter, K. P. Fluorescent Sensors for Measuring Metal Ions in Living Systems / K. P. Carter, A. M. Young, A. E. Palmer // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114, No 8. – P. 4564–4601.
5. Fluorescent Sensors for the Detection of Heavy Metal Ions in Aqueous Media / N. D. Acha, C. Elosua, J. M. Corres, F. J. Arregui // *Sensors.* – 2019. – V. 19, No 3.
6. Luminescence investigation of Fe (III)–rhodamine B complexes obtained by solvent extraction / R. Czoik [et al.] // *J. lumin.* – 2013. – Vol. 139. – P. 35–39.
7. Augustyniak, A. Early detection of steel corrosion via “turn-on” fluorescence in smart epoxy coatings / A. Augustyniak, J. Tsavalas, W. Ming // *ACS appl. mater.interfaces.* – 2009. – Vol. 1, №. 11. – P. 2618–2623.
8. Intelligent anti-corrosion and corrosion detection coatings based on layered supramolecules intercalated by fluorescent off-on probes / J. Lv [et al.] // *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* – 2021. – Vol. 118. – P. 309–324.
9. A novel rhodamine B-based “off-on” fluorescent sensor for selective recognition of copper (II) ions / Y. Jiao [et al.] // *Talanta.* – 2018. – V. 184. – P. 143–148.
10. Rhodamine-based fluorescent sensor for mercury in buffer solution and living cells / H.-H. Wang [et al.] // *Dyes and Pigments.* – 2011. – V. 91, No 3. – P. 350–355.
11. Rhodamine-aminopyridine based fluorescent sensors for Fe^{3+} in water: Synthesis, quantum chemical interpretation and living cell application / F. Yan [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2015. – V. 215. – P. 598–606.
12. Kim H. N. et al. A new trend in rhodamine-based chemosensors: application of spiro-lactam ring-opening to sensing ions // *Chemical Society Reviews.* – 2008. – T. 37. – №. 8. – C. 1465-1472.