

*В. АЛТУХОВ, И. АРРО, Г. ЗАВТ*

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИЦИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Измерены спектры поглощения тонкой ( $\sim 1$  мм) поликристаллической пластинки глицина и спектры поглощения водных растворов глицина и глицинатов меди, свинца, кобальта и хрома. Получены также спектры возбуждения и свечения поликристаллических порошков указанных соединений. Высказаны некоторые соображения о природе наблюдаемого свечения.

### Введение

В настоящее время электронная структура аминокислот и их комплексов с металлами изучена очень слабо. Для координационных соединений переходных металлов с аминокислотами имеются определенные сведения о распределении электронной плотности в основном состоянии, полученные из ЭПР спектров в кристаллическом состоянии (см., напр., [1-3]). Для ряда систем, содержащих комплексы металлов, изучено электронное поглощение в области возбуждения иона металла [3-6]. Имеется также ряд данных о синглетных возбужденных состояниях глицина [7-9], извлеченных из спектров поглощения в УФ области и теоретических расчетов. Однако какие-либо сведения о люминесценции аминокислот, исключая ароматические, отсутствуют; более того, обычно утверждается (см., напр., [10]), что из всех аминокислот люминесцируют только те, которые содержат ароматические группы.

В данном исследовании впервые обнаружена люминесценция глицина и его комплексов с переходными металлами и высказаны соображения о природе этого свечения, а также изучены спектры возбуждения люминесценции и спектры поглощения водных растворов этих соединений.

### Методика и объекты исследования

Для исследования были взяты поликристаллы глицина (марки «х. ч.») и специально синтезированные поликристаллы глицинатов меди —  $\text{Cu}(\text{gly})_2$ , кобальта —  $\text{Co}(\text{gly})_3$ , свинца —  $\text{Pb}(\text{gly})_2$  и хрома —  $\text{Cr}(\text{gly})_3$ .

Глицинат меди был синтезирован по методике [11] при кипячении 0,5 моля свежеприготовленной гидроокиси меди с 0,27 моля водного раствора глицина. Гидроокись меди была приготовлена из сульфата меди и гидроокиси бария в стехиометрических соотношениях. Полученные поликристаллы глицината меди были трижды перекристаллизованы



из смеси воды с этиловым спиртом, промыты водой, этиловым спиртом и высушены в вакууме при температуре 110—130°С до постоянного веса.

Глицинат кобальта (III) был получен при длительном кипячении свежеприготовленной гидроокиси кобальта (III) с водным раствором глицина [12]. Непрореагировавшая гидроокись кобальта была удалена из реакционной смеси центрифугированием. Из полученного раствора глицинат кобальта кристаллизовался в вакуумэксикаторе над серной кислотой. Выпавшие поликристаллы многократно промывались холодной водой, затем этиловым спиртом и высушивались в вакууме при температуре 130—150°С до постоянного веса. Была получена фиолетовая модификация.

Глицинат свинца (II) был приготовлен кипячением двухвалентной окиси свинца с водным раствором глицина до исчезновения желтого осадка первой. Полученный раствор концентрировался до выпадения первых кристаллов и охлаждался. Образовавшиеся поликристаллы были очищены трехкратной перекристаллизацией, промыты холодной водой и высушены в вакууме при температуре 130°С до постоянного веса.

Для получения глицината хрома (III) водный раствор глицина кипятился с трехвалентным сульфатом хрома. К горячему раствору было добавлено стехиометрическое количество сухой гидроокиси калия. Раствор выпаривался до начала кристаллизации и оставался в эксикаторе над серной кислотой [13]. Полученный осадок промывали водой для очищения от ионов сульфата и глицина. Осадок состоял из двух модификаций глицината хрома (III) — красной и лиловой. Красный и лиловый комплексы разделяли методом флотации этиловым спиртом. Был получен чистый красный глицинат хрома.

В основном исследовались спектры свечения и спектры возбуждения в поликристаллическом состоянии и спектры поглощения водных растворов этих соединений.

При измерении спектров возбуждения и люминесценции поликристаллические порошки впрессовывались в подложку. В качестве источника возбуждающего света использовалась дейтериевая (водородная ДВС-25) или ксеноновая лампа ДКСШ-1000. Возбуждение выделялось монохроматорами МДР-3, ДМР-4 или СФ-4.

Излучение регистрировалось с помощью ФЭУ-19, ФЭУ-38 или ФЭУ-39. Свечение выделялось соответствующим монохроматором или с помощью набора стандартных стеклянных светофильтров. В некоторых случаях спектры излучения измерялись на установке, состоящей из УМ-2 или ЗМР-3. Используемые фильтры и энергия возбуждающего света указаны особо в каждом конкретном случае. Отдельно отмечены также случаи, когда измерения проводились в вакуумном криостате при температуре 100 К. Во все спектры возбуждения и свечения внесены необходимые поправки на распределение спектральной интенсивности ламп, спектральную чувствительность ФЭУ и дисперсию монохроматоров.

Спектры поглощения измерялись для водных растворов исследуемых соединений на регистрирующем спектрометре «SPECORD UV VIS» при комнатной температуре.

Спектры ЭПР измерены на радиоспектрометре РЭ-1301 (3-сантиметрового диапазона). Для облучения образцов глицина использовалось рентгеновское излучение (50 кэв, 20 ма, W-анод).



### Экспериментальные результаты

Глицин. Свечение исследуемых образцов глицина наблюдается в широкой области энергий ( $2,2 \div 3,5$  эв) и, по-видимому, неэлементарно. В частности, при температуре жидкого азота в спектре люминесценции глицина (рис. 1, а; кривая 1) можно выделить две полосы свечения с максимумами 3,1 и 2,5 эв, между которыми наблюдается

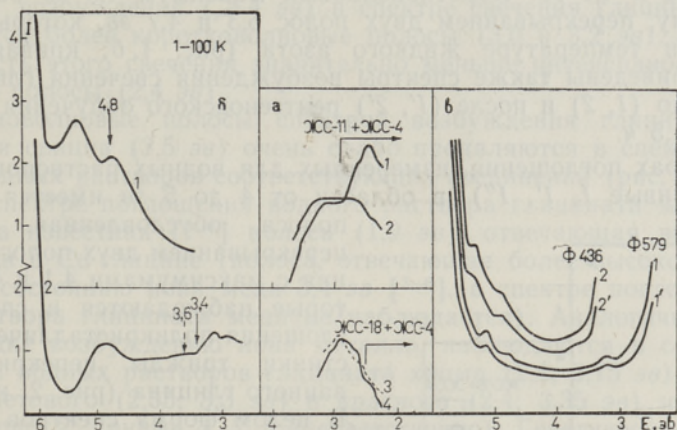


Рис. 1. Спектры люминесценции (а) и возбуждения (б, в) глицина.

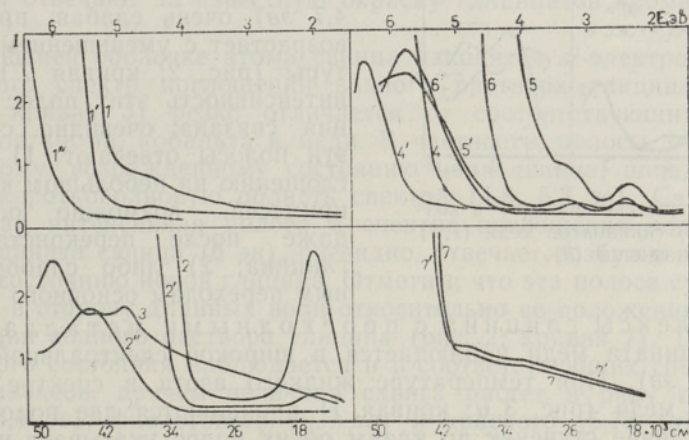


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов глицина (1), глицинов меди (2), свинца (3), хрома (4), кобальта (5) и (6) (соответственно фиолетовый и красный изомеры), и тонкой поликристаллической пластинки глицина (7 — 300, 7' — 100 К).

1, 2 — насыщенные растворы; 1', 2', 3, 4, 5, 6 — разбавленные (~1 : 10); 1'', 2'', 4', 5', 6' — разбавленные (~1 : 100).

маленькая ступенька 2,7 эв. При комнатной температуре спектр свечения глицина (рис. 1, а; кривые 2, 3, 4) имеет одну, но очень широкую полосу. Возможно, что ее максимум ( $3,0 \div 2,6$  эв) обусловлен перекрыванием более элементарных полос свечения (3,1 и 2,5 эв). По обе стороны от максимума в спектре свечения имеются слабовыраженные

ступеньки, что также подтверждает неэлементарность наблюдаемого свечения. Сравнение спектров 1 и 2 на рис. 1, а указывает на то, что интенсивность свечения полосы 3,1 эв, в отличие от полосы 2,5 эв, слабо зависит от температуры.

Люминесценция глицина возбуждается в широкой спектральной области ( $\geq 3,0$  эв). При комнатной температуре в спектре возбуждения (рис. 1, б; кривая 2) имеется несколько слабых полос возбуждения: 2,9; 3,1; 3,6 и 4,1 эв. Коротковолновый максимум 4,9 эв обусловлен, по-видимому, перекрыванием двух полос 5,3 и 4,7 эв, которые наблюдаются при температуре жидкого азота (рис. 1, б; кривая 1). На рис. 1, в приведены также спектры возбуждения свечения глицина, измеренные до (1, 2) и после (1', 2') рентгеновского облучения образцов в течение 1,5 ч.

В спектрах поглощения, измеренных для водных растворов глицина (рис. 2; кривые 1, 1', 1''), в области от 4 до 5 эв имеется широкая

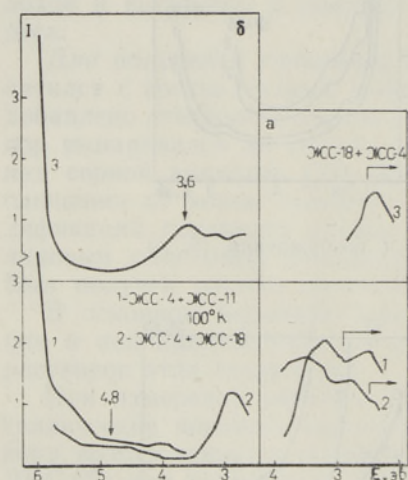


Рис. 3. Спектры свечения (а) и возбуждения (б) глицинатов меди (1, 2) и свинца (3).

полоса, обусловленная, очевидно, перекрыванием двух полос поглощения с максимумами 4,1 и 4,7 эв, которые наблюдаются в спектре поглощения поликристаллической пластинки трижды перекристаллизованного глицина (рис. 2; кривая 7). В целом форма спектров поглощения до некоторой степени повторяет форму спектров возбуждения люминесценции. Отметим, что интенсивность полос поглощения (4,1 и 4,7 эв) очень слабая, причем она возрастает с уменьшением температуры (рис. 2; кривая 7'). Слабая интенсивность этих полос поглощения связана, очевидно, с тем, что эти полосы отвечают: 1) либо поглощению на небольшом количестве примесей, возможно оставшихся даже после перекристаллизации глицина; 2) либо слаборазрешенным переходом основного вещества.

Комплексы глицина с переходными металлами. Свечение глицината меди наблюдается в широкой спектральной области (3,5 ÷ 2,2 эв). При температуре жидкого азота в спектре свечения глицината меди (рис. 3, а; кривая 1) проявляются две полосы: 3,2 и 2,5 эв. Наличие ступенек по краям обеих полос указывает на то, что эти полосы неэлементарны. Это подтверждается тем, что интенсивности отдельных ступенек и максимумов в спектре свечения сильно отличаются при комнатной температуре (рис. 3, а; кривая 2). Очевидно, здесь мы имеем целую группу полос (2,5; 2,7; 3,0 и 3,2 эв). Сравнение спектров свечения (рис. 3, а; кривые 1, 2) со спектрами возбуждения (рис. 3, б; кривые 1, 2) показывает, что длинноволновые полосы свечения (2,5 и 2,7 эв) преимущественно возбуждаются в полосе 2,9 эв, в то время как коротковолновые полосы свечения (3,0 и 3,2 эв) в большей степени связаны с коротковолновой частью спектра возбуждения (3,9; 4,4 и 5,4 эв).

Отметим, что спектры возбуждения свечения глицинатов хрома и кобальта (красный и фиолетовый изомеры), которые здесь не приводятся,



практически совпадают со спектром возбуждения глицината меди (рис. 3, б; кривая 2), но имеют меньшую интенсивность. Причем интенсивность возбуждения длинноволнового свечения (2,5 эв) спадает в ряду глицинатов: меди, фиолетового и красного изомеров кобальта, хрома.

Спектр свечения глицината свинца (рис. 3, а; кривая 3) получен при возбуждении в полосе 3,6 эв (рис. 3, б; кривая 3). Спектр свечения имеет одну полосу с максимумом 2,4 эв. По-видимому, при больших энергиях возбуждения ( $\geq 4$  эв) в спектре свечения глицината свинца появляются более коротковолновые полосы (3,0 и 3,2 эв), однако, интенсивность этого свечения значительно меньше интенсивности длинноволновой полосы (2,4 эв).

Длинноволновые полосы спектров возбуждения глицинатов меди (2,9 эв) и свинца (3,5 эв) очень слабо проявляются в спектрах поглощения водных растворов соответствующих соединений (рис. 2; кривые 2 и 3). В спектре поглощения водного раствора глицината меди хорошо выражена известная [ $^{3-6}$ ] полоса (1,9 эв), отвечающая возбуждению иона меди в Си-глицине (полоса, отвечающая более высокому возбужденному состоянию иона меди 3,4 эв [ $^{3-6}$ ], в спектре поглощения водного раствора глицината меди не наблюдается). Аналогичные полосы, отвечающие возбуждению иона металла, наблюдаются в спектрах поглощения водных растворов глицината хрома (2,4; 3,15 эв) и глицинатов фиолетового (2,35; 3,3 эв) и красного (2,4; 3,35 эв) изомеров кобальта (рис. 2; кривые 4, 5, 6 соответственно). Генетически эти полосы связаны с возбуждением электронов, находящихся на  $d^1$ ,  $d^5$  и  $d^9$ -внешних оболочках атомов хрома (III), кобальта (III) и меди (II). Именно электроны этих  $d$ -оболочек активны в видимой длинноволновой области спектра и отвечают за известную окраску глицинатов хрома, кобальта и меди.

Во внешней оболочке атома свинца находятся  $s^2$ -электроны. Вследствие этого спектр поглощения водного раствора глицината свинца (рис. 2; кривая 3) резко отличается от соответствующих спектров глицинатов хрома, кобальта и меди. В частности, полосы, отвечающие, по-видимому, возбужденному состоянию иона свинца, попадают здесь в более коротковолновую область спектра (4,8; 5,3 эв). Самая коротковолновая интенсивная полоса в спектре поглощения водного раствора глицината свинца (6 эв), очевидно, отвечает возбужденному синглетному состоянию ионов глицина. Отметим, что эта полоса существенно сдвинута в сторону длинных волн относительно ее положения в спектре поглощения водного раствора глицина (рис. 2; кривая 1). Такой сдвиг синглетного состояния наблюдается и в соответствующих спектрах других комплексов, причем величина сдвига растет в ряду глицинатов: хрома (6,4 эв), фиолетового (5,8 эв) и красного (5,75 эв) изомеров кобальта, меди (5,5 эв) (рис. 2; кривые 4', 5', 6', 2'' соответственно).

### Обсуждение результатов

Трудности измерения оптических характеристик глицина связаны с крайне низким выходом его свечения ( $\ll 1\%$ ). Выход свечения исследуемых глицинатов еще меньше. Так, относительный выход свечения (глицин — I) убывает в ряду глицинатов: свинца (0,3), меди (0,03), кобальта (фиолетовый и красный изомеры), хрома. Столь малый выход свечения обычно характерен для триплетной люминесценции. Поэтому, возможно, наблюдаемое нами свечение связано с распадом нижайшего (триплетного) возбужденного состояния глицина.



Переходы в это состояние запрещены по спину, и поэтому они слабо проявляются в поглощении. По-видимому, именно это (наряду с очень малым выходом свечения) является причиной того, что, в отличие от синглетного возбужденного состояния глицина [7-9], его наиболее низкое (триpletное) возбужденное состояние осталось неисследованным. Вместе с тем сведения о tripletных состояниях различных органических соединений имеют большую ценность. Эти вопросы в настоящее время привлекают внимание многих исследователей. В частности, наличие низкого (триpletного) возбужденного состояния недавно было доказано для карбоксильной группы и для целого ряда соединений, в состав которых она входит [14].

Отметим, что максимумы полос наблюдаемого нами свечения лежат в интервале от 3,2 (глицинат меди) до 2,4 эв (глицинат свинца). Это как раз та область энергий, которая, как недавно было показано [14], характерна для tripletного свечения соединений, в состав которых входит карбоксильная группа. Таким образом, наблюдаемая люминесценция, по всей видимости, связана с нижайшим возбужденным (триpletным) состоянием исследуемых соединений, которое обусловлено наличием в составе этих соединений карбоксильной группы.

Обсудим теперь с этой точки зрения некоторые особенности наблюдаемых спектров.

1. Поскольку существование tripletного возбужденного состояния ( $\approx 3$  эв) для глицина до сих пор не было доказано, то возникает опасение: не связана ли наблюдаемая люминесценция с наличием в глицине каких-нибудь неконтролируемых примесей или же свободных ион-радикалов. Последнее особенно важно, так как известно, что некоторые из ион-радикалов глицина, возникающие в нем при облучении, имеют уровни (3,4 эв), близкие к интересующей нас области энергий [15].

Для проверки была проведена тройная перекристаллизация глицина. Результаты опытов на новых образцах, полученных в виде больших поликристаллических пластинок, в основном совпадают с предыдущими. Кроме того, были измерены спектры возбуждения свечения глицина (рис. 1, в) до и после рентгеновского облучения (кривые 1, 2 и 1', 2' соответственно). Эти данные показывают, что у образцов, подвергнутых облучению (1,5 ч), выход свечения меньше. В то же время в облученных образцах глицина наблюдалось появление сигнала ЭПР, что указывает на образование свободных ион-радикалов\*. Таким образом, появление ион-радикалов приводит к уменьшению выхода свечения. Это объясняется, очевидно, разрушением центров свечения, которыми, по нашему предположению, являются карбоксильные группы молекул глицина.

2. Выше отмечалось, что свечение глицина и его комплексов наблюдается в широкой спектральной области и содержит по меньшей мере две сильноперекрывающиеся полосы (3,1 и 2,5 эв). Кроме того, во многих спектрах наблюдаются ступеньки, которые могут быть обусловлены, например, внутримолекулярными колебаниями [14]. Вследствие этого спектры свечения имеют довольно сложную структуру, что затрудняет однозначное выделение tripletной люминесценции. Это осложняется еще и тем, что здесь мы имеем дело, возможно, с двумя состояниями разной природы. Одно из них, как отмечалось выше, генетически связано с карбоксильной группой, а другое может быть обусловлено ионом металла или какой-нибудь неконтролируемой примесью. По-

\* В работе [16] показано, что наблюдаемый нами сигнал ЭПР обычно дают  $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ -радикалы.



видимому, с этим связано и довольно сложное поведение спектров возбуждения, в которых также могут проявляться эти состояния. Отметим, что на разную природу этих состояний указывает также разная температурная зависимость интенсивности длинноволновой и коротковолновой полос свечения.

3. Тауметрические измерения подтвердили сделанные нами предположения. Наблюдаемое свечение имеет две хорошо выраженные компоненты, одна из которых характеризуется очень быстрым затуханием, в то время как затухание другой компоненты порядка секунды. Обе компоненты наблюдаются в широком интервале от 3,2 до 2,5 эв, что говорит о сильном перекрывании полос свечения. При возбуждении 4,4 эв доля медленной компоненты возрастает в длинноволновой области спектра свечения. В то же время для свечения 2,8 эв доля медленной компоненты возрастает с увеличением энергии возбуждения. Таким образом, максимум триплетной люминесценции скорее всего лежит в средней или длинноволновой части спектра свечения. По-видимому, именно медленная компонента отвечает за сильное увеличение интенсивности свечения в длинноволновой части спектра, которое наблюдается с уменьшением температуры.

### Заключение

Итак, в данной работе впервые обнаружена люминесценция глицина и его комплексов с переходными металлами. Обнаруженное свечение состоит по меньшей мере из двух компонент, одна из которых объясняется наличием триплетного состояния, генетически связанного с карбоксильной группой, входящей в состав исследуемых соединений. На это указывают следующие факты, характерные для триплетной люминесценции:

- 1) малый выход свечения ( $\ll 1\%$ );
- 2) большое время затухания ( $\sim \text{сек}$ ) одной из компонент свечения;
- 3) совпадение спектральной области свечения с областью, в которой наблюдается фосфоресценция карбоксильной группы и ряда соединений, в состав которых она входит [14];
- 4) подобие спектральных и температурных характеристик для глицина и его комплексов.

Отметим, что наличие у глицина и его комплексов низкого триплетного возбужденного состояния может играть важную роль при объяснении явлений магнетизма, электропроводности, миграции энергии в этих соединениях. В частности, возможно, что эти состояния отвечают за возникновение фотопроводимости глицина ниже края основного поглощения (при 3,4 эв [9]), т. е. здесь мы имеем дело с триплетным переносом электрона.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Ф. А. Савихину, П. М. Саари, П. А. Каську за выполнение ряда измерений, а также В. С. Осминину за всестороннюю помощь и многочисленные обсуждения работы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Fujimoto M., Tomkiewicz Y., J. Chem. Phys., **56**, 749 (1972).
2. Windsch W., Welter M., Z. Naturforschung, **22a**, 1 (1967).
3. Allen H. C., Mandrioli M. I. jr, Becker J. W., J. Chem. Phys., **56**, 997 (1972).
4. Davies L., Roddy F., Metzler D. E., J. Am. Chem. Soc., **83**, 127 (1961).
5. Jørgensen C. K., Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Oxford, 1963.
6. Bair M. L., Larsen E. M., J. Am. Chem. Soc., **93**, 573 (1971).

7. Ryan J. A., Whitten J. L., J. Am. Chem. Soc., **94**, 2396 (1972).
8. Besch H., Robin M. B., Kuebler N. A., J. Chem. Phys., **49**, 5007 (1968).
9. Fley D. D., Williams W. P., Trans. Faraday Soc., **64**, 1528 (1968).
10. Владимиров Ю. А., Фотохимия и люминесценция белков, М., 1965.
11. Новаковский М. С., Лабораторные работы по химии комплексных соединений, Харьков, 1972, с. 90—91.
12. Ley H., Winkler H., Chem. Ber., **42**, 3894 (1909).
13. Ley H., Ficken K., Chem. Ber., **45**, 377 (1912).
14. Johnson L. W., Maria H. J., McGlynn S. P., J. Chem. Phys., **54**, 3823 (1971).
15. Shields H. W., Marsh W., Hamrick P. J. jr, J. Chem. Phys., **52**, 6437 (1970).
16. Weiner R. F., Koski W. S., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 873 (1963).

Институт термofизики и электрофизики  
Академии наук Эстонской ССР  
Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
17/VII 1974

V. ALTUHOV, I. ARRO, G. ZAVT

### GLÜTSIINI JA MÖNEDE TEMA SIIRDEELEMENT-KOMPLEKSIIDE OPTILISED OMADUSED

Mõõdeti glütsiini ning tema vase-, plii-, koobalti- ja kroomikomplekside optilisi neeldumisspektreid. Mõõtmised teostati vesilahustes, glütsiini puhul kasutati ka polükristallilist plaati paksusega 1 mm.

Uuriti eespool toodud ühendite luminesents- ja ergastusspektreid. Tuvastati esmakordselt glütsiini ja tema siirdeelement-komplekside luminesents ja esitati põhilised seisukohad selle päritolu kohta.

V. ALTUKHOV, I. ARRO, G. ZAVT

### OPTICAL PROPERTIES OF GLYCINE AND ITS TRANSITION METAL COMPLEXES

Optical absorption spectra of thin ( $\sim 0.1$  cm) polycrystals of glycine, water solutions of glycine and Cu, Pb, Co and Cr complexes of glycine have been measured. The emission and excitation spectra have been obtained for polycrystal of glycine and its complexes. It is suggested that this luminescence is connected with the triplet excited states of the carboxyl group.