

УДК 543.4; 546.723

¹Кормош Ж., проф., к.х.н.; ^{1,2}Боркова С., викл.; ¹Супрунович С., к.х.н., доц.;
¹Очко Т., студ.

ХЕМОСЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ Fe(III)

¹Східноєвропейський національний університеті мені Лесі Українки,
 43021, м. Луцьк, пр. Волі, 13, e-mail: kormosh@eenu.edu.ua

²Ківерцівський медичний коледж, 45200, м. Ківерці, вул. Київська, 4

Із точки зору хіміка-аналітика сенсор є інструментом для виявлення та визначення концентрації речовини. Таким чином, як масивні мас-спектрометри, так і мініатюрні рН-метри та фотоколориметри також можна називати сенсорами. Однак у хемосенсоріці, біологічній хімії, фізіології та медицині термін сенсор у даний час асоціюється з молекулою або молекулярним пристроєм. Якщо така молекула дає чіткий відгук (аналітичний сигнал) при взаємодії з цільовим компонентом в аналіті, ми маємо справу з органічним хемосенсором.

Класичний хемосенсор повинен мати рецептор (структурний фрагмент), який селективно взаємодіє з субстратом, сигнальний фрагмент і (не обов'язково) провідник (місток) між цими частинами молекули. За механізмом дії розрізняють три основних типи хемосенсорів: хромогенні, флуорогенні та фотохромні. Хромогенні хемосенсори змінюють свій колір безпосередньо при реакції зі субстратом, флуорогенні утворюють комплекси з розгорянням або гасінням флуоресценції, а молекули фотохромних хемосенсорів стають сенсорними після попереднього опромінення, що викликає необхідні перегрупування й активацію рецептора [1-7].

Серед біологічно важливих елементів іони заліза відіграють вирішальну роль у багатьох біологічних і екологічних процесах.

Дефіцит чи надлишок феруму(III) може викликати серйозні захворювання. Fe³⁺ відіграє вирішальну роль в рості та розвитку живих систем. Ферменти використовують залізо як каталізатор для метаболізму кисню, перенесення електронів та ін. [8].

Таким чином, важливим завданням є пошук нових чутливих та селективних систем для моніторингу Феруму в різноманітних об'єктах.

У даній роботі запропоновано та синтезовано новий хемосенсор (ХС) для визначення Fe(III).

Експериментальна частина

Хемосенсор (ХС) (сульфосаліциліден-гідразид родаміну С) синтезований в наступні етапи.

Синтез родаміну С гідразиду (рис. 1).

1. 4,00 г (8,2 ммоль) Родаміну С розчинили в етанолі, додали великий надлишок гідразин-гідрату, кип'ятили зі зворотним холодильником 6 год. З отриманого червоного розчину відігнули частину розчинника, осад, що випав, відфільтрували, висушили. Одержали 3,04 г (80%) фіолетових кристалів.

2. 4,5 г (9,4 ммоль) родаміну С розчинили у 25 мл бутанолу, добавили 6 мл (104 ммоль) гідразин-гідрату і кип'ятили 1 год на колбонагрівачі із зворотнім

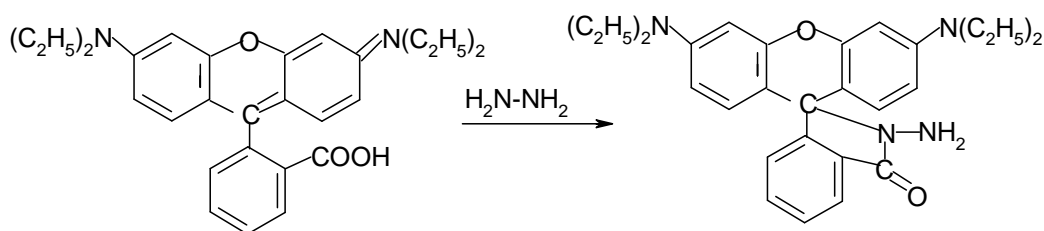


Рис. 1. Схема синтезу родаміну С гідразиду.

холодильником, після випарювали трохи розчинника та поставили у морозильну камеру на дві доби, випав осад, який профільтрували на лійці Шотта і промили холодним етанолом.

Одержали порошок бежевого кольору з масою 2,9 г (64,4%). $T_{пл} = 181-182^{\circ}\text{C}$.

Синтез натрій 3-форміл-4-гідроксибензенсульфонату (рис. 2).

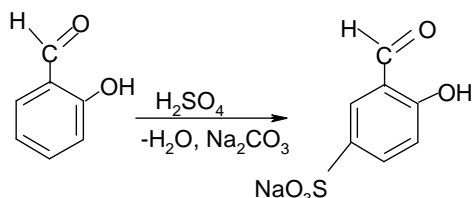


Рис. 2. Схема синтезу натрій 3-форміл-4-гідроксибензенсульфонату.

До 50 мл (0,86 моль) концентрованої сульфатної кислоти при перемішуванні на льодяній бані додали протягом 25 хв. 6 мл (0,057 моль) саліцилового альдегіду. Реакційна суміш при цьому пожовтіла, а під кінець додавання набула темно-оранжевого кольору. Реакційну суміш нагріли до 40°C і перемішували при цій температурі протягом 7 год., і на наступний день ще 5 год. Темно-оранжеву реакційну суміш вилили при перемішуванні на 200 г льоду. Лід розтанув, до утвореного темно-рожевого розчину добавили порціями 50 г кальцинованої соди, в результаті утворилась рожева суспензія. Відфільтрували на лійці Бюхнера світло-бежевий осад, промили три рази етанолом, три рази ацетоном, висушили при температурі $\sim 100^{\circ}\text{C}$.

Одержали 3,98 г (31%) світло-рожевого кристалічного порошку.

Синтез хемосенсору (натрій 3-((3',6'-біс(диетиламіно)-3-оксо-2,3-дигідропіро[ізоіндол-1,9'-ксантен]-2-іл)іміно)метил)-4-гідроксибензен-1-сульфонат (рис. 3).

До 0,51 г (1,1 ммоль) родамін С гідразиду та 0,25 г (1,1 ммоль) натрій 3-форміл-4-гідроксибензенсульфонату додали 20 мл етанолу. Одержану малинову суспензію нагрівали при перемішуванні при $\sim 65^{\circ}\text{C}$ протягом 3 год., профільтрували. До фільтрату невеликими порціями додавали кальциновану соду доки забарвлення не змінилось з малинового на темно-оранжеве. Реакційну суміш профільтрували, фільтрат

випарили, утворену склоподібну масу болотного кольору розчинили в 10 мл бензену. Одержаний темно-зелений розчин вилили у ~ 50 мл гексану. Сіруватий осад, що при цьому випав, відфільтрували, промили гексаном, висушили при $\sim 75^{\circ}\text{C}$.

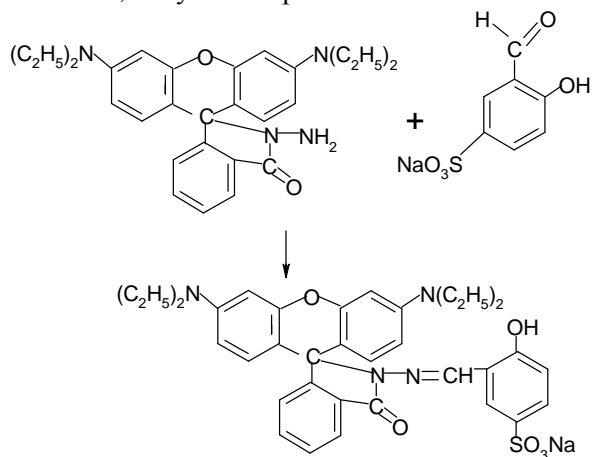


Рис. 3. Схема синтезу хемосенсору.

Одержали 0,19 г (26%) світло-сірого із зеленкуватим відтінком порошку.

Розчин ХС (1×10^{-3} моль/л) готували розчиненням його точної наважки у водно-спиртовому розчині.

Вихідний (0,1 моль/л) стандартний розчин Fe(III) готували розчиненням точної наважки залізо амонійних галунів у бідистильованій воді з додаванням сульфатної кислоти; стандартизували комплексонометрично. Розчини з меншою концентрацією одержували відповідним розбавленням вихідного стандартного розчину безпосередньо перед дослідженням.

Кислотність середовища створювали 1 моль/л ацетатно-аміачним буферним розчином [9]. Контроль рН здійснювали за допомогою іономіра-рН-метра рН-301 зі скляним комбінованим електродом. Всі використані у роботі реагенти мали кваліфікацію не нижче «ч.д.а.».

Спектри світлопоглинання реєстрували спектрофотометром СФ-2000.

Результати та їх обговорення

Синтезований хемосенсор у водно-спиртовому розчині безбарвний. Попередні дослідження показали, що ХС в присутності іонів Fe(III) набуває червоного кольору; проявляється смуга поглинання з

максимумом при $\lambda = 548\text{-}552$ нм (рис. 4), що характерно для родаміної частини реагенту. Відомо, що коли спіролактаме кільце родаміну закривається, внутрішньомолекулярний перенос заряду придушується і це призводить до утворення безбарвної форми. У той час як при взаємодії ХС із Fe(III), спіролактаме кільце розкривається із внутрішньомолекулярним перегрупуванням та утворенням електронно-спряженої системи. Тоді, за рахунок ефекту внутрішньомолекулярного переносу заряду, у спектрі з'являється характерна смуга поглинання родаміну.

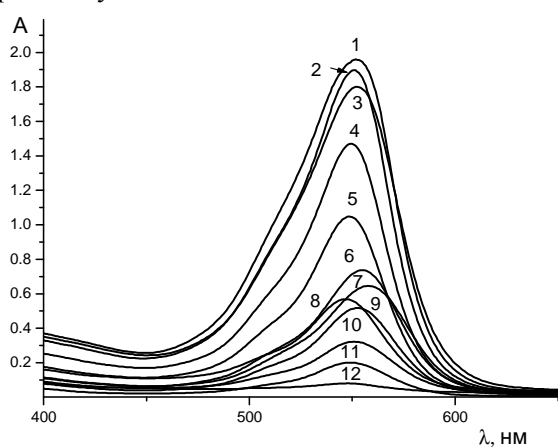


Рис. 4. Вплив вмісту ацетонітрилу на спектри поглинання ХС у присутності (1-5, 8) та без (6, 7, 9-12) Hg(II): pH=4; $C_{\text{Fe(III)}} = 4 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ХС}} = 2 \times 10^{-4}$ моль/л; 1 – 10 % АН (Fe(III)); 2 – 20 % АН (Fe(III)); 3 – 0 % АН (Fe(III)); 4 – 30 % АН (Fe(III)); 5 – 40 % АН (Fe(III)); 6 – 10 % АН; 7 – 0 % АН; 8 – 60 % АН (Fe(III)); 9 – 20 % АН; 10 – 30 % АН; 11 – 40 % АН; 12 – 60 % АН.

З огляду на наявність чотирьох електрондонорних центрів (N, O) у складі ХС, згідно принципу жорстко-м'якої взаємодії у координаційних сполуках [10], сенсор має відповідну кількість центрів взаємодії з катіонами металів [11-17].

Установлено оптимальні умови взаємодії Fe(III) із ХС. Максимальне значення аналітичного сигналу спостерігається при pH 4 та $(1,0\text{-}1,6) \times 10^{-4}$ моль/л ХС (рис. 5). Виявлено, що введення у реакційне середовище до 20 % ацетонітрилу (АН) (рис. 4) покращує відтворюваність спектральних та метрологічних характеристик.

В оптимальних умовах взаємодії побудований градувальний графік (рис. 6), що лінійний до 3,2 мкг/мл Fe(III), що опису-

ється рівнянням $A = -0,22545 + 0,19733 \times m_{\text{Fe(III)}}$ та тест-шкалу (рис. 7).

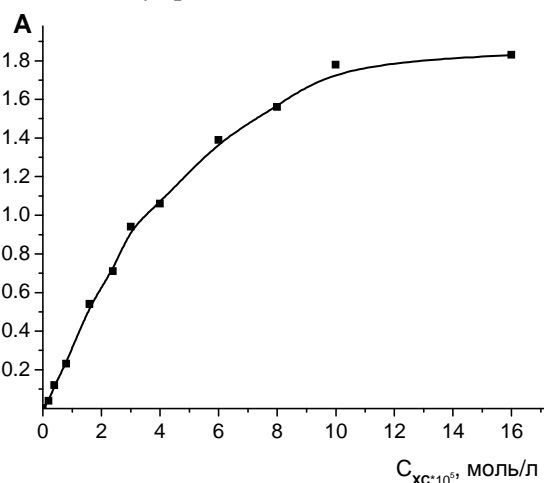


Рис. 5. Залежність оптичної густини від концентрації реагенту: pH=4; $C_{\text{Hg(II)}} = 4 \times 10^{-5}$ моль/л; 20 % АН; $\lambda = 552$ нм.

Показано, що на аналітичний сигнал Fe(III) не впливають значні кількості Co(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Ca(II), Ba(II), Cs(I), Na(I), Li(I) та інші іони.

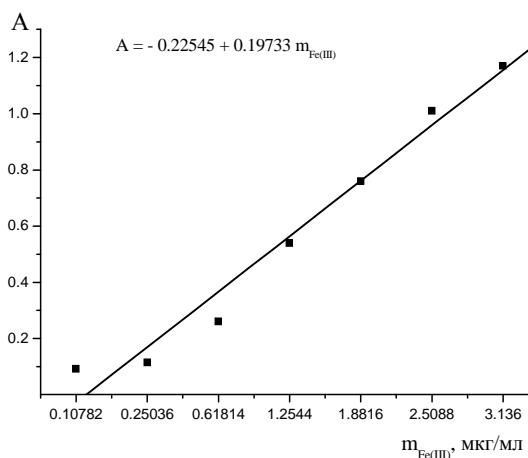


Рис. 6. Градувальний графік для визначення Fe(III).



Рис. 7. Тест-шкала для визначення Fe(III).

Висновки

Запропоновано та синтезовано новий хемосенсор для визначення Fe(III). Установлено оптимальні умови взаємодії Fe(III) із ХС. Максимальне значення аналітичного сигналу спостерігається при

pH 4 та $(1,0-1,6) \times 10^{-4}$ моль/л ХС. Виявлено, що введення у реакційне середовище до 20 % ацетонітрилу покращує відтворюваність спектральних та метрологічних характеристик. Показано, що на аналітичний сигнал Fe(III) не впливають значні кількості Cs(I), Na(I), Li(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) та інші іони.

В оптимальних умовах взаємодії побудований градувальний графік, що лінійний до 3,2 мкг/мл Fe(III), що описується рівнянням $A = -0,22545 + 0,19733 \cdot m_{\text{Fe(III)}}$ та тест-шкалу.

Список використаних джерел

1. Prodi L., Bolletta F., Montalti M., Zaccheroni N. Luminescent chemosensors for transition metal ions. *Coord. Chem. Rev.* 2000, 205(1), 59–83.
2. Hartley J.H., Ward C.J. Synthetic receptors. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2000, 19, 3155–3184.
3. Callan J.F., de Silva A.P., Magri D.C. Luminescent sensors and switches in the early 21st century. *Tetrahedron.* 2005, 61(38), 8551–8588.
4. Корыга И.С. Ионы, электроды, мембраны. М.: Мир, 1983. С. 264.
5. Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition / (Ed. A.W. Czarnik). ACS Symposium Series 358, American Chemical Society, Washington, DC. 1993.
6. Anslyn E.V., Wang B. Chemosensors: principles, strategies, and applications. *John Wiley & Sons*, New York. 2011. P. 544.
7. Optical Sensors and Switches. (Eds. V. Ramamurthy, K.S. Schanze), *Dekker*, New York, 2001.
8. Haas J.D., Brownlie T. Iron Deficiency and Reduced Work Capacity: A Critical Review of the Research to Determine a Causal Relationship. *J. Nutr.* 2001, 131, 676–690.

9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 447.

10. Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. Ростов на Дону: *Изд-во Рост. ун-та*, 1986. С. 277.

11. Орыськ С.И., Рыбачук Л.Н., Пехньо В.И., Волков С.В. Синтез, спектроскопия и аналитическое использование координационных соединений Ru(III) с салицилиденгидразоном аллилтиосемикарбазона. *Укр. хим. журн.* 2005, 71(12), 102–108.

12. Сухарев С.М. Комплексы металлов с органическими похідними гідразину в спектроскопічних методах аналізу природних і технічних об'єктів. *Автореф. дис. на ... докт. хім. наук. 02.00.02. ФХІ НАНУ, Одеса*, 2012.

13. Чундак С.Ю., Сухарев С.Н. Салицилиденгидразоны карбоновых кислот как реагенты для экстракционно-фотометрического определения алюминия в виде ионных ассоциатов с цианиновыми красителями. *Журн. аналит. химии.* 1997, 52(6), 609–614.

14. Сухарева О.Ю., Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. Новые аналитические формы для экстракционно-фотометрического определения родия(III) и иридия (III). *Журн. аналит. химии.* 2005, 60(10), 1030–1035.

15. Сухарев С.Н., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю., Хрипак С.М. Экстракционно-фотометрическое определение Cu(II) в рассолах. *Химия и технология воды.* 2003, 25(5), 446–451.

16. Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Сливка М.В., Чундак С.Ю. Розробка методик визначення вмісту важких металів (Hg, Cd, Pb) в об'єктах довкілля. *Укр. хім. журн.* 2006, 72(2), 109–114.

17. Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Бабич В.С. Екстракційно-фотометричне визначення деяких важких металів в об'єктах довкілля. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія».* 2010, 23, 32–39.

Стаття надійшла до редакції: 15.11.2016.

CHEMOSENSOR FOR Fe(III) DETERMINATION

Kormosh Zh., Borkova S., Suprunovych S., Ochko T.

A new chemosensor (ChS) for Fe(III) determination was proposed and synthesized. The optimal conditions of Fe(III) and ChS interaction were established. The maximum of analytical signal observed at pH 4 and $(1.0-1.6) \times 10^{-4}$ mol/L ChS. Revealed that the introduction in the reaction medium to 20 % acetonitrile improves good spectral reproducibility and metrological characteristics. It is shown that the analytical signal Fe(III) do not affect a significant number of Cs(I), Na(I), Li(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) and other ions. Under optimal conditions interaction built test scale and calibration graph line to 3.2 $\mu\text{g/ml}$ Fe(III).