

УДК 543.48

¹Кормош Ж.О., проф., к.х.н.; ²Боркова С.Г., викл.; ¹Кормош А.Ж., асп.;
³Павленко Ю.Л., зав. відд.; ⁴Бохан Ю.В., к.х.н., доц.; ¹Супрунович С.В., к.х.н.,
доц.; ¹Савчук Т.І., к.х.н., доц.; ¹Корольчук С.І., к.х.н., доц.

НОВИЙ ХЕМОСЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ Cu(II)

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

³Науково-дослідний експертно-криміналістичний центр при УМВС України
в Кіровоградській області, 25002, м. Кропивницький, вул. Жовтневої Революції, 58

⁴Центральноукраїнський державний педагогічний університет імені Володимира
Винниченка, 25006, м. Кропивницький, вул. Шевченка, 1

Розробка і вивчення нових хімічних реакцій за участю нових органічних реагентів дозволяє розробити чутливі та експресні аналітичні системи. Перспективним сенсорним реагентом (хемосенсором) є амінопохідні родамінових барвників завдяки їх унікальним властивостям.

Хемосенсори використовуються не тільки як засоби для ідентифікації аналіту методом молекулярного розпізнавання, але також можуть бути використані як структурний елемент для створення молекулярно-чутливих пристроїв. Протягом останніх десятиліть, хімічне зондування, яке поєднує в собі визначення функціонального фрагменту з оптичним перетворенням сигналу, отримало велику увагу як ефективний аналітичний метод для визначення конкретного виду іонів (речовини). Сенсори на основі метал-іон індукованих змін флуоресценції (кольору), як видається, є особливо привабливими через простоту та низькі межі виявлення флуоресценції. Завдяки високій селективності та простоті прямого візуального чи інструментального детектування, особливо з можливістю регулювання хімічної природи (введенням специфічних функціонально-аналітичних груп) такі речовини можуть бути використані для виявлення та визначення відповідних форм іонів металів [1-9].

У даній роботі запропоновано та синтезовано новий хемосенсор (ХС) для визначення Cu(II).

Експериментальна частина

Хемосенсор (ХС) (1-[3', 6'-біс(етиламіно)-2',7'-диметил-3-оксо-2,3-дигідроспіро[ізоіндол-1,9'-ксантен]-2-іл]-3-(2-пропеніл) тіосечовина) синтезований із родамін 6Ж гідрозиду та алілізотіоціанату аналогічно хемосенсору, запропонованого у роботі [9].

Синтез родаміну 6Ж гідрозиду (рис. 1). 4 г (8,4 ммоль) Родаміну 6Ж розчинили в етанолі, додали 5-кратний надлишок гідрозин гідрату, кип'ятили зі зворотним холодильником 1 год. Колір реакційної суміші змінився від бордового до світло-оранжевого. Відігнали частину розчинники, охолодили, кристали відфільтрували, промили спиртом, висушили. Одержали 2,76 г (76%) рожевих кристалів.

Синтез хемосенсору ((1-[3',6'-біс(етиламіно)-2',7'-диметил-3-оксо-2,3-дигідроспіро[ізоіндол-1,9'-ксантен]-2-іл]-3-(2-пропеніл) тіосечовини) (рис. 2). До 0,2 г (4,4 ммоль) гідрозиду Родаміну 6Ж в 50 мл тетрагідрофурану додали 0,86 мл (8,8 ммоль) алілізотіоціанату і гріли суміш при 60-70 °С впродовж 2-х год. По закінченні реакції (контроль за допомогою ТШХ (пластинки Сорбфіл), елюент: хлороформ-метанол в співвідношенні 3:1 відповідно) розчин випаровували досуха, залишок перекристалізовували з метанолу. Одержують 2,25 г, 93% осаду ((1-[3',6'-біс(етиламіно)-2',7'-диметил-3-оксо-2,3-дигідроспіро [ізоіндол-1,9'-ксантен]-2-іл]-3-(2-пропеніл) тіосечовини).

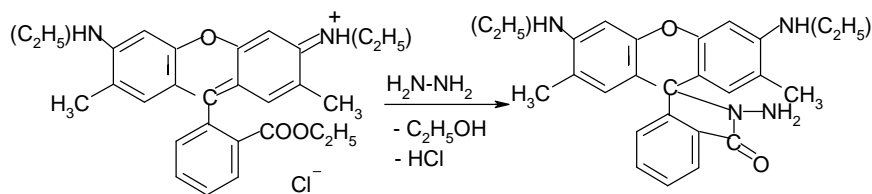


Рис. 1. Схема синтезу родаміну 6Ж гідразиду.

Елементний аналіз для $C_{32}H_{37}N_5O_2S$.
Знайдено, %: С 68,21; Н 6,34; О 6,11; N 13,39;
S 6,33. Розраховано, %: С 68,30; Н 6,26; О
6,07; N 13,28; S 6,06.

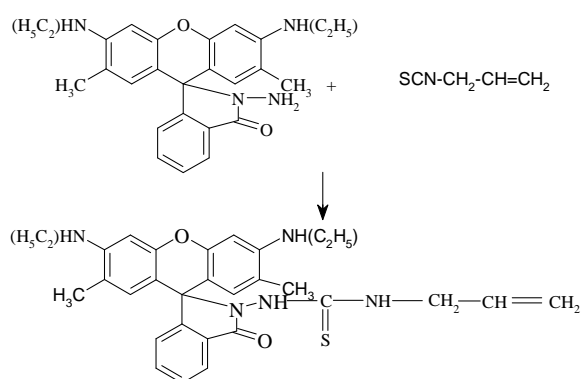


Рис. 2. Схема синтезу хемосенсору.

Вихідний розчин ХС ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) готували розчиненням його точної наважки у водно-спиртовому розчині.

Вихідний (0,01 моль/л) стандартний розчин $Cu(II)$ готували розчиненням точної наважки п'ятиводного купрум (II) сульфату в бідистильованій воді; стандартизували титруванням 0,01 моль/л трилону Б в присутності ксиленолового оранжевого при рН 5. Розчини з меншою концентрацією одержували відповідним розбавленням вихідного стандартного розчину безпосередньо перед дослідженням.

Кислотність середовища регулювали 0,2 моль/л ацетатно-аміачним буферним розчином [9]. Контроль рН здійснювали за допомогою іоніміра АІ-123 зі скляним комбінованим електродом. Всі використані у роботі реагенти мали кваліфікацію не нижче «ч.д.а.».

Спектри світлопоглинання реєстрували спектрофотометром СФ-2000 у кварцових кюветах.

Результати та їх обговорення

Для забезпечення оптимального аналітичного сигналу в сенсорних системах сигнал реагенту (у відсутності аналізу) повинен бути мінімальним. Синтезований хемосенсор у водно-спиртовому розчині безбарвний. Встановлено, що взаємодії незначних кількостей іонів $Cu(II)$ набуває червоно-рожевого забарвлення; проявляється смуга поглинання з максимумом при $\lambda = 519$ нм (рис. 3), що характерно для ксантенової частини реагенту. Відомо, що коли спіролактаманне кільце родаміну закривається, внутрішньомолекулярний перенос заряду пригнічується і це призводить до утворення безбарвної форми. У той час як при взаємодії ХС із $Cu(II)$, спіролактаманний цикл розкривається із внутрішньо молекулярним перегрупуванням та утворенням електронно-спряженої системи. Тоді, за рахунок ефекту внутрішньомолекулярного переносу заряду, у спектрі з'являється смуга поглинання, що характерна для структурного фрагменту родаміну 6Ж.

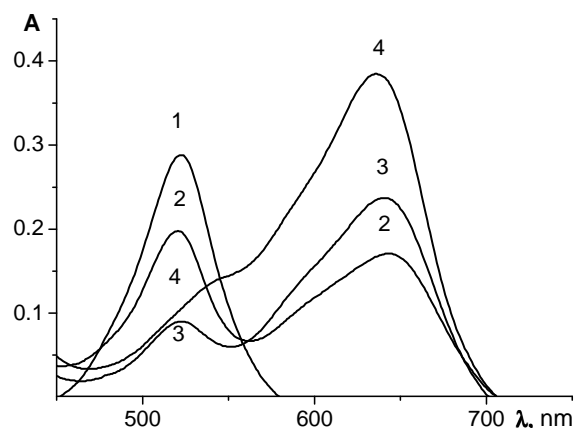


Рис. 3. Вплив вмісту ацетонітрилу на спектри поглинання ХС у присутності іонів $Cu(II)$; рН=4; $C_{ХС} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 1 – 0 % АН; 2 – 10 % АН; 3 – 30 % АН; 4 – 60 % АН.

Синтезований хемосенсор має чотири електронодонорних центри (N, O та S). Отже, згідно принципу жорстко-м'якої взаємодії у координаційних сполуках [10], він має відповідну кількість центрів взаємодії з катіонами металів [8-13].

Як видно з рис. 3, при введенні ацетонітрилу (АН) у досліджувану систему, інтенсивність смуги поглинання із максимумом при $\lambda = 520$ нм зменшується і появляється смуга поглинання із максимумом при $\lambda = 638$ нм. При збільшенні вмісту ацетонітрилу цей ефект посилюється. Сильне батохромне зміщення смуги поглинання комплексу ($\Delta\lambda = 118$ нм) в присутності АН можна пояснити зміною структури комплексу за рахунок впливу делокалізованої π -електронної густини алільного фрагменту ХС.

Вибір оптимальної концентрації реагенту відіграє важливу роль у створенні надійного аналітичного сигналу. Для забезпечення належної відтворюваності та правильності визначень необхідно, щоб реагент проявляв достатню специфічність при взаємодії досліджуваної речовини з відповідними функціонально-аналітичними групами реагенту. Як видно із рис. 3 аналітичний сигнал в системі ХС - Cu(II) можна реєструвати при двох максимумах поглинання: $\lambda = 520$ нм та $\lambda = 638$ нм.

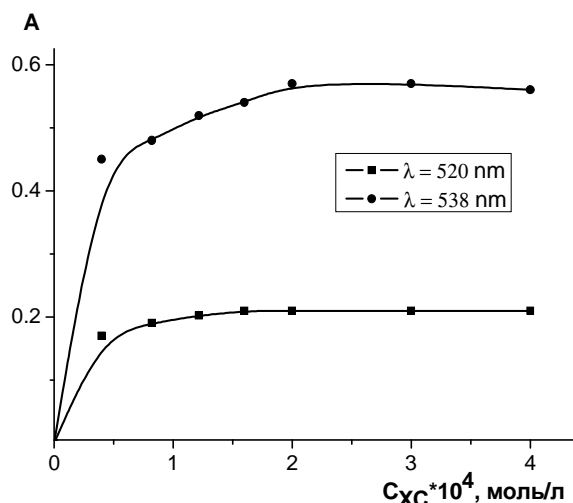


Рис. 4. Залежність оптичної густини від концентрації реагенту: pH=4; $C_{Cu(II)} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 40 % АН.

Як видно із рис. 4 максимальний аналітичний сигнал спостерігається при концентрації ХС у розчині $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Встановлено, що введення ацетонітрилу в реакційне середовище покращує не тільки чутливість аналітичного сигналу Cu(II), а, також, і вибірковість. Як видно із рис. 5 при детектуванні $\lambda = 520$ нм на аналітичний сигнал Cu(II) впливає вміст іонів Hg(II) та Fe(III). Цей вплив відсутній, якщо детектування проводити при $\lambda = 638$ нм.

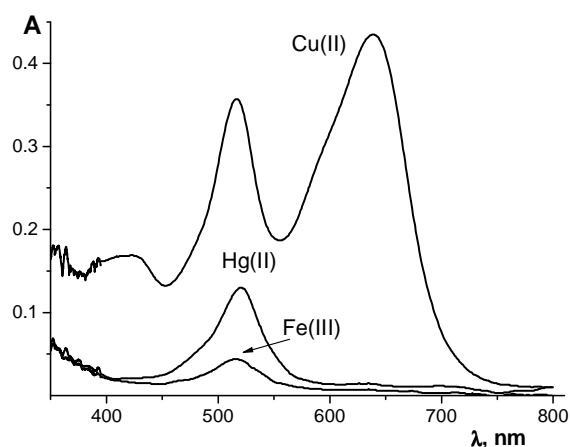


Рис. 5. Спектри поглинання ХС в присутності іонів Cu(II), Hg(II) та Fe(III); pH=4; 40 % АН.

Показано, що на аналітичний сигнал Cu(II) 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.

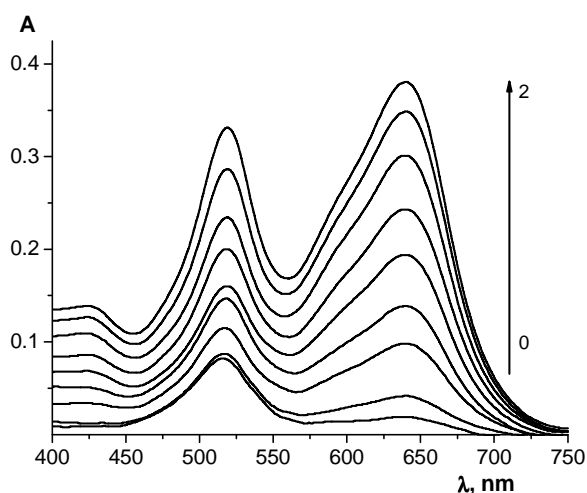


Рис. 6. Спектри поглинання залежно від вмісту Cu(II); V (АЦН) = 2 мл; pH = 4; l = 1 см.

В оптимальних умовах взаємодії досліджені спектри поглинання при різних вмістах іонів Cu(II) та побудовані градувальні графіки (рис. 6, рис. 7).

Як видно із даних графічних залежностей, закон Бера виконується до 2 мкг/мл іонів Cu(II) у розчині. Градувальні графіки описуються рівняннями:

$A = 0,05564 + 0,12143 \cdot C_{\text{Cu(II)}}$ при $\lambda = 638$ нм та

$A = 0,0018 + 0,18841 \cdot C_{\text{Cu(II)}}$ при $\lambda = 520$ нм.

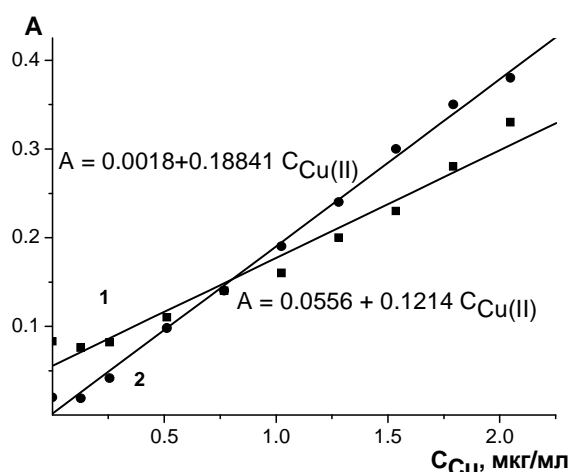


Рис. 7. Градувальні графіки для визначення Cu(II) .

Кращими метрологічними параметрами володіє градувальний графік, побудований при довжині хвилі 638 нм. Одержані результати дають можливість розробити фотометричну методику визначення іонів Cu(II) .

Висновки

Запропоновано та синтезовано новий хемосенсор для визначення Cu(II) . Установлено оптимальні умови взаємодії Cu(II) із ХС. Максимальне значення аналітичного сигналу досягається при рН 4 та $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ХС. Виявлено, що введення у реакційне середовище ацетонітрилу покращує відтворюваність спектральних та метрологічних характеристик. Показано, що на аналітичний сигнал Cu(II) 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 побудовані градувальні графіки, що лінійні до 2 мкг/мл іонів Cu(II) у розчині і описуються рівняннями:

$A = 0,0556 + 0,1214 \cdot C_{\text{Cu(II)}}$ при $\lambda = 638$ нм та

$A = 0,0018 + 0,18841 \cdot C_{\text{Cu(II)}}$ при $\lambda = 520$ нм.

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. Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition/ (Ed. A.W. Czarnik). ACS Symposium Series 358, American Chemical Society, Washington, DC, 1993.
5. Anslyn E.V., Wang B. Chemosensors: principles, strategies, and applications. *John Wiley & Sons*, New York. 2011. P. 544.
6. Optical Sensors and Switches. (Eds. V. Ramamurthy, K.S. Schanze), Dekker: New York, 2001.
7. 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.
8. Кормош Ж., Боркова С., Супрунович С., Очко Т. Хемосенсор для визначення Fe(III) . *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія».* 2016, 2(36), 41–44.
9. Кормош Ж., Сливка Н., Боркова С., Супрунович С., Дубняк Т. Хемосенсор для визначення Hg(II) . *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія».* 2016, 2(36), 33–35.
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 аллил-тиосемикарбазона. *Укр. хим. журн.* 2005, 71(12), 102–108.
12. Сухарев С.М. Комплекси металів з органічними похідними гідразину в спектроскопічних методах аналізу природних і технічних об'єктів. *Автореф. дис. на здобуття ... докт. хім. наук. 02.00.02. Одеса: ФХІ НАНУ*, 2012.

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

Стаття надійшла до редакції: 18.05.2018

THE NEW CHEMOSENSOR FOR Cu(II) DETERMINATION

**Kormosh Zh., Borkova S., Kormosh A., Pavlenko Yu., Bokhan Yu.,
Suprunovich S., Savchuk T., Korolchuk S.**

The development and study of new chemical reactions involving new organic reagents allows the development of sensitive and expressive analytical systems. A promising sensory reagent (chemosensor) is an amine derivative of rodamine dyes due to their unique properties.

Chemosensors are used not only as a means for identifying an analyte by molecular recognition but can also be used as a structural element for the creation of molecular-sensitive devices. Over the past decades, chemical sensing, which combines the determinations of a functional fragment with optical signal conversion, has received great attention as an effective analytical method for determining the specific type of ions (substances). Metal-ion-based sensors of induced fluorescence changes (colors) appear to be particularly attractive due to the simplicity and low limits of fluorescence detection. Due to the high selectivity and simplicity of direct visual or instrumental detection, especially with the ability to regulate the chemical nature (the introduction of specific functional and analytical groups), such substances can be used to detect and identify appropriate forms of metal ions.

In this paper, a new chemosensor (ChS) was synthesized and proposed for Cu (II) determination.

A new chemosensor for Cu (II) determination was proposed and synthesized. The optimal conditions of Cu (II) and ChS interaction were established. The maximum of analytical signal observed at pH 4 and 2×10^{-4} mol/L ChS. Revealed that the introduction in the reaction medium to acetonitrile improves good spectral reproducibility and metrological characteristics. It is shown that the analytical signal Cu (II) 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 the calibration graph line to 2 $\mu\text{g/ml}$ Fe (III).

Keywords: chemosensor; Cu(II); organic reagents; derivative of rodamine.