

New Reagents 2,6-Diaminopyrimidines and Benzimidazoles – Perspective Luminescent Reagents for Determination of Pt and Pd

O.A. Zaporozhets, O.B. Volovenko*, I.M. Kovtunyk, R.P. Linnik, T.Ie. Keda, O.V. Tkachuk, D.S. Milokhov, O.V. Khilya

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, L'va Tolstogo Str., 12, 01033, *e-mail: ovolovenko@ukr.net

Received: February 12, 2015; Accepted: March 25, 2015

Luminescent properties of new organic reagents, 2,6-diaminopyrimidines and benzimidazoles were investigated. The luminescence intensity of 1-amino-3-(3-hydroxypropyl)pyrido[1,2-a]benzimidazole-2,4-dicarbonitrile (I) 3-[2-(hydroxymethyl)phenyl]-1-imino-1H-pyrido[2,1-b][1,3]benzothiazole-2,4-dicarbonitrile (II) 3-[2,6-diamino-5-(1,3-benzothiazol-2-yl)-4-pyrimidinyl]-1-propanol (III) was decreased with adding hydrochloric acid. Reagent 3-[6-amino-5-(1,3-benzothiazol-2-yl)-1-methyl-2-imino-1,2-dihydro-4-pyrimidinyl]-1-propanol (IV) was resistant to HCl. The reagent IV with platinum(II) and palladium(II) forms non-luminescent complexes in acidic media. It was found that IV with Pt(II) forms a complex 1:1, Pd(II) - 1:1 and 2:1, respectively.

Keywords: luminescence, 2,6-diaminopyrimidines, benzothiazoles, platinum, palladium

Нові похідні 2,6-діамінопіримідину та бензімідазолу – перспективні люмінесцентні реагенти для визначення Pt та Pd

O.A. Запорожець, O.B. Воловенко*, I.M. Ковтуник, Р.П. Линник, Т.Є. Кеда, O.B. Ткачук, Д.С. Мілохов, O.B. Хилія

Київський Національний Університет імені Тараса Шевченка, 01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; *e-mail: ovolovenko@ukr.net

Надійшла: 12 лютого 2015 г; Прийнята до друку: 25 березня 2015 р

Досліджено люмінесцентні властивості нових органічних реагентів похідних 2,6-діамінопіримідину та бензімідазолу. Показано, що при додаванні хлоридної кислоти інтенсивність люмінесценції розчинів 1-аміно-3-(3-гідроксипропіл)піридо[1,2-а]бензімідазол-2,4-дікарбонітрил (I), 3-[2-(гідроксиметил)феніл]-1-іміно-1H-піридо[2,1-b][1,3]бензотіазол-2,4-дікарбонітрил (II), 3-[2,6-діаміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл)-4-піримідиніл]-1-пропанол (III) спадає, що робить їх мало придатними для визначення платинових металів. Стійким до дії кислоти у водно-ізопропанольному (1:9) розчині є 3-[6-аміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл)-1-метил-2-іміно-1,2-дигідро-4-піримідиніл]-1-пропанол (IV). Встановлено, що IV у кислому середовищі утворює нелюмінесцюючі комплексні сполуки з платиною(II) та паладієм(II) із співвідношенням компонентів 1:1, та 1:1 і 2:1, відповідно.

Ключові слова: люмінесценція, похідні 2,6-діамінопіримідину, бензімідазолу, платина, паладій

Для визначення платинових металів (ПМ) застосовують високочутливі інструментальні методи аналізу, переважно мас-спектрометрію та атомно-емісійну спектроскопію з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП), нейтроно-активаційний аналіз [1]. Однак застосування цих методів для рутинного аналізу обмежене високою вартістю самого обладнання та його сервісного обслуговування, вимагає використання додаткових витратних матеріалів, залучення висококваліфікованого персоналу. Відомо, що люмінесцентний метод (ЛМ), в ряді випадків, не поступається цим методам за чутливістю та вибірковістю, однак є доступнішим і

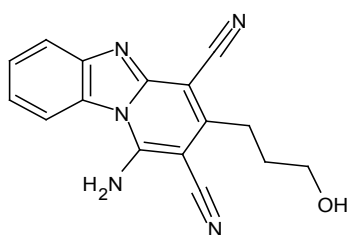
простішим за технікою виконання експерименту. Більшість публікацій у наукових журналах стосується застосування комплексних сполук ПМ з різноманітними органічними реагентами як люмінесцентних сенсорів на кисень [2-5]. Відомостей щодо визначення ПМ люмінесцентним методом обмаль. Так, автори [6] для флуоресцентного визначення паладію(II) пропонують використовувати мезо-тетра-[4-(карбоксиметиленокси)-феніл]-порфірин (ТСМОРРН₂). Розроблена методика базується на гасінні флуоресценції ТСМОРРН₂ в присутності Pd(II) при рН 4.4. Межа виявлення при цьому становить $2.7 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл. Основним недоліком

вказаної методики є те, що перед аналізом реагент потрібно нагрівати впродовж 5 хв на киплячій водяній бані. Автори [7] для визначення платини пропонують метод низькотемпературної люмінесценції з попереднім вилученням Pt(II) із розчину силікагелем, ковалентно модифікованим дитіокарбамінатними групами. Методика базується на здатності іммобілізованого на поверхні сорбенту комплексу Pt(II) випромінювати світло при охолодженні зразка до 77 К, що вимагає застосування досить коштовного обладнання. До інших недоліків спектроскопічного визначення ПМ можна віднести малу швидкість їх утворення при кімнатній температурі, що зумовлено кінетичною інертністю металів [8]. З огляду на це, пошук нових високочутливих і вибіркових органічних реагентів для ЛМ визначення платинових металів

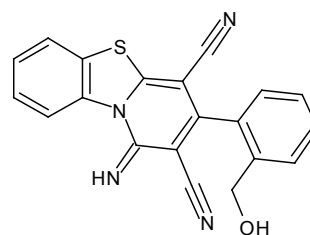
залишається актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

Нами було синтезовано та описано нові похідні бензімідазолу I, II та діамінопіримідину III, IV [9] (рис.1), що з точки зору наявності розгалуженої системи π-спряжених зв'язків, жорсткої структури хромофорної системи молекули, а також активних центрів зв'язування іонів ПМ - донорних атомів нітрогену [10-12], мають бути перспективними флуоресцентними реагентами для визначення Pt і Pd.

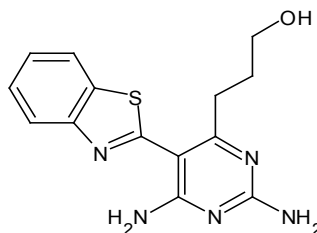
В цій роботі було досліджено флуоресцентні, протолітичні та комплексоутворюючі властивості сполук I - IV з метою з'ясування перспективності їх застосування для люмінесцентного визначення іонів платини і паладію.



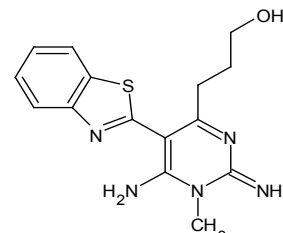
1-аміно-3-(3-гідроксипропіл) піrido[1,2-а] бензімідазол-2,4-дикарбонітрил (I);



3-[2-(гідроксиметил)феніл]-1-іміно-1Н-піrido[2,1-б] [1,3]бензотіазол-2,4-дикарбонітрил (II);



3-[2,6-діаміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл)-4-піримідиніл]-1-пропанол (III);



3-[6-аміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл)-1-метил-2-іміно-1,2-дигідро-4-піримідиніл]-1-пропанол (IV).

Рис. 1. Структурні формули досліджених сполук I-IV.

Експериментальна частина

Реагенти та розчини. В роботі використовували гексан, хлороформ, ацетонітрил, ізопропанол та етанол, кваліфікації ос.ч.; HCl, NaOH, кваліфікації ос.ч. Робочі розчини платини(IV) готували розбавленням стандартного зразка з концентрацією 1.0 мг/мл (вироб. Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського) у 2.0М хлоридній кислоті. Вихідний розчин платини(II) з концентрацією 2.0 мг/мл готували розчиненням точної наважки K₂PtCl₄ у 2.0М HCl. Робочі розчини паладію(II) готували розбавленням стандартного зразка з концентрацією 1.0 мг/мл (вироб. Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського) у 2.0М хлоридній кислоті. Розчини необхідної концентрації готували розбавленням відповідних робочих розчинів безпосередньо перед початком аналізу. Сполуки I-IV синтезували згідно [9]. Бідистильовану воду отримували згідно рекомендацій [13]. Дослідження протолітичних властивостей

реагентів проводили методом потенціометричного титрування. Для цього проводили титрування 1.0·10⁻³ моль/л розчином кислоти спиртових розчинів реагентів з концентрацією 5.0·10⁻⁴ моль/л та, або 1.0·10⁻³ моль/л розчином натрію гідроксиду підкислених розчинів реагентів.

Квантовий вихід розраховували за формулою

$$Q = Q_{st} \cdot \frac{I \cdot A_{st} \cdot n^2}{I_{st} \cdot A \cdot n_{st}^2},$$

де Q_{st} – квантовий вихід стандартної речовини, I та I_{st} – інтенсивність флуоресценції для досліджуваної та стандартної речовин відповідно, A та A_{st} – оптична густина розчинів досліджуваної та стандартної речовин, n і n_{st} – показники заломлення розчинників, що використовувалися для приготування розчинів досліджуваної і стандартної речовин.

Апаратура та обладнання. Спектри поглинання розчинів реєстрували за допомогою спектрофотометра UNICO UV-VIS 2800 (США), спектри збудження та люмінесценції – за допомогою люмінесцентного спектрофотометра Perkin Elmer LS55 (США). Кислотність розчинів контролювали скляним електродом за допомогою „Иономера лабораторного И-160 М” (Беларусь). Зважування проводили на аналітичних терезах ABS 80-4 (Kern & Sohn GmbH, Німеччина). Розчини перемішували магнітною мішалкою ММ-5 (Україна).

Результати та обговорення

Дослідження розчинності сполук I-IV в органічних розчинниках показало, що вони майже не розчиняються у воді, ацетонітрилі і гексані, краще – в ізопропанолі і добре – у метанолі та етанолі. Втім, з огляду на токсичність метанолу та наявність «фонові» люмінесценції етанолу при довжинах хвиль збудження та люмінесценції досліджуваних сполук, а також, враховуючи меншу леткість, для подальших досліджень як розчинник було обрано ізопропанол. Оскільки реагенти практично не розчиняється у воді, було досліджено її вплив на їх флуоресцентні властивості. Встановлено, що при вмісті води у розчині >20% об. спостерігається зниження інтенсивності флуоресценції та висолювання реагентів (поява кристалів осаду). Тому вміст води при подальших дослідженнях не перевищував 10-15% по об'єму.

Спектри збудження та люмінесценції водно-ізопропанольних розчинів сполук I-IV наведено на рис. 2. З рис. 2 видно, що всі сполуки випромінюють у видимій ділянці спектру. При цьому Стоксів зсув для сполуки III і IV майже у 1.5 разів більший ($\Delta\lambda = 73$ та 75 нм) порівняно із сполуками I і II ($\Delta\lambda = 54$ та 45 нм відповідно).

Однією з важливих характеристик флуоресценції є також квантовий вихід, який вказує на ймовірність інактивації збудженого стану за рахунок флуоресценції, а не за рахунок інших механізмів [14]. Відомо [15], що найбільш надійним методом обчислення квантового виходу (Q) є відносний

метод, що передбачає застосування стандартних зразків з відомим значенням Q. Вважається, що розчини досліджуваного та стандартного зразків при однаковій довжині хвилі збуджуючого світла поглинають однакову кількість фотонів. Отже, співвідношення інтегральних інтенсивностей флуоресценції дорівнює співвідношенню квантових виходів. Як речовину-стандарт для визначення квантового виходу сполук III і IV було обрано хінін сульфат, оскільки він поглинає при тій же довжині хвилі збудження, що й досліджувані сполуки. Квантовий вихід хінін сульфату складає 0.52 [15]. Реєстрували спектри поглинання та люмінесценції розчинів хінін сульфату різної концентрації, а також сполук III і IV за однакових умов. Концентрації розчинів обирали таким чином, щоб оптична густина розчинів при довжині хвилі збудження реагентів не перевищувала 0.1. Розрахований квантовий вихід для III становить 0.038, для IV – 0.0054.

Відомо [8], що пробопідготовка об'єктів, що містять ПМ, як правило, передбачає їх переведення у хлоридні ацидокомплекси додаванням розчину хлоридної кислоти. Дослідження впливу HCl на флуоресцентні властивості похідних діамінопіримідину та бензімідазолу показало, що при додаванні навіть мікромолярних кількостей кислоти спостерігається суттєве гасіння флуоресценції реагентів I-III (рис. 3 а-с).

Втрата сполуками I-III люмінесцентних властивостей, ймовірно, обумовлена протонуванням донорних груп, що також підтверджується змінами у спектрах збудження або випромінювання сполук при збільшенні кислотності розчину. З огляду на це, сполуки I-III є малоприсадибними для люмінесцентного визначення платинових металів у кислому середовищі. На відміну від сполук I-III протонування аміногрупи 3-[6-аміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл)-1-метил-2-іміно-1,2-дигідро-4-піримідиніл]-1-пропанолу (IV) сприяє зростанню його люмінесцентних властивостей. При подальшому збільшенні концентрації HCl до рН 1.8 зниження інтенсивності флуоресценції не перевищує 5% (рис. 3d).

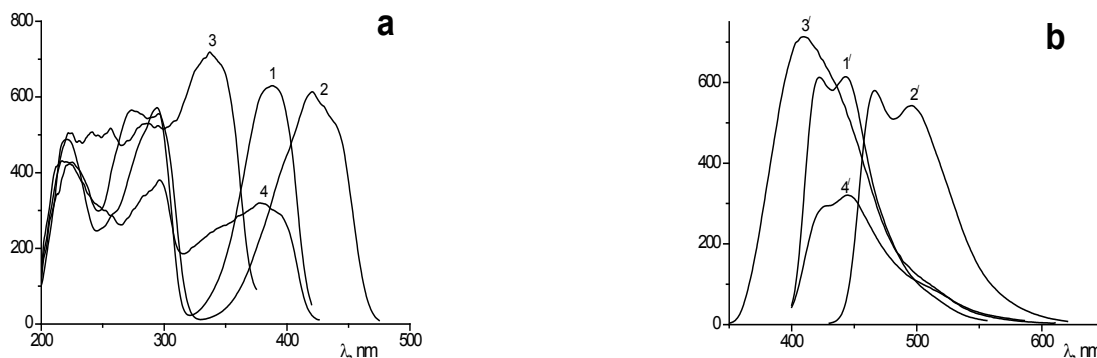


Рис. 2. Спектри збудження (а) та люмінесценції (b) водно-ізопропанольних розчинів (1:9) сполук I-IV. Концентрація I-IV, мкмоль/л: 5.0 (I, II), 50 (III, IV), $\lambda_{\text{ем}}$, нм: 444 (I), 410 (II, III), 445 (IV). $\lambda_{\text{ек}}$, нм: 390 (I), 465 (II), 337 (III), 370 (IV).

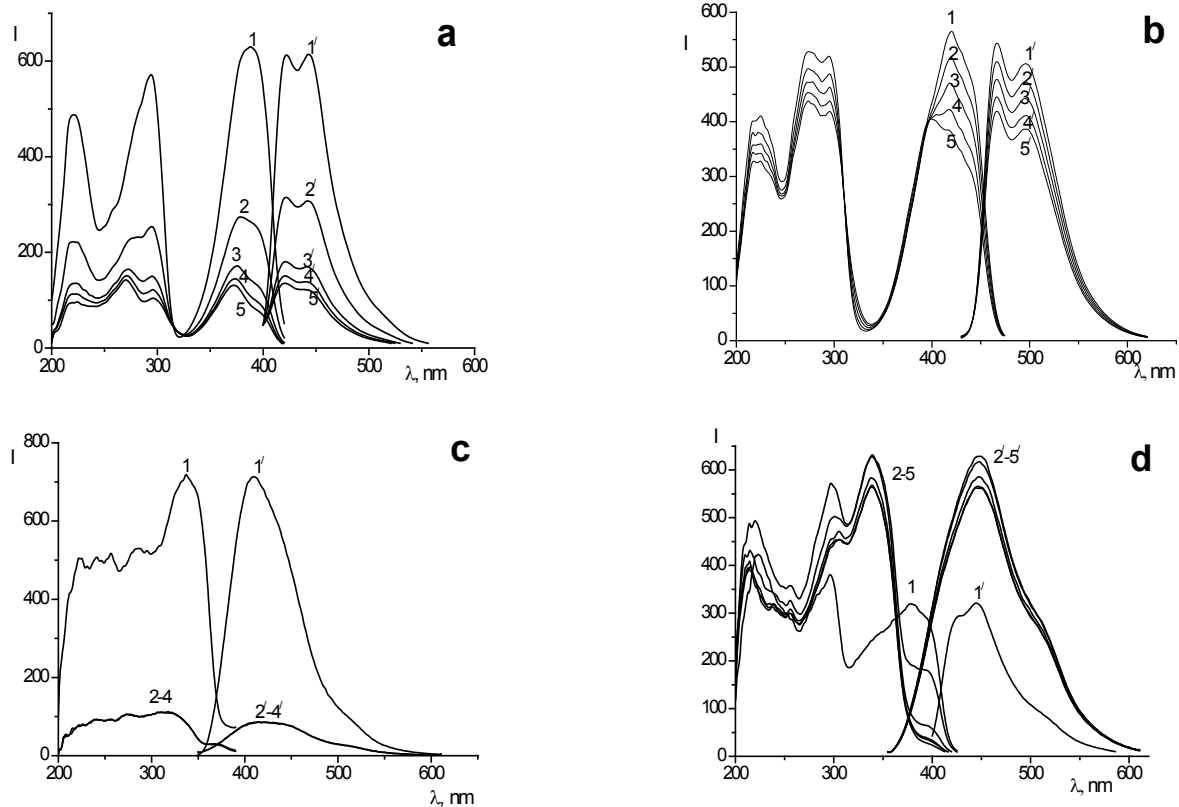


Рис. 3. Спектри збудження (1-5) та люмінесценції (1'-5') водно-ізопропанольних (1:9) розчинів I-IV (a-d) при додаванні HCl. Концентрація I-IV, мкмоль/л: 5.0 (Ia, IIb), 50 (IIIc, IVd), мкмоль/л. Концентрація HCl: a-c - 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5) мкмоль/л; d - 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 10 (5) ммоль/л.

Протолітичні властивості IV. З огляду на наявність аміногруп у складі сполуки IV, для визначення констант протонізації було застосовано метод зворотнього потенціометричного титрування водно-етанольних (3:2) розчинів. На рис. 4 наведено одну з експериментальних кривих титрування та її білогарифмічна залежність в координатах «рН - lgC/C_{екв.}-С». Формальні (умовні) константи протонізації розраховували згідно [16].

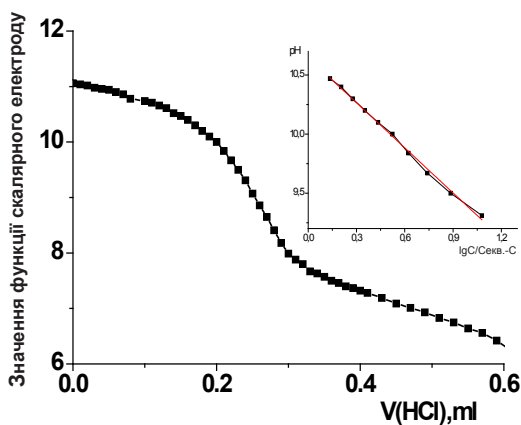


Рис. 4. Крива зворотнього потенціометричного титрування водно-етанольного (3:2) розчину реагенту IV та її білогарифмічна залежність. $C_{IV} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{NaOH} = 0.01$ моль/л, $C_{HCl} = 0.01$ моль/л.

Значення констант було також отримано за допомогою інтернет ресурсу <http://www.chemicalize.org> (рис. 5) та програми ACDLabs.

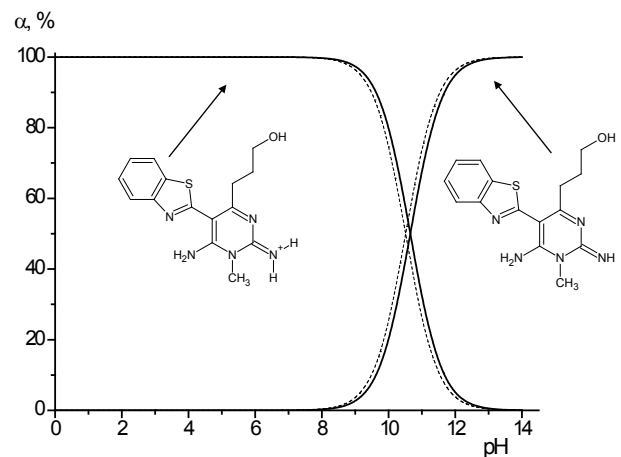


Рис. 5. Діаграма розподілу протолітичних форм IV, розрахованих за допомогою інтернет ресурсу <http://www.chemicalize.org> (---) та отриманих за результатами зворотнього рН-метричного титрування (—).

Значення констант, отриманих розрахунковим і експериментальним методами наведено у табл. 1.

З рис. 5 видно, що отримані шляхом зворотнього рН-метричного титрування дані добре корелюють

з даними отриманими за допомогою інтернет ресурсу. Відмінність отриманих експериментально даних з даними, отриманими за допомогою програми ACDLabs, обумовлено тим, що розрахунки проводились для водно-спиртового розчину.

Таблиця 1. Константи протонізації IV, отримані за допомогою інтернет ресурсу (I), програми ACDLabs (II) та оберненого потенціометричного титруванням водно-етанольного (3:2) розчину (III).

Константи протонізації, рКр		
теоретичні розрахунки		III
I	II	(умовна)
10.51	8.48	10.63 ± 0.05

Взаємодія IV з ацидокомплексами платини і паладію. Встановлено, що при додаванні $[PtCl_6]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$ та $[PdCl_4]^{2-}$ до розчину IV гасіння люмінесценції відбувається лише із збільшенням у розчині концентрації ацидокомплексів Pt(II) та Pd(II) (рис. 6).

З метою дослідження комплексоутворення IV з $[PtCl_4]^{2-}$ та $[PdCl_4]^{2-}$ було досліджено залежність інтенсивності його люмінесценції від концентрації металу та ліганду у розчині. Експеримент проводили за методом зсуву рівноваги. Для встановлення

складу комплексів початкову ділянку діаграми зсуву рівноваги обробили за обмежено-логіфічним методом Бенга і Френча. Встановлено, що $[PtCl_4]^{2-}$ з IV утворює комплекс найпростішої стехіометрії (1:1).

За діаграмами зсуву рівноваги розраховано умовну константу стійкості ацидокомплексу платини з IV за формулою:

$$K = \frac{I_i}{(I_n - I) \left(C_R - n \frac{I_i}{I_n} C_M \right)^n}$$

Логарифм, якої становить $\lg K = 5.8 \pm 0.2$.

Методами Моланда і Бенга та Френча було встановлено, що при взаємодії $[PdCl_4]^{2-}$ з IV відбувається ступінчасте комплексоутворення. З рис. 6 видно, що зниження інтенсивності люмінесценції реагенту при 450 нм пропорційно зростанню концентрації іонів металів у розчині з рН = 2.0. Діапазон лінійної залежності спостерігається для Pd(II) у межах 0.02-0.400, а для Pt(II) 0.05-0.60 мг/л. Розрахована за Зб-критерієм МВ становить 0.015 та 0.020 мг/л відповідно. Вказаний ефект може бути покладено в основу люмінесцентного визначення платини(II) та паладію(II) у формі ацидокомплексів.

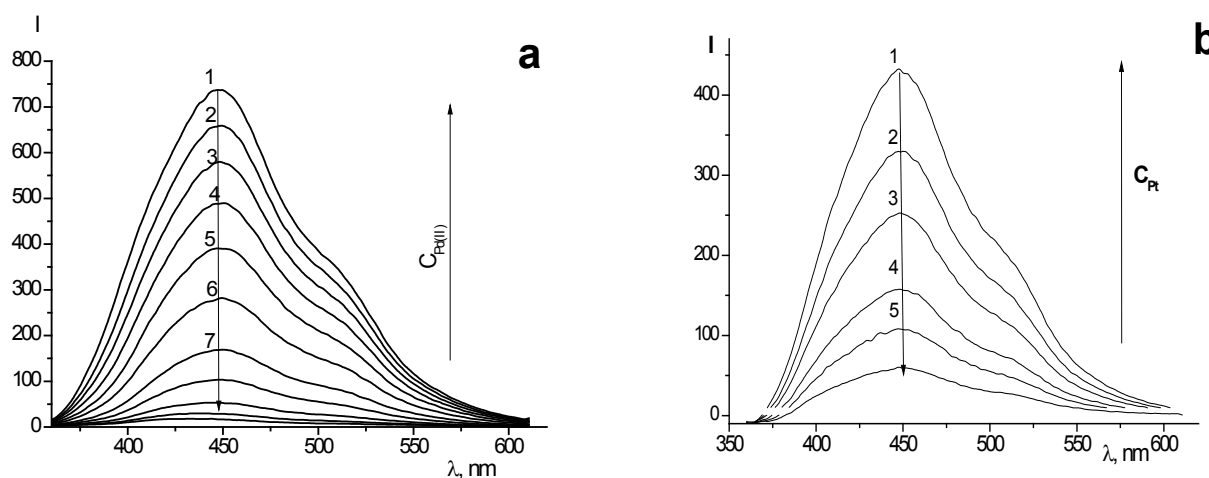


Рис. 6. Інтенсивність люмінесценції 50 мкмоль/л водно-ізопропанольного (1:10) розчину IV залежно від концентрації $[PdCl_4]^{2-}$ (а) та $[PtCl_4]^{2-}$ (б) у розчині. C_{Pd} , мг/л: 0 (1), 0.02 (2), 0.07 (3), 0.12 (4), 0.22 (5), 0.31(6), 0.36 (7); C_{Pt} , мг/л: 0 (1), 0.05 (2), 0.11 (3), 0.23 (4), 0.45 (5).

Висновки

Отже, нові похідні 2,6-діамінопіримідину та бензімідазолу володіють добрим люмінесцентними властивостями. Однак лише 3-[6-аміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл)-2-(метилдіаміно)піримідин-4-іл]-1-пропанолу (IV) виявився стійким до дії хлоридної кислоти, що робить його перспективним реагентом для визначення платини(II) та паладію (II) у кислому середовищі. Протонована форма IV характеризується кращими люмінесцентними

властивостями порівняно із молекулярною формою. Умовна константа протонізації IV становить рК 10.63±0.05. Ацидокомплекси платини(II) та паладію(II) у водно-ізопропанольному розчині при концентрації хлоридної кислоти 0,01 моль/л утворюють з IV комплекси середньої стійкості, які не володіють люмінесцентними властивостями. Цей ефект може бути використано при розробці методики визначення цих металів люмінесцентним методом.

Література

1. Bencs L., Ravindra K., Grieken R. V. Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters *Spectrochim. Acta Part B*, 2003, 58, 1723–1755.
2. Wanhua Wu, Wenting Wu, Shaomin Ji, Huimin Guo, Jianzhang Zhao Tuning the emission property of carbazole-capped cyclometalated platinum(II) complexes and its application for enhanced luminescent oxygen sensing *J. of Organomet. Chem.*, 2011, 696(11–12), 2388-2398.
3. Wanhua Wu, Wenting Wu, Shaomin Ji, Huimin Guo, Jianzhang Zhao Effect of humidity on the response characteristics of luminescent PtOEP thin film optical oxygen sensors *Sens. Actuators B.*, 2002, 82(1), 94-104.
4. Eaton K., Douglas P. Recent advances in luminescent heavy metal complexes for sensing *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256(23–24), 3087-3113.
5. Ma D.-L., Ma V. P.-Y., Chan D. S.-H., Leung K.-H., He H.-Z., Leung C.-H., Synthesis, characterization, and oxygen sensing properties of functionalized mesoporous silica SBA-15 and MCM-41 with a Pt(II)–porphyrin complex *Sens. and Actuators B.*, 2014, 190, 93-100.
6. Y. Fang, H. Chen, Z. Gao, X. Jin Studies on the determination of palladium(II) by fluorescence quenching method with meso-tetra[4-(carboxymethylenoxy)phenyl] porphyrin *Indian Journal of Chemistry*, 2002, 41A, 521-524.
7. Лосев В. Н., Елсуфьев Е. В., Трофимчук А. К., Легенчук А. В. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение платины с использованием силикагеля, химически модифицированного дитиокарбаминатными группами *Журн. аналит. химии.*, 2012, 67(9), 860-865.
8. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей, М.: Едиториал УРСС, 2003, 592 с.
9. Milokhov D. Khilya O., Volovenko Yu. Synthesis of 2,6-diamino-5-hetarylpyrimidines as potential antifolates *Вісн. Київ. нац. унів. ім. Т. Шевченка. Хімія*, 2013, 1, 53-55.
10. Lakowicz J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Kluwer Academic Plenum Press, New York, 1999, Second Edition, 954 p.
11. Щербинина Н. И., Мясоедова Г. В., Колобов С. С., Дружинина Т. В., Александрійский А. С., Назарьина Л. А. Волокнистые сорбенты для концентрирования платиновых металлов *Журн. аналит. химии*, 1995, 50, 795-798.
12. Тарковская И. А., Тихонова Л. П., Кулик Н. В. Сорбция ионов платиновых металлов из водных растворов неорганическими и синтетическими ионообменными материалами *Химия и технология воды.*, 1997, 19(3), 227-241
13. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ М.: Наука., 1964, 399 с.
14. K. Rurack *Fluorescence Quantum Yields: Methods of Determination and Standarts Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements.*, 2008, 5, 101-145.
15. Brower A.M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report) *Pure Appl. Chem* 2011, 83(12), 2213–2228.
16. V. N. Britsun, V. A. Doroshchuk, V. S. Starova, A. B. Ryabitskii, and M. O. Lozinskii Protolytic Properties of 2-Acylthioacetamides *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, 82(10), 1700–1704.