

УДК 543.4:546.492

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

ХЕМОСЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ Hg(II)

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

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

У результаті техногенної діяльності людини в навколишньому середовищі підвищується концентрація токсичних речовин – забруднювачів [1].

Останнім часом, попит на прості, чутливі та високоселективні методи аналізу безперервно зростає. Були запропоновані деякі цікаві хемодозиметри для виявлення аналітів, що проявляють різні хімічні ефекти. Вони відіграють значну роль для моніторингу малих молекул та йонів перехідних чи важких металів [2]. Меркурій є одним з найбільш токсичних і небезпечних важких металів. Через його високу спорідненість до тіольної групи білків та ферментів, що призводить до дисфункції клітин, може виникнути багато проблем зі здоров'ям мозку, нирок і центральної нервової системи [3]. Таким чином, занепокоєння з приводу токсичного впливу сполук Меркурію сприяє пошуку нових чутливих та селективних реакцій для моніторингу Hg²⁺ в різноманітних об'єктах.

У даній роботі запропоновано та синтезовано новий хемосенсор (ХС) для визначення Hg²⁺.

Експериментальна частина

Хемосенсор (ХС) 1-[3', 6'-біс(метил-аміно)-2', 7'-диметил-3-оксо-2,3-дигідропіро[ізоіндол-1,9'-ксантен]-2-іл]-2-фенілтіосечовини синтезовано згідно схеми (рис. 1) за наступною методикою: до 1,0 г (2,3 ммоль) гідразиду родаміну 6Ж в 30 мл тетрагідрофурану додають 0,43 мл (3,6 ммоль) фенілізоціанату і гріють суміш при 60-70°C впродовж двох годин. По закінченню реакції (контроль за допомогою ТШХ, елюент: хлороформ – метанол (14:4))

розчин випарюють досуха, залишок пере-кристалізують з метанолу. Одержують 1,12 г, 92% осаду 1-[3', 6'-біс(етиламіно)-2', 7'-диметил-3-оксо-2,3-дигідропіро[ізоіндол-1,9'-ксантен]-2-іл]-2-фенілтіосечовини.

Елементний аналіз для C₃₅H₃₇N₅O₂S. Знайдено, %: С 71,02; Н 6,22; О 5,39; N 11,82; S 5,37. Вирахувано, %: С 71,06; Н 6,26; О 5,41; N 11,84; S 5,41.

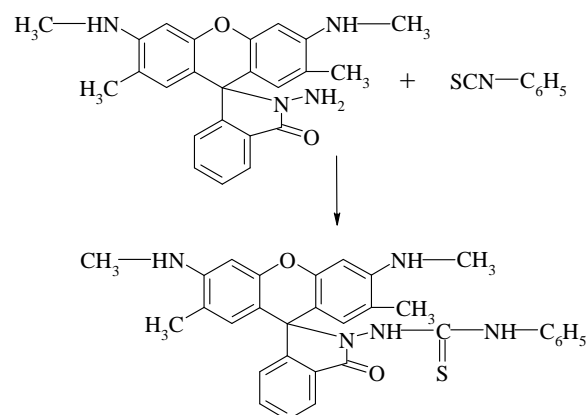


Рис. 1. Схема синтезу хемосенсору.

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

Вихідний (0,1 моль/л) стандартний розчин Hg(II) готували розчиненням точної наважки HgSO₄ у бідистильованій воді з додаванням сульфатної кислоти; стандартизували титриметрично. Розчини з меншою концентрацією одержували відповідним розбавленням вихідного стандартного розчину безпосередньо перед дослідженням.

Кислотність середовища створювали 1 моль/л ацетатно-аміачним буферним розчином [4]. 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 Hg(II) набуває оранжево-червоного кольору з характерною жовто-оранжевою люмінесценцією; проявляється смуга поглинання з максимумом при $\lambda = 525 \text{ нм}$ (рис. 2), що характерно для родамінної частини реагенту. Відомо, що коли спіролактаміне кільце родаміну закривається, внутрішньомолекулярний перенос заряду пригнічується й це призводить до утворення безбарвної форми. У той час як при взаємодії ХС із Hg^{2+} , спіролактаміне кільце розкривається із внутрішньомолекулярним перегрупуванням та утворенням електронно-спряженої системи. Тоді, за рахунок ефекту внутрішньомолекулярного переносу заряду в спектрі з'являється характерна смуга поглинання родаміну.

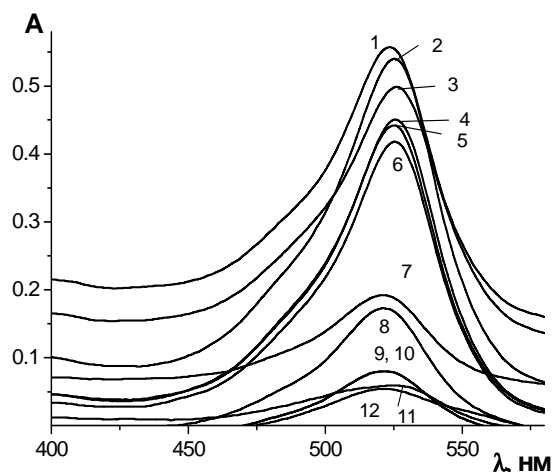


Рис. 2. Вплив вмісту ацетонітрилу на спектри поглинання ХС у присутності (1-6) та без (7-12) Hg(II) : $\text{pH}=4$; $C_{\text{Hg(II)}} = 4 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{R}} = 2 \times 10^{-4}$ моль/л; 1 – 60 % АН (Hg(II)); 2 – 10 % АН (Hg(II)); 3 – 0 % АН (Hg(II)); 4 – 20 % АН (Hg(II)); 5 – 40 %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

З огляду на наявність п'яти електронодонорних центрів (N, O, S) у

структурі ХС, згідно принципу жорстко-м'якої взаємодії у координаційних сполуках [5], сенсор має відповідну кількість центрів взаємодії з катіонами металів. Оскільки Hg(II) є м'якою кислотою за Пірсоном, то найбільш ймовірним центром взаємодії його з ХС є атом S. Слід було б очікувати, що іони Hg(II) з ХС будуть утворювати циклічну комплексну сполуку з координацією через атоми S, N та (або) O з утворення 6-членного циклу. У роботі [6] зроблено припущення, що при взаємодії Hg^{2+} із спіролактаміним тіосемикарбазидом відбувається відщеплення сульфуру з утворенням HgS та 1,3,4-оксадіазолу.

Установлено оптимальні умови взаємодії Hg(II) із ХС. Максимальне значення аналітичного сигналу спостерігається при $\text{pH} 4$ та $(1,0-2,5) \times 10^{-5}$ моль/л ХС (рис. 3). Виявлено, що введення у реакційне середовище до 10-12% ацетонітрилу (АН) (рис. 2) покращує відтворюваність спектральних та метрологічних характеристик.

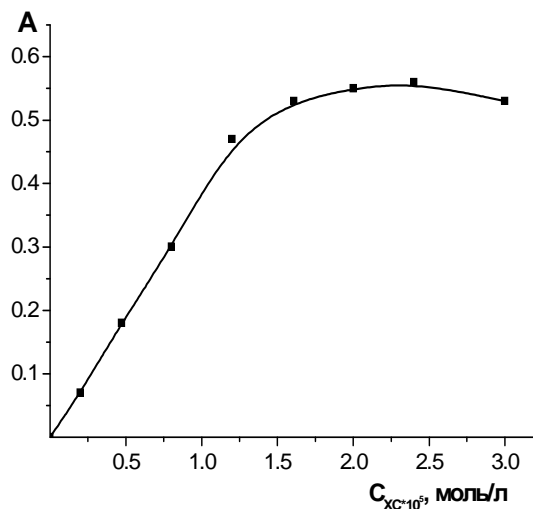


Рис. 3. Залежність оптичної густини від концентрації реагенту; $\text{pH}=4$; $C_{\text{Hg(II)}} = 4 \times 10^{-5}$ моль/л; 10 % АН; $\lambda = 525 \text{ нм}$.

За оптимальних умов взаємодії був побудований градувальний графік (рис. 4), який є лінійним до 3 мкг/мл Hg(II) , що описується рівнянням $A = -0,01316 + 0,20519 C_{\text{Hg}}$. Тест-шкала представлена на (рис. 5).

Показано, що на аналітичний сигнал Hg(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.

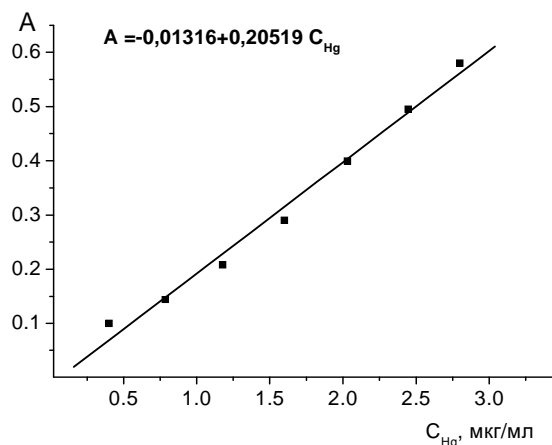


Рис. 4. Градувальний графік для визначення Hg(II).



Рис. 5. Тест-шкала для визначення Hg(II).

Висновки

Запропоновано та синтезовано новий хемосенсор для визначення Hg(II). Установлено оптимальні умови взаємодії Hg(II) із ХС. Максимальне значення аналітичного сигналу спостерігається при рН 4 та $(1,0 - 2,5) \times 10^{-5}$ моль/л ХС. Виявлено, що введення в реакційне середовище до 10-12% ацетонітрилу покращує відтворюва-

ність спектральних та метрологічних характеристик. Показано, що на аналітичний сигнал Hg(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.

За оптимальних умов взаємодії побудовано тест-шкалу та градувальний графік, що описується рівнянням $A = -0,01316 + 0,20519 C_{Hg}$. Він є лінійний до 3 мкг/мл Hg(II).

Список використаних джерел

1. Химические свойства неорганических веществ. Под ред. Р.А. Лидина. М.: Химия, 2000. С. 480.
2. Beija M., Afonso C.A.M., Martinho J.M.G. Synthesis and applications of Rhodamine derivatives as fluorescent probes. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 2410–2433.
3. Лазарев Н.В., Левина Э.Н. Вредные вещества в промышленности. Т. 1-3. Л.: Химия, 1975. С. 608.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 447.
5. 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.
6. Minglei Zhao, Xiao-Feng Yang, Shenfeng He, Liping Wang. A rhodamine-based Hg^{2+} -selective fluorescent probe in aqueous solution. *Chem. Papers*, 2009, 63(3), 261–267.

Стаття надійшла до редакції: 15.11.2016.

CHEMOSENSOR FOR Hg(II) DETERMINATION

Kormosh Zh., Slivka N., Borkova S., Suprunovych S., Dubnyak T.

A new chemosensor (ChS) for Hg (II) determination was proposed and synthesized. The optimal conditions of Hg (II) and ChS interaction were established. The maximum of analytical signal observed at pH 4 and $(1,0-2,5) \times 10^{-5}$ mol/L ChS. Revealed that the introduction in the reaction medium to 10-12% acetonitrile improves good spectral reproducibility and metrological characteristics. It is shown that the analytical signal Hg (II) do not affect a significant number of Co (II), Mg (II), Mn (II), Ni (II), Ca (II), Ba (II), Cs (I), Na (I), Li (I) and other ions. Under optimal conditions interaction built test scale and calibration graph line to 3 $\mu\text{g/ml}$ Hg (II).