ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2020, том 490, 15–18

ХИМИЯ

УДК 547.815.1

СЕЛЕКТИВНЫЙ "NAKED-EYE" ХЕМОСЕНСОР НА ОСНОВЕ ФЛУОРЕСЦЕИНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ Pd^{2+}

© 2020 г. Л. Д. Попов[1], О. Ю. Карлутова[2], Е. Н. Шепеленко[3], А. Д. Дубоносов[3,*], И. Н. Щербаков[1], В. А. Брень[2], академик РАН В. И. Минкин[2]

Поступило 05.11.2019 г.
После доработки 05.11.2019 г.
Принято к публикации 05.11.2019 г.

Синтезирован высокочувствительный и селективный хемосенсор для определения катионов палладия (II) на основе дифенилфосфинового производного *N*-аминофлуоресцеина. Детектирование иона Pd^{2+} сопровождается контрастным хромогенным naked-eye-эффектом, обусловленным появлением ярко-красной окраски раствора в ацетонитриле и увеличением интенсивности флуоресценции в 88 раз.

Ключевые слова: флуоресцеин, палладий, хемосенсор, "naked-eye" эффект, флуоресценция

DOI: 10.31857/S2686953520010124

Палладий широко используется в различных отраслях промышленности, входит в состав наиболее важных катализаторов в современном синтезе [1, 2]. Это приводит к значительному увеличению содержания его катионов в почвах, растениях, речной и морской воде. Имеются также серьезные доказательства негативного влияния палладия на здоровье человека [3, 4]. В связи с этим возрастает потребность в экспресс-анализе содержания катионов Pd^{2+} в различных объектах, однако, по-прежнему, в этих целях продолжают использовать в основном дорогостоящие методы, требующие предварительной подготовки образцов, такие как атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и др. [5]. Альтернативой является создание молекулярных хемосенсоров, как правило, эмиссионного типа [6–8].

Ранее была установлена способность производных красителей ксантенового ряда к координации с переходными металлами с образованием флуоресцентных окрашенных комплексов [6, 9, 10]. Мы осуществили синтез дифенилфосфинового производного флуоресцеина **1** конденсацией *о*-дифенилфосфинобензальдегида с *N*-аминофлуоресцеином [11] в бутаноле (схема 1). Согласно принципу ЖМКО [12], наличие в молекуле **1** трехвалентного фосфора должно способствовать координации с "мягкими" кислотами Льюиса типа Pd^{2+}. Известно также, что наличие в молекуле электронодонорных центров P–N–O способствует образованию комплексов с палладием (II) [13].

Строение соединения **1** установлено на основании данных ИК-, ЯМР-спектроскопии, а также элементного анализа. Характерные полосы колебаний групп C=O и C=N наблюдаются при 1686 и 1634 $см^{-1}$ соответственно. В спектре ЯМР ^1H синглетный сигнал протонов групп OH проявляется в области слабого поля при 9.83 м.д. Электронные спектры поглощения соединения **1** не содержат полос в видимой области спектра, что соответствует закрытой спиролактамной форме [6].

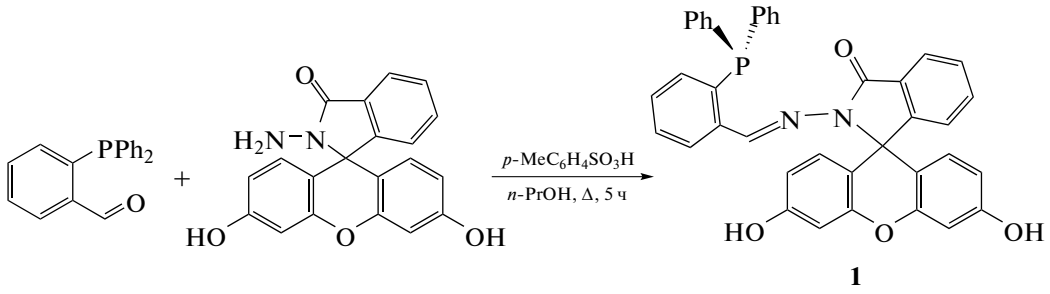
Хемосенсорная активность синтезированного дифенилфосфинового производного *N*-аминофлуоресцеина была изучена в растворе в ацетонитриле при добавлении солей Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Eu^{3+}, Dy^{3+} в виде перхлоратов или ацетатов. Указанные катионы чрезвычайно слабо влияют на характер поглощения, тогда как в присутствии даже небольших количеств $Pd(OAc)_2$ (~10^{-6} М) происходит изменение бесцветной окраски раствора на ярко-красную, обусловленную появлением нового длинноволнового максимума 481 нм (рис. 1). Анионы в виде солей тетрабутиламмония (TBAX, X = F, Cl, Br, I, CN, SCN, AcO, NO_3, HSO_4, H_2PO_4)

[1] *Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*

[2] *Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*

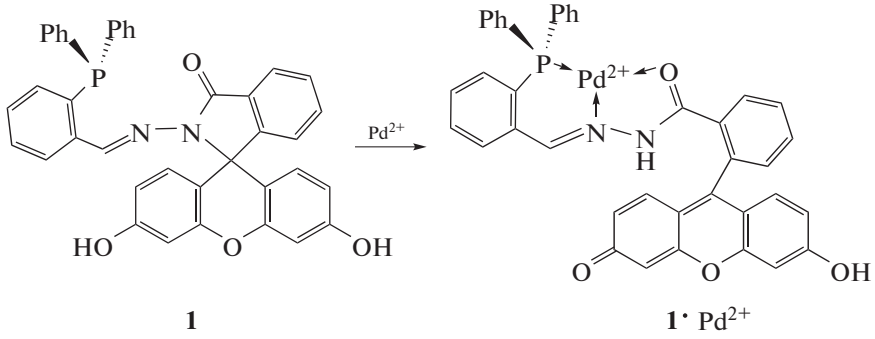
[3] *Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия*

**E-mail: aled@ipoc.sfedu.ru*



1

Схема 1.



1 **1**· Pd^{2+}

Схема 2.

также не вызывают заметного изменения спектральных свойств. Очевидно, что наблюдаемый контрастный "naked-eye" эффект следует отнести к раскрытию спирокольца и образованию комплекса **1** · Pd^{2+} (схема 2) [6, 10]. Одновременно происходит увеличение интенсивности флуоресценции 559 нм ($I/I_0 = 88$), рис. 1. Малоинтенсивная флуоресценция свободного хемосенсора в области 550–560 нм связана с незначительным содержанием таутомерной открытой формы флуоресцеина **1** в растворе [14] (рис. 1, кривая *1*').

По данным спектрофотометрического титрования и метода изомолярных серий отношение компонентов образовавшихся комплексов составляет 1 : 1 (рис. 2), что характерно для большинства известных лигандов ксантенового типа [6, 9, 10], а предел чувствительности соединения **1** по отношению к катионам палладия (II) составляет 5.5 нМ.

Селективность дифенилфосфинового производного *N*-аминофлуоресцеина **1** по отношению к катионам Pd^{2+} была исследована в смесях со

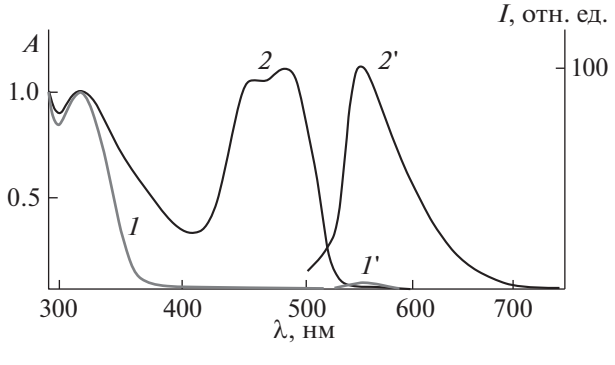


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции соединения **1** в ацетонитриле (C = 2.5 × 10^{-5} M) до (*1*, *1*') и после (*2*, *2*') добавления $Pd(OAc)_2$ (C = 2.5 × 10^{-5} M), $\lambda_{возб}$ = 470 нм.

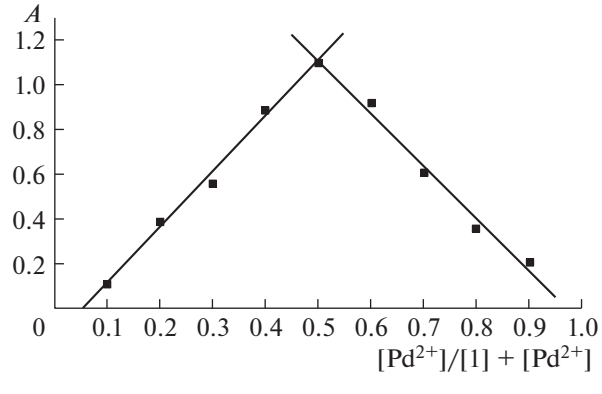


Рис. 2. Изменение величины оптической плотности соединения **1** на длине волны 480 нм в ацетонитриле при добавлении ионов Pd^{2+}. Суммарная концентрация [1] + [Pd^{2+}] = 2.5 × 10^{-5} M.

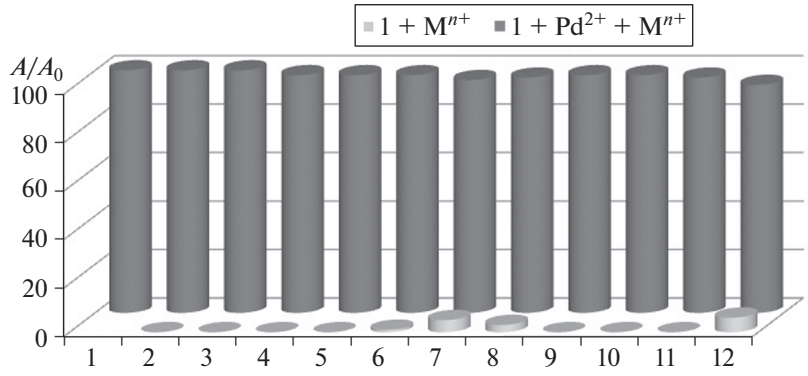


Рис. 3. Относительное изменение интенсивности поглощения соединения **1** (C = 2.5 × 10^{-5} M) в ацетонитриле на длине волны 480 нм при добавлении конкурирующих катионов металлов (C = 2.5 × 10^{-5} M). Серые столбики – **1** + M^{n+}, черные – **1** + Pd^{2+} + M^{n+}. 1 – Pd^{2+}, 2 – Na^{+}, 3 – K^{+}, 4 – Ba^{2+}, 5 – Zn^{2+}, 6 – Hg^{2+}, 7 – Cu^{2+}, 8 – Cd^{2+}, 9 – Ni^{2+}, 10 – Co^{2+}, 11 – Eu^{3+}, 12 – смесь Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} и Eu^{3+}.

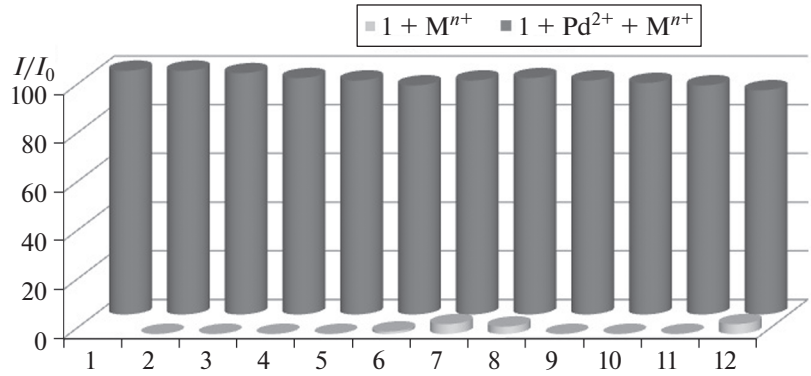


Рис. 4. Относительное изменение интенсивности флуоресценции соединения **1** (C = 2.5 × 10^{-5} M) в ацетонитриле при добавлении конкурирующих катионов металлов (C = 2.5 × 10^{-5} M), $\lambda_{возб}$ 470 нм, $\lambda_{набл}$ 560 нм. Серые столбики – **1** + M^{n+}, черные – **1** + Pd^{2+} + M^{n+}. 1 – Pd^{2+}, 2 – Na^{+}, 3 – K^{+}, 4 – Ba^{2+}, 5 – Zn^{2+}, 6 – Hg^{2+}, 7 – Cu^{2+}, 8 – Cd^{2+}, 9 – Ni^{2+}, 10 – Co^{2+}, 11 – Eu^{3+}, 12 – смесь Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} и Eu^{3+}.

многими конкурирующими ионами (рис. 3, 4). Полученные результаты свидетельствуют о высокой хромогенной и флуорогенной селективности полученного хемосенсора.

Таким образом, дифенилфосфиновое производное *N*-аминофлуоресцеина представляет собой высокоэффективный селективный “naked-eye” хромогенный и флуорогенный сенсор для определения катиона палладия (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H регистрировали на спектрометре Bruker DPX-250 в ДМСО-d_6. В качестве внутреннего стандарта использовались остаточные сигналы протонов дейтерорастворителя (2.50 м.д.). ИК-спектры регистрировали с помощью спектрометра Excalibur 3100 FT-IR (“Varian Medical Systems”) методом нарушенного полного внутреннего отражения с использованием кристалла ZnSe. Электронные спектры поглощения сняты на спектрофотометре Varian Cary 100, спектры люминесценции измерены на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Для приготовления растворов использовали ацетонитрил спектральной чистоты, перхлораты и ацетаты металлов (Aldrich). Температуру плавления измеряли в стеклянных капиллярах на приборе ПТП-М (“ЛАБТЕХ”, Россия). Элементный анализ выполнен классическим методом [15].

2-((2-(Дифенилфосфино)безилиден)амино)-3',6'-дигидроспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-он (1). К горячей суспензии *N*-аминофлуоресцеина [11] (0.5 г, 1.4 ммоль) в бутаноле (10 мл) добавляли раствор (0.4 г, 1.4 ммоль) *о*-дифенилфосфинобензальдегида в бутаноле (2 мл). В полученную смесь добавляли каталитическое количество *п*-толуолсульфокислоты и кипятили 5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали бутанолом и перекристаллизовывали из этанола. Белый аморфный осадок. $T_{пл}$ 298–299°C. Выход 66%.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3384 (OH), 3266 (OH), 1686 (C=O), 1634 (C=N), 1621, 1604, 1502, 1447, 1300, 1269, 1236, 1159, 1106, 995, 860, 757, 745, 694. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d_6, δ, м.д., J/Гц): 6.39 с (4H); 6,61 с (2H); 6.77 дд (1H, J = 4.5, J = 7.2); 6.98–7.10 м (5H); 7.23–7.42 м (8H); 7.57 м (2H); 7.66 дд (1H, J = 4, J = 7); 7.88 д (1H, J = 7); 7.56 д (1H, J = = 6); 9.83 с (2H, OH).

Найдено, %: C 75.9; H 4.0; N 5.0; P 4.7. $C_{39}H_{27}N_2O_4P$.

Вычислено, %: C 75.75; H 4.37; N 4.53; P 5.00.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Государственного задания РФ на 2020 г. (ЮФУ). Е. Н. Шепеленко и А. Д. Дубоносов работали в рамках Государственного задания ЮНЦ РАН № 01201354239.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen X., Engle K.M., Wang D.H., et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 5094–5115.
2. *Zeni G., Larock R.C.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 2285–2310.
3. *Wiseman C.L.S., Zereini F.* // Sci. Total Environ. 2009. V. 407. P. 2493–2500.
4. *Iavicoli I., Fontana L., Bergamaschi A.* In: Encyclopedia of Environmental Health, 1st ed. / *J. Nriagu,* Ed. Oxford: Elsevier Science, 2011. P. 307–314.
5. *Zhitenko L.P., Kiseleva I.N., Khomutova E.G.* // Inorganic Materials. 2016. V. 52. P. 1370–1376.
6. *Chen X., Pradhan T., Wang F., et al.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 1910–1956.
7. *Ashwin B.C.M.A., Sivaraman G., Stalin T., et al.* // J. Photochem. Photobiol. B. 2018. V. 183. P. 302–308.
8. *Chen T., Wei T., Zhang Z., et al.* // Dyes Pigm. 2017. V. 140. P. 392–398.
9. *Zheng H., Zhan X.-Q., Bian Q.-N., et al.* // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 429–447.
10. *Kaur B., Kaur N., Kumar S.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 358. P. 13–69.
11. *Zhang J., Zhang L., Wei Y., et al.* // Spectrochim. Acta A. 2014. V. 122. P. 731–736.
12. *Pearson R.G.* // Coord. Chem. Rev. 1990. V. 100. P. 403–425.
13. *Crociani B., Antonaroli S., Burattini M., et al.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 3665–3672.
14. *Liu C., Huang S., Yao H., et al.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 16109–16114.
15. *Гельман Н.Э., Терентьева Н.А., Шанина Г.М., Киперенко Л.М., Резл В.* Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. 295 с.

SELECTIVE “NAKED-EYE” FLUORESCEIN-BASED CHEMOSENSOR FOR THE DETECTION OF Pd^{2+} CATIONS

L. D. Popov[a], O. Yu. Karlutova[b], E. N. Shepelenko[c], A. D. Dubonosov[c,#], I. N. Shcherbakov[a], V. A. Bren[b], and Academician of the RAS V. I. Minkin[b]

[a] *Department of Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation*
[b] *Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation*
[c] *Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation*
[#] *E-mail: aled@ipoc.sfedu.ru*

Highly sensitive and selective chemosensor for the determination of palladium(II) cations based on diphenylphosphino derivative of *N*-aminofluorescein was synthesized. The Pd^{2+} ion detection is accompanied by a contrast chromogenic “naked-eye” effect of the bright red coloration of an acetonitrile solution and an increase in the fluorescence intensity by 88 times.

Keywords: fluorescein, palladium, chemosensor, “naked-eye” effect, fluorescence