

МЕТАЛОЧУТЛИВІ ХЕМОСЕНСОРНІ СПОЛУКИ – ПОХІДНІ 1,3,5-ТРИАРИЛ-2-ПІРАЗОЛІНУ

Ходжаєва Р. С., Чумак А. Ю., Чепелєва Л. В., Дорошенко А. О.

НДІ хімії при Харківському національному університеті ім. В. Н. Каразіна

Похідні 1,3,5-триарил-2-піразоліну, що містять в своєму складі гетероциклічні фрагменти в положенні 1, 3 та 5, використовують в якості хемосенсорів в якісному та кількісному аналізі катіонів металів. Це обумовлено наявністю функціональних угруповань атомів, здатних до координації з катіонами. Утворення комплексів 1,3,5-триарил-2-піразолінів приводить до змін їх спектрально-флуоресцентних властивостей.

Метою даної роботи був синтез та дослідження спектральних властивостей похідних 1,3,5-триарил-2-піразоліну, визначення наявності комплексоутворення цільових сполук з іонами металів.

Квантовий вихід флуоресценції сполук складає 13–17 %, Стоксів зсув – 3800–5000 cm^{-1} . Було встановлено, що природа замісника в положенні 5 не впливає на спектральні властивості, оскільки спряження між замісником в положенні 5 та основним хромофорним фрагментом Ru-N-N=C-R_3 відсутнє.

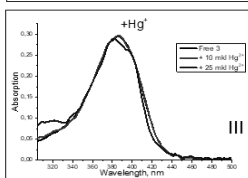
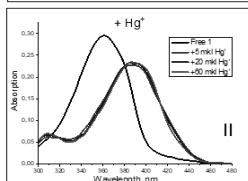
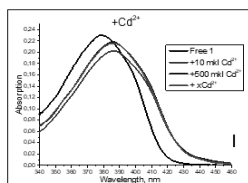
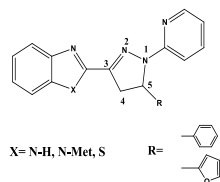
В електронних спектрах поглинання сполук з бензімідазольним фрагментом в положенні 3 в ацетонітрилі спостерігається інтенсивна смуга в області 22980 cm^{-1} / 359 nm; заміна бензімідазольного фрагменту на бензотіазольний приводить до батохромного зсуву цієї полоси (21000 cm^{-1} / 381 nm). В спектрах флуоресценції присутня смуга високої інтенсивності в області 435–440 nm та 476–480 nm відповідно.

Було визначено, що присутність у розчинах йонів Zn^{2+} , Rb^{2+} не викликає помітних змін в спектрах досліджуваних сполук.

Натомість в усіх випадках спостерігається утворення комплексів з катіонами Cd^{2+} , що приводить до суттєвого батохромного зсуву смуг у спектрах поглинання і флуоресценції та зменшення інтенсивності випромінювання.

Найбільші відмінності спектральної поведінки сполук з різною природою гетероатомів у циклах в положенні 3 спостерігалися в присутності катіонів Hg^{2+} . Так, утворення комплексів Hg^{2+} з піразолінами, що містять бензімідазольний фрагмент, приводило до батохромного зсуву в спектрах та зниження інтенсивності випромінювання. При наявності у похідних бензотіазольного фрагменту помітних змін положення максимумів смуг поглинання та флуоресценції в присутності катіонів Hg^{2+} не спостерігається, але при цьому відбувається значне зниження емісії.

Відмінності в здатності похідних 1,3,5-триарил-2-піразолінів до утворення комплексів, на нашу думку, обумовлені природою гетерильних замісників в положеннях 1 та 3, геометричними розмірами катіонів та їх кислотними властивостями згідно принципу ЖКМО, а також підсиленням інтеркомбінаційної конверсії у збудженому стані за рахунок ефекту «важкого атому».



Зміни положення смуг поглинання похідних піразоліну в присутності іонів металів

(I, II – 3-(2-бензімідазоліл); III – 3-(2-бензотіазоліл).