

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ**

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

На правах рукопису

КАТЕРИНЮК ОКСАНА ЮХИМІВНА

НОВИЙ ХЕМОСЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ Cu(II)

Спеціальність: 102«Хімія»

Освітньо-професійна програма «Хімія»

Робота на здобуття освітнього ступеня «Магістр»

Науковий керівник:

ЮРЧЕНКО ОКСАНА МИКОЛАЇВНА,
кандидат фізико-математичних наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол №3

засідання кафедри неорганічної та фізичної хімії

від 18 листопада 2025 року

Завідувач кафедри

_____ проф. Гулай Л. Д.

ЛУЦЬК – 2025

Катеринюк О.Ю. Новий хемосенсор для визначення Cu(II): робота на здобуття кваліфікаційного ступеня магістра : спец. 102 – Хімія / наук. кер. О. М. Юрченко; Волинський національний університет імені Лесі Українки. Луцьк 2025. 82 с.

Реферат

Розглянуто відомі методики із використанням хемосенсорів для визначення Купруму. Описано методику синтез похідного гідразиду флуоресцеїну з *n*-диметиламінобензальдегідом (121M), а також апаратуру, яка використовувалась для дослідження. Показано, що реагент 121M є ефективним хемосенсором для визначення Купруму. Спектр збудження утвореного комплексу реагенту з Купрумом має максимум при $\lambda = 488$ нм та спектр люмінесценції комплексу - при $\lambda = 526$ нм. Оптимальний аналітичний сигнал спостерігається при наступних параметрах стробування: протяжність – 4,5-5 мкс та затримка – 0,8-1,3 мкс. Оптимальний вміст ацетонітрилу при якому була стабільна інтенсивність люмінесценції комплексу (Cu-R) та реагенту (R) становить 10 % об. При взаємодії Cu(II) із хемосенсором 121M спіролактамне кільце розкривається із внутрішньомолекулярним перегрупуванням та утворенням електронно-спряженої системи та у спектрах поглинання появляється смуга в інтервалі 490-550 нм, та менш інтенсивна при 600-680 нм. Оптимальний аналітичний сигнал спостерігається при рН 8. Розроблена методика визначення Cu(II). При визначенні Купруму в модельних розчинах із вмістом Cu(II) 12 мкг знайдено $12,2 \pm 0,1$ (мкг) $Sr = 0,02$.

Ключові слова: хемосенсор, купрум, спектр збудження, спектр люмінесценції, спектр поглинання, градувальний графік.

SUMMARY

Known methods using chemosensors to determine copper are discussed. The method of synthesis of fluorescein hydrazide derivative with dimethylaminobenzaldehyde (121M), as well as the equipment used for the study are considered. Reagent 121M has been shown to be an effective chemosensor for the detection of copper. The excitation spectrum of the formed reagent complex with copper has a maximum at $\lambda = 488$ nm and the luminescence spectrum of the complex has a maximum at $\lambda = 526$ nm. The optimal content of acetonitrile at which there was a stable luminescence intensity of the complex (Cu-R) and reagent (R) is 10% vol. When Cu(II) interacts with the 121M chemosensor, the spirolactam ring opens with intramolecular rearrangement and the formation of an electron-conjugate system, and a band in the range of 490–550 nm appears in the absorption spectra and is less intense at 600–680 nm. The optimal analytical signal is observed at pH 8. A method for determining Cu(II) has been developed. When determining copper in model solutions with a Cu(II) content of 12 μg , 12.2 ± 0.1 (μg) $S_r = 0.02$ was found.

Keywords: chemosensor, cuprum, excitation spectrum, luminescence spectrum, absorption spectrum, gradient graph.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	6
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. Огляд літератури	10
1.1. Загальна характеристика Купруму	10
1.1.1. Загальна характеристика Купруму. Поширеність в природі.	10
1.1.2. Фізичні та хімічні властивості міді.	10
1.1.3. Застосування Купруму.	12
1.1.4. Біологічна роль Купруму.	12
1.2. Хемосенсиори для визначення Купруму	13
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	37
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	38
2.1. Приготування вихідного розчину Купруму	38
2.2. Стандартизація розчину CuSO_4	38
2.3. Приготування буферних розчинів	38
2.4. Методика синтезу реагенту	39
2.5. Приготування розчину реагенту	39
2.6. Використана апаратура	40
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	41
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	42
3.1. Спектри збудження та люмінесценції для визначення оптимальної довжини хвилі	42
3.2. Кінетичні характеристики люмінесценції.	43
3.3. Вплив вмісту водорозчинного розчинника	45
3.4. Вплив кількості реагенту на утворення комплексу	46
3.5. Вплив вмісту Cu(II) на інтенсивність люмінесценції	47
3.6. Спектр поглинання	48
3.7. Вплив pH на аналітичний сигнал	49
3.8. Ізомольярна серія	50
3.9. Градувальний графік	51

3.10. Будова комплексної сполуки	52
3.11. Методика визначення Купруму	53
Висновки до розділу 3	54
РОЗДІЛ 4. КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ	55
Висновки до розділу 4	67
ВИСНОВКИ	68
Список використаних джерел	69
ДОДАТКИ	77

Перелік умовних позначень

DMSO - диметилсульфоксид

HEPES - (4-(2-гідроксиетил)-1-піперазинетансульфонова кислота)

DMF (ДМФА) - диметілформамід

TRIS- - трометамін, 2-аміно-2-гідроксиметил-пропан-1,3-діол

Bis-Tris - 2- [Біс (2-гідроксиетил) аміно] -2- (гідроксиметил) пропан-1,3-діол

THF - тетрагідрофуран

EDTA - етилендіамінтетраоцтова кислота

ВСТУП

Актуальність теми. Виявлення флуоресценції є надійним підходом до моніторингу іонів металів, особливо при хімічних реакціях, навколишньому середовищі та життєдіяльності [1]. Мікроелементи - це деякі металеві елементи, які є найважливішими для людини, однак виявляється, що надмірна їх концентрація призводить до отруєнь, раку та навіть смерті, особливо важких металів, таких як купрум, меркурій, цинк, хром та інші. Забруднення важкими металами стає дедалі сильнішим [2-3]. Іон купруму (Cu^{2+}) є незамінним мікроелементом у живих організмах, бере участь у багатьох процесах життєдіяльності, сприяючи синтезу гемоглобіну та розвитку еритроцитів. Однак нестача Купруму в організмі людини може спричинити такі захворювання, як анемія та вітіліго [4-5]. Надмірна кількість іонів Купруму, як правило, приносить велике навантаження на органи людини, особливо жовчний міхур і печінку, що призводить до захворювань. Тому надзвичайно необхідно контролювати вміст іонів міді та інших елементів[6].

Виникли різноманітні методи виявлення, такі як вискоефективна рідинна хроматографія, атомне поглинання, електрохімічний аналіз тощо. Серед цих аналітичних методів, що повідомляються, найпоширенішими є спектроскопія поглинання та флуоресценції завдяки властивим їх перевагам, таких як, простота експлуатації, висока чутливість та селективність[7]. З'являються нові типи хемосенсорів, здатних одночасно виявляти різноманітні аналіти, які використовують один сенсор для аналізу кількох аналітів через різні спектри. Наприклад, хемосенсор, що використовує більше двох спектрів, таких як УФ-візуалізація та флуоресценція, стає все більш популярним, оскільки цей метод не потребує нудного синтезу рецепторів і може виявляти кілька аналітів з високою селективністю [8].

Мета та завдання дослідження. Метою роботи є апробація та встановлення оптимальних умов роботи нового хемосенсору для визначення Купруму (II) на основі похідного гідразиду флуоресцеїну з п-диметиламінобензальдегідом.

Відповідно до поставленої мети були сформовані завдання дослідження, а саме:

- здійснити аналіз літературних джерел щодо методів визначення Купруму (II);
- для підбраного хемосенсору на Купрум (II) на основі похідного гідразиду флуоресцеїну з *p*-диметиламінобензальдегідом підібрати розчинник та його вміст;
- встановити оптимальне значення кислотності середовища;
- дослідити спектри збудження, люмінесценції, поглинання та встановити оптимальну довжину хвилі для подальших досліджень;
- побудувати градувальний графік для визначення Купруму;
- провести квантово-хімічні розрахунки, що підтвердять можливість застосування хемосенсору на основі похідного гідразиду флуоресцеїну з *p*-диметиламінобензальдегідом для визначення Купруму.
- оцінити придатність даного методу для визначення Купруму.

Об'єкт дослідження – хемосенсор для визначення Купруму на основі похідного гідразиду флуоресцеїну з *n*-диметиламінобензальдегідом (121 M).

Предмет дослідження – оптимальні умови роботи хемосенсору для визначення Купруму на основі похідного гідразиду флуоресцеїну з *n*-диметиламінобензальдегідом, а саме:

- вплив вмісту розчинника,
- оптимальна кислотність середовища,
- оптимальна довжина хвилі для досліджень,
- структура та розподіл електростатичних параметрів, отримані на основі квантово-механічних розрахунків.

Методи дослідження – спектрофлюориметрія, спектрофотометрія, квантово-хімічні розрахунки з використанням програми Hyper Chem.

Наукова новизна. Показано принципову можливість використання органічного реагенту на основі похідного гідразиду флуоресцеїну з

диметиламінобензальдегідом як хемосенсора для визначення Cu(II) . Встановлено оптимальні умови використання запропонованого сенсора: концентрацію реагенту, розчинник та його вміст, кислотність середовища, довжина хвилі максимуму поглинання, побудовано градувальний графік.

Практичне значення. За допомогою запропонованого хемосенсору на основі похідного гідразиду флуоресцеїну з диметиламінобензальдегідом можна проводити люмінесцентне та спектрофотометричне визначення йонів Cu(II) . Результати досліджень розширюють відомості про застосування хемосенсорів і дають змогу прогнозувати поведінку інших систем із подібними властивостями.

Апробація результатів дослідження. Основні результати кваліфікаційної роботи представлено на XI Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції «Інтеграція фундаментальних та прикладних досліджень в географічній, екологічній та хімічній освіті» (Уманський державний педагогічний університет Павла Тичини, Умань, 21 листопада 2025 р.).

Особистий внесок автора. Полягає в аналізі літературних даних за темою роботи, проведенні експерименту, аналізі отриманих результатів.

Проведення квантово-механічних розрахунків, обговорення експериментального матеріалу та формування висновків автор проводив разом із науковим керівником доц. Юрченко О.М. В роботі використовували реактив, синтезований доц. Супруновичем С.В.

Структура роботи. МКР складається зі вступу, 4 розділів, висновків та списку літератури 53 найменувань. Робота викладена на 82 сторінках, містить 19 рисунків та 1 таблицю, додатки.

РОЗДІЛ 1. Огляд літератури

1.1. Загальна характеристика Купруму

1.1.1. Загальна характеристика Купруму. Поширеність в природі.

Мідь (Cuprum), Cu – хімічний елемент побічної підгрупи першої групи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Латинська назва походить від острова Кіпр, де древні греки видобували мідну руду. Порядковий номер – 29, атомна маса – 63,54. Розподіл електронів в атомі міді – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

Природна мідь складається з суміші двох стабільних ізотопів з масовими числами 63 (69,1%) та 65 (30,9%).

Вміст міді в земній корі становить близько 0,01%.

Зустрічається в природі в самородному стані. Утворює близько 240 мінералів. Однак лише 40 із них мають промислове значення [9].

Мідь найчастіше входить до складу сульфідних мінералів, де може мати ступені окиснення +1 та +2, наприклад мідний блиск (халькозин) Cu_2S , халькопірит $CuFeS_2$, ковелін CuS . Дещо менше значення для промислового добування міді мають оксигенвмісні мінерали куприт Cu_2O , тенорит CuO , малахіт $(CuOH)_2CO_3$. Близько 90% міді у світі добувають із сульфідних руд. Мідні руди мають велику кількість домішок. Для добування міді використовують руди, які містять понад 1–2%, а іноді 0,4–1% Cu. Руди, які містять понад 3% міді, вважають багатими [9].

1.1.2. Фізичні та хімічні властивості міді.

Технічна мідь – метал червоного, на зламі рожевого кольору, при освітленні в тонких шарах – зеленувато-голубий. Має гранецентровану кубічну решітку.

Мідь – в'язкий, м'який і ковкий метал, який поступається тільки сріблу високою теплопровідністю й електропровідністю. Ці властивості, а також пластичність і опір до корозії зумовили широке застосування міді в промисловості.

Мідь – малоактивний метал. Відносну стійкість її іонів можна оцінити на основі наступних даних:



Мідь витісняється зі своїх солей більш активними елементами та не розчиняється в кислотах, які не є окисниками. Вона розчиняється в нітратній кислоті з утворенням $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ й оксидів нітрогену, в гарячій концентрованій сульфатній кислоті – з утворенням CuSO_4 та SO_2 . В нагрітій розбавленій H_2SO_4 мідь розчиняється тільки при продуванні через розчин повітря.

Хімічна активність міді невелика, при температурі нижче 185°C з сухим повітрям і киснем не реагує. В присутності вологи та карбону діоксиду на поверхні міді утворюється зелена плівка основного карбонату. При нагріванні міді на повітрі відбувається поверхневе окиснення; нижче 375°C утворюється CuO , а в інтервалі $375 - 1100^\circ\text{C}$ при неповному окисненні міді – двохшарова окалина ($\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$). Вологий хлор взаємодіє з міддю вже при кімнатній температурі, утворюючи хлорид міді (II), який добре розчинний у воді. Мідь реагує також з іншими галогенами.

Особливу спорідненість проявляє мідь до сірки: в парах сірки вона горить. З воднем, азотом, вуглецем мідь не реагує навіть при високих температурах. Розчинність водню в твердій міді незначна і при 400°C складає 0,06 г в 100 г міді. Наявність водню в міді різко погіршує її механічні властивості (так звана “воднева хвороба”). При пропусканні аміаку над розжареною міддю утворюється Cu_2N . Вже при температурі розжарення мідь піддається дії оксидів азоту: N_2O і NO взаємодіють з утворенням Cu_2O , а NO_2 – з утворенням CuO . Карбіди Cu_2C_2 і CuC_2 можуть бути отриманні дією ацетилену на аміачні розчини солей міді. Окисно-відновні рівноваги в розчинах солей міді в обох ступенях окиснення ускладнюються легкістю диспропорціонування міді (I) в мідь (0) і мідь (II), тому комплекси міді (I) зазвичай утворюються тільки в тому випадку, якщо вони не

розчинні (наприклад, CuCN і CuI) або якщо зв'язок метал – ліганд має ковалентний характер [9].

1.1.3. Застосування Купруму.

Мідь, завдяки високій електропровідності та гнучкості, використовують для виготовлення електричного дроту. На це витрачається понад половини всієї міді, що виробляється.

Широко використовують різні сплави, зокрема латуні, бронзи. Велике значення мають також мідно-нікелеві сплави.

Низку сполук Купруму використовують для боротьби зі шкідниками сільського господарства. Сполуки Купруму також є ефективними каталізаторами багатьох органічних синтезів, особливо таких, які відбуваються за участю етилену та ацетилену [9].

1.1.4. Біологічна роль Купруму

Купрум важливий елемент для всіх рослин і тварин. Відомо понад 50 білків та ферментів, у яких знайдено Купрум. В основному Купрум міститься в крові в складі білків плазми, які називаються церулоплазмiнами. Поглинаючись в кишечнику Купрум переноситься до печінки завдяки зв'язку із альбуміном. Купрум сприяє росту і розвитку, бере участь у кровотворенні, імунних реакціях. Купрум потрібний для перетворення заліза організму в гемоглобін. У крові більшості молюсків і членистоногих мідь використовується замість заліза для транспортування кисню. Відзначено на основі досліджень, що сполуки Купруму в формі сульфату у певних дозах діють бактеростатично, протигрибково, антитоксично, у курчат стимулюють ріст, а у курей несучість і якість яєць, посилюють біотрансформацію білків корму в білки тіла, підвищують загальну резистентність організму сільськогосподарської птиці [10].

Вважається, що купрум і цинк конкурують один з одним у процесі засвоєння в травній системі, тому надлишок одного з цих елементів в їжі може викликати недостачу іншого елемента. Здоровій дорослій людині необхідне надходження купруму у кількості 1...2 мг щоденно. Захворювання, що

викликаються дефіцитом Купруму: анемія, водянка, дерматози, затримка росту, депігментація волосся, часткове облісіння, втрата апетиту, сильне схуднення, зниження рівня гемоглобіну, атрофія серцевого м'яза [5].

Надлишкове надходження Купруму в організм веде до відкладення її в тканинах (хвороба Вільсона). При надходженні в організм людини надлишкової кількості міді може виникнути бронхіальна астма, захворювання нирок, захворювання печінки, а також просто інтоксикація організму. Симптоми передозування:

- безсоння, дратівливість, депресія;
- м'язові болі, анемія;
- подразнення слизових оболонок, запальні захворювання;
- погіршення пам'яті;
- розлади шлунково-кишкового тракту[10].

1.2. Хемосенсиори для визначення Купруму

В основі більшості аналітичних методів визначення тих чи інших іонів та молекул лежать сенсорні механізми їх розпізнавання, коли застосовуються неорганічні або органічні хімічні сенсори – системи, які реагують зі субстратом, при цьому відбуваються специфічні зміни або виникнення нових фізико-хімічних характеристик сенсора. Вимірювання таких сигналів дає уявлення про якісний та кількісний вміст досліджуваної речовини в пробі.[11]

Новий хемосенсор APA-Rh на основі родамінового кільця був розроблений для виявлення іонів Cu^{2+} та Fe^{3+} . Для цього досліджували оптичні властивості хемосенсора APA-Rh в DMSO : H_2O (4:1) у присутності різних іонів металів, таких як Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} та Al^{3+} . Хемосенсор APA-Rh виявляв високу селективність та чутливість до іонів Cu^{2+} та Fe^{3+} серед інших іонів металів. Для іонів Cu^{2+} та Fe^{3+} були розраховані межі виявлення (LOD), стехіометрія взаємодії та константи асоціації. Значення LOD для Cu^{2+} та Fe^{3+} становили 1,04 мкМ та 0,91

мкМ відповідно. Було також встановлено, що час реакції АРА-Rh був лише 0,5 хв, а інші іони металів не викликали перешкод для виявлення іонів Cu^{2+} та Fe^{3+} . Результати показали, що новий хемосенсор АРА-Rh є як колориметричним, так і флуориметричним оборотним подвійним датчиком для іонів Cu^{2+} та Fe^{3+} . [12]

За допомогою мікрохвильового випромінювання був розроблений і синтезований новий сенсор (RD), що містить блок родаміну В і 4-трет-бутилфенолу. Сенсор дозволяє вибірково виявляти Cu^{2+} , утворюючи абсорбуючий комплекс, і запускає утворення яскраво пофарбованого спіролактаму з відкритим кільцем. Здатність сенсора до розпізнавання була досліджена за допомогою розрахунків оптичної щільності, графіка Йова, ядерного магнітного резонансу (ЯМР), інфрачервоного випромінювання (ІЧ) і теорії функціонала щільності, що залежить від часу (TD-DFT). [13]

Новий простий біфункціональний хемосенсор 1 [14] на основі родаміну був синтезований гідразидом та формілформною кислотою, який міг виявляти Cu^{2+} і Hg^{2+} за допомогою різних методів детектування в буферному розчині CH_3CN -HEPES (20 ммоль / л, рН 7,4) (1: 9) відповідно. Коли сенсор 1 зв'язаний з Cu^{2+} , він показує колориметричну зміну, тоді як селективне посилення флуоресценції відбулося при зв'язуванні 1 з Hg^{2+} , що є результатом процесу розкриття спіролатам-кільця. Режимми зв'язування 1 з Cu^{2+} і Hg^{2+} досліджували на основі даних УФ, зміни флуоресценції, ESI-маси та графіка Йова. Більше того, сенсор 1 міг вибірково виявляти цільовий іон у змішаному розчині Cu^{2+} і Hg^{2+} , і два іони металу не заважають один одному в процесі виявлення Cu^{2+} або Hg^{2+} .

Біосумісний флуорогенний хемосенсор (N- (3-карбоксиакрілоїл)) родамін В (RNA), що містить рецептор фуран-2,5-діону та родамін-флуорофор через сшиваючий агент іміногідразину, був підготовлений для більш ретельного вивчення оптичних властивостей і використання в молекулярній візуалізації живих клітин. Результати вчених показали, що RNA не тільки є хорошим індикатором рН в кислому середовищі, але також може використовуватися як високочутливий фторіонофор з високою селективністю. Флуоресцентне випромінювання молекули RNA досить стабільне в присутності 15 різних

катіонів, 18 аніонів (особливо H_2PO_4^- , S^{2-} і F^-) і 5 амінокислот з різними функціональними групами в якості моделі, за винятком іонів Cu^{2+} з якими спостерігається зміна інтенсивності випромінювання. Сенсор Cu^{2+} має подвійну функціональну дію: механізм «включено-виключено» в середовищі з розчинником і механізм «вимкнено-включено» в фізіологічному розчині з фосфатним буфером (PBS) в умовах кислого рН. Межа виявлення Cu^{2+} в середовищі ацетон-вода становить 0,69 мкМ і 0,18 мкМ при рН = 5,0. Більш того, RNA може флуоресцентно і колориметрично відображати іони Cu^{2+} в кислих і нейтральних рН з низькою цитотоксичністю в живих клітинах.[15]

Новий несиметричний датчик на основі біс (салям) H5L був вперше синтезований і охарактеризований за допомогою елементного аналізу, інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є і мас-спектрометрії ESI, 1 HNMR та програмного забезпечення Gaussian09. Аналіз RGB виконується програмою Color Assist. Сенсор має гарну селективність і чутливість до іонів Cu^{2+} , що пов'язано з парамагнетизмом іонів Cu^{2+} . При додаванні іонів Cu^{2+} до розчину сенсора H5L колір змінювався з світло-жовтого на темно-коричневий. Експериментальні результати впливу розчинника, діапазону рН і водної системи показують, що сенсор має високу ефективність в різних органічних розчинниках і широких діапазонах рН. Крім того, комплекс L - Cu^{2+} можна використовувати в якості нового сенсора для тестування Cys і GSH.[16]

Розроблено і синтезований колориметричний сенсор L на основі родаміну. Він проявляє дуже високу чутливість і селективність по відношенню до іонів Cu^{2+} у водному середовищі зі зміною кольору від безбарвного до рожевого. Конкурсні експерименти сенсора L показали чудову колориметричну селективність для Cu^{2+} в порівнянні з іонами інших металів. Розпізнавальна поведінка L була досліджена як експериментально, так і обчислювально. Механізм L для виявлення Cu^{2+} був продемонстрований ІЧ, ESI-MS, розрахунками теорії функціоналу щільності і розрахунками теорії функціоналу щільності, що залежить від часу.[17]

Синтезований новий хемосенсор на основі родаміну (RS) був описаний для виявлення парамагнітних і біологічно важливих іонів Cu^{2+} і Fe^{3+} . Серед всіх іонів перехідних металів цей хемосенсор зміг точно визначити пару іонів Cu^{2+} / Fe^{3+} за розщепленням спіролактаму, що призвело до збільшення їх поглинання при 521 і 529 нм для іонів Cu^{2+} і Fe^{3+} відповідно навіть при низьких концентраціях [263 пМ (Cu^{2+}) і 2 нМ (Fe^{3+})], що значно нижче, ніж рекомендовано BOOЗ і Агентства з охорони навколишнього середовища США (USEPA). Ця пара металів (Cu^{2+} / Fe^{3+}) має велику схильність до розщеплення лактамного кільця навіть в присутності більш високих концентрацій інших відповідних іонів металів. Така чудова поведінка RS спонукала дослідників застосовувати схеми біозображення рибок Даніо та молекулярно-логічні схеми. За відомостями вчених, це перший ідеальний та новий хемосенсор RS, який може індивідуально діагностувати два парамагнітних (Cu^{2+} / Fe^{3+}) іони металу за допомогою спектральних методів та неозброєного ока. Спостережувані фотохімічні результати показують, що хемосенсор RS виявляв достатню спорідненість до іонів Cu^{2+} / Fe^{3+} навіть у присутності більш високих концентрацій різних інших інтерпретуючих іонів металів. [18]

Два нові хемосенсиори - похідне родаміну В, що містить 3-формил-6-нітрохромон (L1) та 3-формил-6-метилхромон (L2), були розроблені та синтезовані за допомогою мікрохвильового опромінення для селективного виявлення Cu^{2+} у водних середовищах. Мідь викликає утворення сильно флуоресцентних спіролактамів, що розкриваються кільцями. Інтенсивність флуоресценції була помітно збільшена при додаванні Cu^{2+} протягом хвилини, тоді як інші іони металів не мали значного ефекту. Що більш важливо, отримані комплекси можна використовувати як реверсивний сенсор флуоресценції для CN^- . Здатність розпізнавання сенсорі досліджували шляхом флуоресцентного титрування, графіку Йова, 1-ЯМР-спектроскопії та розрахунків теорії функціональної щільності (DFT). Сенсор L1 показав швидкий відгук, хорошу селективність і чутливість до Cu^{2+} у водному розчині. Сенсор L1 може бути

використаний як потенційний матеріал для розпізнавання Cu^{2+} в низькій концентрації. [19]

Для багатофункціонального одночасного виявлення іонів застосовується інноваційна стратегія регулювання молекулярної полярності органічних речовин. Вона передбачає використання гідразиду 4-бром-2-гідроксибен родаміну В (RHBBr) як колориметричного та флуоресцентного багатофункціонального хемосенсора. Сенсор був розроблений та підготовлений шляхом інтеграції 4-бром-2-гідроксибензальдегіду з гідразидом родаміну В, і родаміну В як флуорофорну групу, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{CH}=\text{N}$ та $-\text{OH}$ як реакційний центр, атом Br як електрон-віднімаюча група. На основі теоретичного розрахунку за програмним забезпеченням Gaussian 09 RHBBr міг розпізнавати виключно Cu^{2+} , Al^{3+} і Ca^{2+} . Це також експериментально підтверджено різними колориметричними та флуоресцентними сигналами ввімкнення. Наприклад, селективне виявлення іонів Cu^{2+} в DMSO / H_2O (1/1, 10,0 mM HEPES pH 7,0) "неозброєним оком", коли колір змінився з безбарвного на рожевий. В оптимізованих умовах всі іони можна було виявити при дуже низьких концентраціях ($1,7 \times 10^{-7}$ M, $1,0 \times 10^{-8}$ M, $2,8 \times 10^{-7}$ M для Cu^{2+} , Al^{3+} і Ca^{2+} , відповідно). [20]

Новий і високоселективний флуоресцентний хемосенсор на основі 1,8-нафталіміду, 3, був розроблений і синтезований для швидкого виявлення Cu^{2+} у розчині $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (3:1, pH = 7,4) за допомогою чіткого механізму гідролізу завдяки його Cu^{2+} -стимулюючій властивості. При обробці Cu^{2+} реакція флуоресценції сенсора 3 при 550 нм різко зменшилась, що було видно неозброєним оком, і ця реакція супроводжувалася чіткою зміною кольору розчину; колір змінився з початкового жовтого на безбарвний. Ця зміна кольору відбулася внаслідок гідролізу 3, що стимулюється Cu^{2+} , що дало продукт, загашений флуоресценцією. Надихає те, що сенсор 3 демонстрував чудову чутливість, короткий час відгуку та сильне розпізнавання перешкод. Порівняно з допустимою кількістю Cu^{2+} (~20 мкМ) у питній воді, границя виявлення 3 для Cu^{2+} розрахована на 9,15 нМ, що набагато нижче кількості, визначеної

стандартами. Хемосенсор може бути успішно застосований для визначення Cu^{2+} у реальних водних зразках. Крім того, сенсор 3 може бути використаний як флуоресцентний датчик для виявлення Cu^{2+} в біологічних середовищах, демонструючи його низьку токсичність для організмів та хорошу проникність в клітини при візуалізації живих клітин. [21]

Було синтезовано і досліджено ліганд на основі 1,2,3-триазолу (L) на його чутливі здібності. Структуру рецептора L визначали методами FT-IR, ^1H ЯМР та ^{13}C ЯМР спектроскопічними методами. Рецептор L був сконструйований таким чином, що 1,2,3-триазольна одиниця діяла як зв'язуюча частина для іона металу. Було виявлено, що він відчуває ексклюзивний Cu^{2+} при pH 7,0, а електронне спектроскопічне дослідження підтвердило утворення комплексу між Cu^{2+} та азотом 1,2,3-триазольної одиниці, і він був високоселективним навіть у присутності інших металів, таких як Ca^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} та аніонів типу F^- , AcO^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . Флуоресцентні дослідження рецептора виявляють утворення зв'язування з міддю і гасять викид спорідненого ліганду. Дослідники вважають, що ці спостереження щодо взаємодії між 1,2,3-триазол і Cu^{2+} повинні послужити платформою для розробки нових хемосенсорів для виявлення іону міді. [22]

Для послідовного та специфічного виявлення Cu^{2+} та цистеїну (Cys) / гістидину (His) у чистому водному середовищі, був розроблений унікальний червоно-випромінюючий люмінесцентний сенсор на основі похідного дипіколіламіну (DPA), пов'язаного похідним рутенію (II) тритену (біпіридину) (Ru-DPA). Сенсор Ru-DPA демонстрував реакцію люмінесценції "ввімкнено-вимкнено" при 610 нм, конкретно до Cu^{2+} , супроводжуваний виразною зміною кольору люмінесценції неозброєним оком від безбарвного до оранжево-червоного. Крім того, Ru-DPA дозволив аналізувати Cu^{2+} з виявленням межі граничного значення до 0,04 мкМ. Крім того, створений ансамбль Ru-DPA-Cu виявив конкретно Cys / His на основі сильної спорідненості до Cu^{2+} до Cys та His, що спричинило значне збільшення люмінесценції комплексу Ru (II) на основі MLCT та відповідної хромогенної зміни від безбарвного до оранжево-червоного.

Ця стратегія виявлення конкурентно-витіснених іонів міді (II) запропонувала хорошу лінійність із низькою межею виявлення для Cys при 0,24 мкМ та His при 1,4 мкМ в чистому водному середовищі. Більше того, Ru-DPA виявляв надзвичайно низьку цитотоксичність ($> 90\%$ життєздатність у діапазоні концентрацій від 20 до 100 мкМ), чудову проникність мембрани і був успішно застосований для візуалізації люмінесценції Cu^{2+} і Cys / His в живих кісткових мезенхімальних стовбурових клітинах (BMSC) та риби Даніо. Результати продемонстрували великий потенціал Ru-DPA для моніторингу Cu^{2+} та Cys / His в екологічних та біологічних системах. [23]

Розроблено новий та ефективний флуоресцентний датчик з блоком піразину трифеніламіну. Він демонструє великий зсув Стокса (216 нм) внаслідок процесу внутрішньомолекулярного переносу протону в збудженому стані (ESIPT). Після комплексування з Cu^{2+} процес ESIPT був заблокований і флуоресценція сенсора гашена. Графік Жоба та результати ESI-MS показали, що стехіометричне співвідношення між сенсором і Cu^{2+} становило 1:1. Визначено межу виявлення $2,47 \times 10^{-8} \text{ моль} \times \text{L}^{-1}$. Сенсор може бути використаний для виявлення Cu^{2+} у практичних зразках з високою точністю. Крім того, з хемосенсора також можна зробити тест-смужки для якісного та кількісного виявлення Cu^{2+} . Результати цього дослідження дадуть нові ідеї щодо застосування нового сенсора флуоресценції в практичних зразках у майбутньому. [24]

Тут повідомляється про флуоресцентний сенсор на основі дансилу, що несе гліцилгліцинову групу (GG-Dns). Сенсор демонструє відповідну селективність та чутливість до Cu^{2+} у водних середовищах у широкому діапазоні pH (6–13) за допомогою механізму “вимкнення” флуоресценції. Визначена межа виявлення становить 0,29 мкМ (концентрація Cu^{2+}), а константа асоціації $3,09 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, зі стехіометричним співвідношенням координат 1:1. Сенсор демонструє належну ефективність виявлення Cu^{2+} у реальних зразках питної води, вказуючи на потенційну придатність GG-Dns навіть у складних середовищах. Крім того, у водних середовищах з pH нижче 6 GG-Dns чутливий до змін pH у вузькому

діапазоні та з функцією флуоресценції «ввімкнення-вимкнення». Характеристики чутливості виявлення Cu^{2+} можна віднести до координаційних характеристик GG-фрагмента до Cu^{2+} , тоді як реакція на рН призначається протонуванню групи диметиламіну групи Dns. Автори запевняють, що подальший розвиток цього сенсора та подібних йому подібних, може бути корисним у створенні ефективних флуоресцентних сенсорних систем з подвійною реакцією для широкого застосування як у біохімії, так і в медицині.[25]

2'-Гідрокси-2,4-діаміноазобензол (L1-OH), флуоресцентний хемосенсор, що містить орто-гідроксильну та аміногрупу для виявлення іона Cu^{2+} , був синтезований за допомогою реакції діазозв'язування. Видима зміна кольору L1-OH з жовтого на рожевий пояснюється координацією з Cu^{2+} . Режим зв'язування L1-OH з Cu^{2+} у співвідношенні 1:1 підтверджено УФ-титруванням, методом графіку Йова та експериментом хелатування етилендіамінтетраоцтової кислоти (EDTA). Тим часом неемісійний L1-OH (квантовий вихід флуоресценції, $\Phi = 0,003$) перетворився на флуоресцентний похідний бензотріазолу 2- (2-гідроксифеніл) -2Н-5-амінобензо [d] [1–3] триазол (L1 -ОН-ВТА) ($\Phi = 0,27$) додаванням Cu^{2+} , що підтверджувалося спектрами ВЕРХ та розрахунками DFT. L1-OH застосовували для кількісного виявлення Cu^{2+} з хорошою лінійною залежністю між поглинанням УФ, інтенсивністю флуоресценції та концентрацією Cu^{2+} , і виявляв високу селективність щодо Cu^{2+} в порівнянні щодо інших іонів металів (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} та Al^{3+}). Крім того, тест-папір, пофарбований L1-OH, продемонстрував колориметричне детектування вимочування в практичному зразку води з іонами Cu^{2+} (≥ 10 мкМ). L1-OH також може бути використаний як флуоресцентний сенсор для моніторингу іона Cu^{2+} у живих клітинах НерG2. Дане дослідження стає перспективною платформою для різноманітних дослідницьких застосувань в екологічних, біологічних та відносних сферах.[26]

Детекція виявлення Hg^{2+} і Cu^{2+} за допомогою одного органічного сенсора має практичне значення, але все ще залишається великою проблемою

впровадження детектування у чистому водному середовищі, уникаючи взаємних перешкод. Тут новий полімерний хемосенсор Р (МЕТА-со-RhВН – НВ – Ас) був виготовлений шляхом включення гідразонових фрагментів родаміну в полііонну рідину четвертинного амонію. Маючи позитивно заряджений характер полімерної основи, Р (МЕТА-со-RhВН – НВ – Ас) виявляв високу розчинність у воді та мав потенційну перевагу в мінімізації неспецифічного зв'язування. Що ще важливіше, Р (МЕТА-со-RhВН – НВ – Ас) може служити хемосенсором з двома аналітами для диференційного розпізнавання Hg^{2+} і Cu^{2+} у чистих водних середовищах на основі унікальної поведінки реакції, що залежить від УФ-опромінення. Зокрема, Hg^{2+} відчувався виключно через посилення флуоресценції за відсутності УФ-опромінення, тоді як селективна колориметрична реакція на Cu^{2+} була досягнута при УФ-опроміненні. Зокрема, отримуючи вигоду від електростатичного впливу одиниць МЕТА- на рецептори RhВН – НВ – Ас, Р (МЕТА-со-RhВН – НВ – Ас) може розрізняти Hg^{2+} і Cu^{2+} під час їх співіснування без виникнення взаємних перешкод. Отже, було досягнуто селективного та диференційного визначення Hg^{2+} і Cu^{2+} в чисто водних умовах, що виявилось придатним для кількісного аналізу реальних зразків води.[27]

У цій роботі [28] нещодавно синтезоване похідне 1,3,4-оксадіазолу, заміщеного тіофеном, а саме 2 - (- 4- (тіофен-3-іл) феніл) -5- (5- (тіофен-3-іл) тіофен-2 -іл) -1,3,4-оксадіазол [ТТО] характеризується як хемосенсор для виявлення іонів металів Cu^{2+} , Fe^{2+} та Ni^{2+} за допомогою досліджень поглинання та флуоресценції. Вони виявили, що при зміні середовища хемосенсор демонструє різну поведінку з іонами металів Cu^{2+} , Fe^{2+} та Ni^{2+} . У середовищі етанол-вода (1/1, рН 7,2) при різній концентрації Fe^{2+} хемосенсор вимикає флуоресценцію, тоді як іони металів Ni^{2+} і Cu^{2+} викликали сильний поворот на флуоресценцію у вода/метанол (1/1, рН 7,2) і ацетонітрил/вода (1/1, рН =7,2) середовища. Конкурентні результати експериментів з іонами металів показали, що хемосенсор є високоселективним для розпізнавання іонів Cu^{2+} , Fe^{2+} та Ni^{2+} без втручання інших іонів металів (Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Na^+ та Mn^{2+}). Межа виявлення хемосенсора для всіх цільових іонів металів знаходиться в

межах 0,5-3 мкМ. Час виявлення для цільових іонів металів показує менше 6,5 хвилин, що свідчить про високочутливу природу ТТО. Граббінг Йова вказує, що стехіометрія зв'язку між хемосенсорним ТТО та цільовими іонами металів становить 1: 1 для іонів Cu^{2+} , Fe^{2+} та Ni^{2+} відповідно. Крім того, лінійне зміна інтенсивності флуоресценції хемосенсора при різних концентраціях іонів металів передбачає можливість кількісного виміру цільових іонів металів. Таким чином, їхні експериментальні дані дуже переконливо свідчать про те, що в майбутньому ТТО можна буде використовувати в якості хемосенсора для виявлення іонів металів Cu^{2+} , Fe^{2+} та Ni^{2+} .

Новий флуоренмісний піридин-2,6-дікарбоксамід (3) як ефективний флуоресцентний і колориметричний катіонний сенсор був успішно синтезований і добре охарактеризований з використанням FT-IR, ЯМР, ESI^+ -MS і елементного аналізу. Здатність хемосенсора 3 зв'язувати іони металів в присутності різних іонів металів була досліджена з використанням УФ-видимих, флуоресцентних експериментів, і результати показали бажану селективність і значну чутливість хемосенсора 3 для виявлення іонів Cu^{2+} і Pb^{2+} . Константа асоціації (Ka) комплексів 3- Cu^{2+} і 3- Pb^{2+} склала $8,89 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ і $5,65 \cdot 10^8 \text{ M}^{-2}$ відповідно. Отримані значення межі виявлення (LOD) ($1,49 \times 10^{-6} \text{ M}$ для Cu^{2+} і $2,31 \times 10^{-6} \text{ M}$ для Pb^{2+}) ясно показали значну чутливість хемосенсора 3. Легкість синтезу та вражаюча чутливість та селективність щодо Cu^{2+} і Pb^{2+} є основними особливостями цього катіонного хемосенсора. [29]

Успішно розроблено високочутливий та селективний колориметричний тест з використанням органічної сполуки, а саме 2-ацетилпірролу тіосемікарбазону (АРТ), для ефективного розпізнавання іонів Cu^{2+} у водному середовищі. Оптимізацію АРТ в якості колориметричного хемосенсора вивчали за допомогою УФ-спектроскопії. Розроблений хемосенсор в DMSO / Tris-HCl, 1: 1, буфер рН 7 не виявляв жодних перешкод від 15 різних іонів металів. Межа виявлення сенсора для Cu^{2+} становила 19,7 мМ. DMSO продемонстрував сприятливе сполучення з АРТ в якості середовища для АРТ, щоб діяти як хемосенсор, з використанням методу COSMO-RS. Програма NCI-RDG показала,

що нековалентна взаємодія утворюється між АРТ та Cu^{2+} , діючи як хемосенсор. Використовуючи спостереження неозброєним оком, розроблені тест-смужки АРТ також успішно розпізнавали іони Cu^{2+} у різних типах зразків води. Як запевняють дослідники, хемосенсор АРТ може бути альтернативним сенсором для розпізнавання Cu^{2+} у зразках води без використання дорогих та висококласних приладів. Сенсор є більш доступним, портативним та зручним для користування, і його також можна використовувати без спеціального навчання. [30]

Сенсор посилення флуоресценції (1), отриманий з піренмісної основи Шиффа, був розроблений і синтезований для виявлення Ag^+ і Cu^{2+} у водних розчинах. У буферному розчині THF - HEPES (20,0 мМ HEPES, 1: 9, pH 7,4) сенсор 1 показує високоселективне і чутливе розпізнавання посилення флуоресценції Ag^+ з співвідношенням зв'язування 1:1 (сенсор 1: Ag^+) із межею виявлення 4,8 нМ. У буферному розчині THF-HEPES (20,0 мМ HEPES, 3:7, pH 7,4) сенсор 1 показує високоселективне і чутливе розпізнавання посилення флуоресценції Cu^{2+} з співвідношенням зв'язування 1:2 (сенсор 1: Cu^{2+}) із межею виявлення 4,2 нМ. Подальші дослідження за допомогою експериментів ЯМР і УФ-видимої області показують, що різне флуоресцентне розпізнавання Ag^+ і Cu^{2+} обумовлено різними способами зв'язування 1- Ag^+ і 1- Cu^{2+} в різних розчинах. Крім того, сенсор 1 також може запропонувати флуоресцентне виявлення Cu^{2+} у водопровідній воді з високою чутливістю, яка нижча за верхню межу питної води, встановлену ЕРА. Загалом, ця робота може забезпечити зручне та ефективне виявлення Ag^+ та Cu^{2+} у буферних водних розчинах.[31]

Авторами представлений колориметричний хемосенсор хелатного типу TAMS (6,6' - ((1E, 1'E) - ((тіобіс (2,1-фенілен)) біс (азаніліліден)) біс (метаніліліден)) біс (2-метоксіфенол)) який був розроблений для визначення Co^{2+} і Cu^{2+} у водному розчині. TAMS може виявляти Co^{2+} і Cu^{2+} за чіткою зміною кольору з безбарвного на жовтий з низькими межами виявлення (0,66 мкМ для Co^{2+} і 0,88 мкМ для Cu^{2+}). TAMS може кількісно визначати як Co^{2+} , так і Cu^{2+} в пробах води. TAMS- Cu^{2+} можна відрізнити від TAMS- Co^{2+} за допомогою GSH.

На основі УФ-видимих експериментів, ESI-мас, FT-IR і теоретичних розрахунків були продемонстровані механізми дії TAMS на Co^{2+} і Cu^{2+} . [32]

Хемосенсор вже продемонстрували потенціал для виявлення і візуалізації іонів металів в розчинах і біологічних системах, однак їх застосування для аналізу ґрунту обмежена. У цьому дослідженні вивчається потенціал використання хемосенсорів для виявлення обмінного Cu^{2+} в ґрунтах за допомогою якісного (візуальна зміна кольору розчину) і кількісного (спектрофотометрія UV-Vis) підходів. Монтморилоніт і каолінові глини були леговані розчинами $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ від 2,5 до 50 мМ, а зразки забрудненого ґрунту були взяті з історичного мідного рудника. Обмінний Cu^{2+} екстрагували з використанням стандартного методу обміну катіонів CaCl_2 , і концентрацію Cu^{2+} в отриманих розчинах визначали спектрофотометрією UV-Vis з використанням хемосенсорів і порівнювали з традиційним аналізом ICP-MS. Аналітичні результати показали, що хемосенсор забезпечує візуальний відгук у забруднених ґрунтах при концентраціях 25 мМ і кількісне визначення до концентрацій 1мМ з використанням спектрофотометрії UV-Vis. Ця робота демонструє перший зареєстрований хемосенсор для обмінного Cu^{2+} із застосуванням в ґрунтових системах. [33]

Розроблений та синтезований новий хемосенсор L на основі ефіру кумарин-халкон-корона, який виявив високу селективність щодо колориметричного виявлення Al^{3+} і Cu^{2+} . L може контролювати Al^{3+} і Cu^{2+} за допомогою чітких кольорових змін від легкого жовтого до рожевого та до оранжевого відповідно.. Селективність L по відношенню до Al^{3+} та Cu^{2+} не перешкоджала великій кількості співіснуючих іонів і виявилася оборотною. За допомогою спектрометричного титрування, графіку Йова, мас-спектрометрії, титрування ЯМР 1H та аналізу ІЧ-спектроскопії було одностайно підтверджено, що сенсор L мав стехіометричне співвідношення 1: 1 з Cu^{2+} , і 1: 2 з Al^{3+} . У той же час були запропоновані деякі можливі режими зв'язку та механізми зондування, а оптимізована структура датчика L та його механізм зондування для Al^{3+} та Cu^{2+} були підтверджені розрахунками методів DFT.[34]

Новий і ефективний колориметрический хемосенсор на основі фталазін-імідазолу (E) -1- (2 - ((1H-імідазол-2-іл) метилен) гідразин) фталазін NNI був синтезований і випробуваний для виявлення іонів Cu^{2+} та Co^{2+} в буферному розчині. NNI може досліджувати Cu^{2+} і Co^{2+} зі зміною кольору з безбарвного на жовтий. Стехиометрія комплексоутворення NNI по відношенню до Cu^{2+} і Co^{2+} , відповідно, була підтверджена як співвідношення 1: 1 і 2: 1 за результатами графіка роботи і ESI-маси. Межі виявлення NNI для кожного металу склали 0,12 мкМ і 65 нМ, що нижче рекомендацій BOOЗ (31,5 мкМ для Cu^{2+}) і рекомендацій Агентства з охорони навколишнього середовища США (EPA) (1,7 мкМ для Co^{2+}). Кількісне визначення NNI для кожного металу було успішним в реальних пробах води. Cu^{2+} -NNI може виявляти S^{2-} без перешкод, коли співіснують інші аніони. Виявлення Cu^{2+} , Co^{2+} і S^{2-} серед різних іонів металів і аніонів було успішно підтверджено за допомогою тестових паперів, забарвлених NNI і Cu^{2+} -NNI. Процеси виявлення Cu^{2+} , Co^{2+} і S^{2-} за допомогою NNI були з'ясовані за допомогою УФ-видимого титрування, ESI-мас, FT-IR, 1 Н ЯМР-титрування і розрахунків методом DFT. [35]

Колориметричний та флуориметричний сенсор LPT, (E) -1 - ((піридин-4-іл) метилен) тіосемікарбазид синтезований та охарактеризований рентгенівським монокристалічним аналізом, 1 Н-ЯМР, ESI-MS, UV-Vis спектрами та елементним аналізом. Сенсор LPT функціонував як здвоєний іонний датчик для виявлення важливих іонів металів Cu^{2+} і Ag^+ в розчині метанол-вода (1: 1) у присутності інших катіонів (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} та Fe^{2+}), на основі підходу з передачею сигналів зв'язування, де як фрагмент тіосечовини, так і атом N піридину діють як зв'язувачі для іонів Ag, і тільки атом N піридину діє як зв'язувач для Cu^{2+} . Стехиометрія зв'язку сенсора LPT з іонами металів Cu^{2+} та Ag^+ була підтверджена графіком Йова, спектральним аналізом ESI-мас та дослідженнями DFT. Межі колориметричного виявлення досягали 1,7 та 2,2 мкМ для Cu^{2+} та Ag^+ , а межі флуориметричного виявлення - до 1,6 мкМ для іонів Ag^+ . L був успішно застосований для визначення іонів Cu^{2+} та Ag^+ у реальних зразках води. [36]

Молекулярний рецептор R1 на основі ібупрофену (N- [2 - [(2-гідроксibenзіліден) аміно] етил] -2- (4-ізобутилфеніл) пропіонамід) був розроблений для виявлення іона Cu^{2+} у водному середовищі, методами абсорбції і флуоресценції. Константи зв'язування і межі виявлення показали значну чутливість. Методи SEM і PXRD були використані для встановлення утворення комплексу між R1 і іоном Cu^{2+} , а також показали багатообіцяючу поведінку наноматеріалу. Експерименти з конкурентного зв'язування показали селективність іона Cu^{2+} в присутності іонів інших металів у водному середовищі. Дослідження оборотності для хемосенсорів R1 були вивчені, і EDTA використовувалася в якості відновлюючого агента. Сильне хелатування через атоми -N і -O рецептора R1 підсилює зміну кольору, що селективно ініціюється іоном Cu^{2+} і виявляється колориметричною методами. Теоретичні розрахунки використовувалися для підтвердження експериментальних спостережень в молекулярній системі відліку. [37]

Специфічний сенсор для Cu^{2+} , 2-аміно-3- (BODIPYметиленаміно) малеонітрил (BDM), був синтезований простим зневодненням між BODIPY та діаміномалеонітрилом. Cu^{2+} може бути розпізнаний BDM над іншими конкуруючими іонами металів в ацетонітрилі з чіткою реакцією на сигнал емісії флуоресценції. Після додавання Cu^{2+} до BDM в ацетонітрилі максимальне поглинання приблизно при 530 нм на довшій довжині хвилі згасало, а випромінювання при 530 нм "запалювалось" одночасно. Посилення інтенсивності флуоресценції може досягати максимум у 204 рази більше інтенсивності розчину BDM-холостого. Ефект "вимкнення" флуоресценції встановлюється відповідно до реакції швидкої внутрішньомолекулярної окислювальної циклізації, спричиненої Cu^{2+} , яка може бути виведена з утворення імідазольного кільця, що додається до продукту циклізації (2-BODIPY-1H-імідазол-4,5 - дикарбонітрил, BMC). Аналіз монокристалічної структури сенсора BDM та продукту циклізації BMC додатково продемонстрував цю окислювальну циклізацію. Нарешті, властивість розпізнавання Cu^{2+} BDM була перевірена в клітинах SiHa та живих данію. Крім того, крізь гематоенцефалічний бар'єр данію

можна проникнути за допомогою барвника BDM, а нейронні клітини в мозку зафарбувати. [38]

У цьому дослідженні високоселективний флуоресцентний сенсор (E) -2 - ((2 (бензо [d] тіазол-2-іл) хінолін-8-іл) окси) -N' - ((7- (діетиламіно) - 2-оксо -2H-хром-3-іл) метилена) ацетогідразид (TQC) був синтезований з 2-метілхінолін-8-ола і 4- (діетиламіно) -2-гидроксibenзальдегідом, і його структура була охарактеризована за допомогою ¹ H ЯМР, ¹³ C ЯМР, ESI-HR-MS і розрахунком теорії функціонала щільності (DFT). Сенсор TQC показав очевидну флуоресцентну реакцію «включено-виключено-включено» на Cu²⁺ в буферній системі ДМСО / HEPES (3: 2, pH=7,4). Межі виявлення сенсора TQC становили 0,06 мкМ для Cu²⁺. Крім того, сенсорний TQC показав стехіометрію зв'язування 1: 1 з Cu²⁺. Оптимальний діапазон pH сенсора TQC і TQC-Cu²⁺ становив 3-8. Подальші дослідження продемонстрували, що сенсор TQC можна перетворити в тестові паперові смужки для якісного визначення Cu²⁺, і показали послідовну флуоресцентну біовізуалізацію Cu²⁺ в клітинах HeLa. [39]

Був синтезовано новий колориметричний та флуориметричний двофункціональний сенсор TSA на основі тіофену, який може сильно відчувати іони Al³⁺ і Cu²⁺ у водному розчині за допомогою двох підходів: значного посилення флуоресценції, спричиненого Al³⁺, і видимої зміни кольору від безбарвного до жовтого, спричиненого Cu²⁺. Сенсор TSA показав спорідненість лише до Al³⁺ та Cu²⁺ навіть у присутності інших конкуруючих іонів металів з низькими межами виявлення 49 нМ та 0,217 мкМ відповідно. Механізми TSA для зондування Al³⁺ і Cu²⁺ базувались на координації іонів металів TSA, що було продемонстровано HR ESI-MS та титруванням ¹ H ЯМР. Крім того, сенсор TSA був успішно застосований для кількісної оцінки Al³⁺ і Cu²⁺ в екологічних зразках води та продуктів харчування з хорошою точністю та чутливістю. Крім того, тест-смужки / діоксид кремнію на основі TSA можуть зручно і практично виявляти і розрізняти Al³⁺ і Cu²⁺ у воді. Крім того, TSA також застосовувався для виявлення Al³⁺ в живих клітинах HeLa. Ця робота забезпечує новий підхід з легко синтетичним шляхом і економічно дешевим для надчутливого, селективного,

кількісного і диференційного виявлення Al^{3+} і Cu^{2+} в екологічних, харчових і біологічних системах. [40]

Простий хемосенсор, 6- (1H-пірол-2-іл) -5,6-дигідро-бензо [4,5] імідазо [1,2-с] хіназолін (1), був синтезований за допомогою простої реакції нуклеофільного приєднання у поєднанні з конденсацією основи Шиффа. Сенсор 1 активний відносно емісії і може бути використаний як одноразовий сенсор флуоресценції для Cu^{2+} у розчині $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (99,5%). Крім того, отриманий комплекс Cu^{2+} -1 вибірково реагував на пірофосфат (PPi) серед різних аніонів на основі флуоресцентного одноразового сигналу. Крім того, сенсор можна використовувати для виявлення Cu^{2+} та PPi в клітинах HeLa. [41]

Нове похідне тіофенгідразиду TSB було синтезовано та використано як колориметричний сенсор неозброєним оком для Cu^{2+} шляхом зміни кольору з безбарвного на жовтий, а також зеленого флуоресцентного сенсора включення для Al^{3+} в DMSO / H_2O (1/1) розчину. Двофункціональний хемосенсор TSB для зондування $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ демонстрував відмінні властивості селективності, чудову чутливість, хорошу характеристику проти заважаючих іонів, миттєву реакцію, широкий робочий діапазон pH та хорошу оборотність. Межі виявлення TSB для $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ становлять лише 46,5 нМ та 32,7 нМ, відповідно. Режим зв'язування TSB з $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ у співвідношенні 1:1 був доведений спектрометричними титруваннями, графіками Йова, FTIR, 1 H ЯМР та HRMS-аналізом. Більше того, хемосенсор TSB був успішно використаний для виявлення Cu^{2+} і Al^{3+} у реальних екологічних зразках води та їжі з високою надійністю, демонструючи його практичну придатність [42]

Розроблено та синтезовано новий колориметричний хемосенсор C1 на основі індола [2,3-а] карбазолу. Оптичні властивості C1 досліджували за допомогою УФ-спектроскопії, УФ-титрування та флуоресцентної спектроскопії. Значення HOMO та LUMO C1 були отримані з використанням розрахунків теорії функціональної щільності (DFT). Результати показують, що C1 має специфічну селективність та високу чутливість для виявлення іонів Cu^{2+} та Fe^{3+} порівняно з іонами металів (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ,

Ba²⁺). Наявність іонів Cu²⁺ призводить до видимої зміни кольору від жовтого до безбарвного у розчині ацетонітрилу, особливо. Більше того, встановлено, що межа виявлення для аналізу іонів Cu²⁺ і Fe³⁺ становить $2,93 \times 10^{-7}$ М та $4,10 \times 10^{-7}$ М, відповідно. Тому С1 повинен мати потенційне застосування як практичний колориметричний хемосенсор для одночасного виявлення Cu²⁺ і Fe³⁺ у навколишньому середовищі та біологічних системах. [43]

Два нейтральних іридієвих комплекси з L-аланіном в якості додаткових лігандів, (thp) 2Ir (L-аланін) (Ir1) (thp = 2 (тіофен2-іл) піридин) і (btp) 2Ir (L-аланін) (Ir2) (btp = 2 (бензо [b] тіофен-2-іл) піридин) були синтезовані і досліджені. Твердотільні структури розроблених Ir1 і Ir2 були підтверджені методом одноразової рентгенівської дифракції. Комплекси Ir (III) Ir1 і Ir2 демонструють інтенсивне жовте і червоне випромінювання відповідно з високими квантовими виходами в безкисневому розчині ацетонітрилу при кімнатній температурі. Два комплекси продемонстрували значне оборотне гасіння фосфоресценції при зв'язуванні з іоном Cu²⁺, а стехіометрії зв'язування становили приблизно 1: 1,1. Експерименти по ЯМР-титрування показали, що координація Cu²⁺ з атомами азоту L-аланінових лігандних комплексів індукують значні зміни оптичних сигналів. Ця робота показала, що нові фосфоресцентні сенсори на основі комплексів іридію можуть бути реалізовані шляхом введення простих амінокислотних допоміжних лігандів. [44]

Було синтезовано та охарактеризовано новий хемосенсор H3L біс-(саямо). Було виявлено, що сенсорна молекула може вибірково розпізнавати Cu²⁺, а її L-Cu²⁺ дуже чутливий до виявлення S²⁻ аніону, аргініну та лізину при розчиненні в етаноловому розчиннику. Сенсор H3L може бути використаний для ідентифікації релейного сенсора для Cu²⁺, тоді як L -Cu²⁺ розпізнає S²⁻ аніони, аргінін та лізин з високою селективністю та чутливістю у прийнятному фізіологічному діапазоні рН. Межа виявлення сенсорної молекули H3L становить $1,02 \times 10^{-6}$ М, а константа її зв'язку з Cu²⁺ становить $1,54 \times 10^6$ М⁻¹. Межа виявлення L-Cu²⁺ як сенсора розрахована як $5,57 \times 10^{-7}$ М, а його константи зв'язування з S²⁻ аніоном, аргініном та лізином становлять $2,80 \times 10^{-5}$ М, $5,32 \times$

10^{-6} М та $5,94 \times 10^{-6}$ М відповідно. Кристалічну структуру комплексу Cu (II) $[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 2\text{NO}_3$ з молекулою сенсора H3L визначали методом монокристалічної рентгенівської кристалографії. [45]

Тут представлений новий колориметричний і флуориметричний хемосенсор «ВКЛ-ВИКЛ»; 1N-аліл-2- (2,5-диметоксифеніл) -4,5-дифеніл-1H-імідазол (ADPPI) був сконструйований для послідовного визначення іонів Cu^{2+} і S^{2-} у водних середовищах. Взаємодію між хемосенсором ADPPI і катіонами різних металів досліджували за допомогою УФ-видимої і флуориметричної спектроскопії. ADPPI показав сприятливу і хорошу взаємодію з іонами Cu^{2+} , даючи розчин синього кольору з піком при 610 нм з синьою флуоресценцією при $\lambda_{\text{em.}} = 447$ нм. Отриманий комплекс між іонами Cu^{2+} і ADPPI може бути використаний в якості каскадного сенсора для виявлення іонів S^{2-} . Межі виявлення (LOD) становили 1,01 нМ і 1,25 мкМ для іонів Cu^{2+} і S^{2-} , відповідно (найнижчі між сімейством колориметричних та флуориметричних хемосенсорів). Для подальшого підвищення застосовності запропонованого методу вчені вимірювали концентрацію іонів Cu^{2+} та S^{2-} у зразках води в навколишньому середовищі. [46]

Простий хемосенсор на основі урацилу (UraCS) був розроблений для послідовного виявлення Cu^{2+} і CN^- у водному розчині ацетонітрилу. Сенсор UraCS продемонстрував високу селективність, високу чутливість і швидку реакцію на іони міді в присутності інших конкуруючих катіонів, включаючи Cd^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} і K^+ . У присутності Cu^{2+} , UraCS забезпечив чітку зміну кольору від безбарвного до темно-жовтого, утворюючи комплекс зі стехіометрією 2: 1 і зворотною зміною кольору після додавання CN^- до сенсора, що містить комплекс UraCS-Cu^{2+} . Що ще важливіше, результати підтвердили, що UraCS має широколійний діапазон виявлення від 3,0 до 150 мкМ щодо іонів Cu^{2+} . Розрахункова межа виявлення для іонів Cu^{2+} була низькою і становить 0,28 мкМ. Більше того, взаємодія UraCS з Cu^{2+} викликає значне гасіння флуоресценції при 378 нм. Комплекс UraCS-Cu^{2+} може бути успішно застосований для виявлення ціанід-іонів за допомогою

методу витіснення Cu^{2+} . Вільний UraCS був відновлений після додавання іонів CN^- за кілька секунд завдяки утворенню стабільного ціаністого комплексу міді $\text{Cu}(\text{CN})_x$. Розрахунок DFT також був проведений для кращого розуміння чутливого механізму Cu^{2+} . Крім того, хемосенсор UraCS був успішно використаний при приготуванні тест-смужок та підтримуваного силікагелю для виявлення іонів Cu^{2+} та CN^- у водному середовищі та реальних зразках води. [47]

Новий флуоресцентний хемосенсор на основі пептиду (DGC) на основі приєднаного до дансилу дипептиду (Gly-CysNH_2) був синтезований за допомогою технології SPPS. DGC демонстрував високочутливу детекцію іонів кадмію (II) у 100% водних розчинах через флуоресцентну реакцію "включення" та межі виявлення 14,5 нМ. З іншого боку, флуоресценція DGC майже повністю згасала із швидким часом реакції, коли при додаванні іонів Cu^{2+} до розчинів DGC межі виявлення Cu^{2+} становили 26,3 нМ. Крім того, стехіометрія зв'язування 2:1 DGC з Cd^{2+} та Cu^{2+} була підтверджена графіком Йова, флуоресцентним титруванням та даними HR-MS. Що ще важливіше, тести МТТ та експерименти з флуоресцентною візуалізацією припустили, що DGC має видатну мембранну проникність та гіпотоксичність і може бути ефективним флуоресцентним хемосенсором для виявлення Cd^{2+} та Cu^{2+} двома різними режимами відповіді в живих клітинах LNCaP. [48]

Створено селективний і чутливий послідовний двухрежимний флуоресцентний хемосенсор ВТР-LU з послідовним співвідношенням / виключенням для розпізнавання багатофлуоресцентних сигналів Cu^{2+} на основі бензотіазольного каркасу. Структура сенсора ВТР-LU і з'єднання 1 підтверджена ЯМР і HRMS. При низькій концентрації Cu^{2+} співвідношення сигналів флуоресценції пояснюється відновленням процесу ESIPT ВТР допомогою Cu^{2+} індукованого гідролізу 2-піколінової формиату в ВТР-LU. При високій концентрації Cu^{2+} інтенсивність випромінювання флуоресценції поступово знижувалася, що могло бути пов'язано з хелатування отриманого з'єднання ВТР з Cu^{2+} для посилення ефекту гасіння флуоресценції. Більш того, сенсор ВТР-LU успішно використовувався для виявлення Cu^{2+} в сироватці теляти і розчині

бичачого сироваткового альбуміну. Це може надати новий аналітичний інструмент для виявлення Cu^{2+} в розчині і сироватці. [49]

У цій роботі для розпізнавання Cu^{2+} було синтезовано флуоресцентний хемосенсор на основі гідрофільного нафталіміду (сенсор 1), в якому для поліпшення гідрофільності вводили 2- (2-аміноетокси) етанол, а основа Шиффа виконувала роль багатодентатного ліганду для Cu^{2+} . Фактори впливу, механізм зондування та відновлюваність сенсора 1 для зондування Cu^{2+} систематично досліджували. Було встановлено, що сенсор 1 демонстрував довжину хвилі випромінювання 532 нм при збудженні у видимому світлі (436 нм), а хороша розчинність у воді дозволила використовувати його у водних середовищах. Він може вибірково реагувати з Cu^{2+} над іншими іонами звичайних металів, утворюючи протягом 1 хв комплекс 2:1 і призводити до значного гасіння флуоресценції. Зміна флуоресценції була лінійною до 0,5–10,0 мкмоль/л Cu^{2+} з низькою межею виявлення $3,74 \times 10^{-8}$ моль/л. Сенсор 1 був успішно використаний для аналізу Cu^{2+} у зразках води, а також для візуалізації клітинного Cu^{2+} . [50]

Простий хемосенсор на основі юлолідину (JT) був розроблений та синтезований за одну стадію конденсації. JT продемонстрував чудову селективність та чутливість при реакціях включення-вимкнення на Zn^{2+} та Cu^{2+} щодо інших біологічно важливих іонів металів у водних середовищах. Після додавання іонів Zn^{2+} , JT виявляв значний синій зсув випромінювання з наступним посиленням, тоді як при Cu^{2+} інтенсивність флуоресценції JT повністю зникла. Спорідненість зв'язування 1: 1 між JT та Zn^{2+} / Cu^{2+} була запропонована за допомогою аналізу графіка Йова. Межа виявлення для іонів Zn^{2+} та Cu^{2+} досягла при $3,5 \times 10^{-8}$ М та $1,46 \times 10^{-6}$ М відповідно. Механізм зондування JT із $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ підтримувався розрахунками DFT. На основі фотофізичних досліджень та середовища його оборотності з ЕДТА були виготовлені молекулярно-логічні механізми. Крім того, JT був успішно створений для виявлення внутрішньоклітинних іонів Zn^{2+} у живих клітинах шляхом реакції включення. [51]

Таблиця 1.1.

Характеристики основних хемосенсорів для визначення купруму

Методика № []	Речовина (сенсори)	Колір Люмінесценції	pH середовища	Межа виявлення	Заважаючі йони	$\lambda_{fl}/ab., nm$
1 [12]	APA-Rh	від світло-жовтого до червоного	DMSO:H ₂ O (4:1)	1,04 мкМ	Fe ³⁺	540
2 [13]	RD	рожевий	CH ₃ CN/H ₂ O (7:3)	0.26 мкМ	-	565
3 [14]	1	рожевий	CH ₃ CN-HEPES pH = 7,4 1: 9	100 мкмоль	Hg ²⁺	545
4 [15]	RHA	рожевий	PBS буфер pH=5	0,69 мкМ і 0,18 мкМ	-	435
5 [16]	H5L	від світло-жовтого на темно-коричневий	EtOH/H ₂ O pH = 7.2	3.07×10^{-8} М	Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺	400
6 [17]	L	від безбарвного до рожевого	pH = 4-11 CH ₃ CN:H ₂ O 1:9	4.59×10^{-7} М	-	560
7 [18]	RS	насичений рожевий	CH ₃ CN:H ₂ O 9:1	263 пМ	Fe ³⁺	521
8 [19]	L1 та L2	рожевий	pH = 5 CH ₃ CN/H ₂ O 7:3	2,11 мМ	Cr ³⁺ та Ni ²⁺	580-578
9 [20]	RHBr	від безбарвного до рожевого	pH = 7,0 DMSO/H ₂ O	$1,7 \times 10^{-7}$ М	Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Ca ²⁺ , Hg ²⁺	561
10 [21]	3	з початкового жовтого на безбарвний	pH = 7,4 CH ₃ CN/H ₂ O 3:1	9.15 нМ	-	550
11 [22]	L	з безбарвного на жовтий	pH = 7,4 CH ₃ CN:H ₂ O 1:9	-	-	302
12 [23]	DPA	від безбарвного до оранжево-червоного	pH = 7,4 (2-12) HEPES	0,04 мкМ	-	610

Методика № []	Речовина (сенсори)	Колір Люмінесценції	pH середовища	Межа виявлення	Заважаючі йони	$\lambda_{\text{fl/ab.}}$, nm
13 [24]	Сенсор з блоком піразину трифеніламінію	з оранжевого на чорний	EDTA	$2,47 \times 10^{-8}$ моль/л	-	629
14 [25]	GG-Dns	жовтий	pH = 7,4 (6–13)	0,29 мкМ	-	560
15 [26]	L1-OH	від жовтого до світло-рожевого	pH = 7,4 Буферний фосфат PBS	8,33 мкМ	-	505
16 [27]	полімерний хемосенсор P	рожевий	pH = 7,4 (H ₂ O)	0,15 мкМ	Hg ²⁺	560
17 [28]	ТТО	червоний	pH = 7,2 CH ₃ CN:H ₂ O	$5,93 \times 10^{-7}$	Fe ²⁺ та Ni ²⁺	403
18 [29]	піридин -2,6-дікарбоксамід (3)	жовтий	EtOH/H ₂ O	$1,49 \times 10^{-6}$ М	Pb ²⁺	268
19 [30]	АРТ	зелений	pH = 7,0 DMSO / Tris-HCl	19,7 мМ	Fe ³⁺ та Ni ²⁺	387
20 [31]	Сенсор 1	з блакитного на синій	pH = 7,4 THF/HEPES (1:9)	4,2 нМ	Ag ⁺	365
21 [32]	TAMS	з безбарвного на жовтий	pH = 7,0 bis-tris буфер/DMF 7:3	0,88 мкМ	Co ²⁺	400
22 [33]	HL	жовтий	pH = 7,0 MeOH/H ₂ O	1 мМ	-	408
23 [34]	L	від легкого жовтого до оранжевого	Спирт етиловий	$1,68 \times 10^{-7}$ М	Al ³⁺ , Mg ²⁺	504
24 [35]	NNI	з безбарвного на жовтий	pH = 7,0 (6.0–9.0) bis-tris буфер	0,12 мкМ	Co ²⁺ , S ²⁻	428

Методика № []	Речовина (сенсори)	Колір Люмінесценції	pH середовища	Межа виявлення	Заважаючі йони	$\lambda_{fl}/ab., nm$
25 [36]	LPT	з безбарвного на жовтий	pH =7,2 MeOH/H ₂ O HEPES буфер	1,7 мкМ	Ag ⁺	322
26 [37]	R1	від безбарвного до зеленого	pH =7,4 TRIS-буфер (триметамін)	2,12 мМ	-	502
27 [38]	BDM	від безбарвного до зеленого	CH ₃ CN	2.92×10^{-7} М	-	530
28 [39]	TQC	від яскраво-жовтого до оранжевого (ad), зелена (fl.)	pH= 7,4 DMSO/HEPES (3: 2)	0,06 мкМ	-	449
29 [40]	TSA	від безбарвного до жовтого	pH=7.4 (6-10) DMSO/H ₂ O	0,217 мкМ	Al ³⁺	384
30 [41]	Сенсор 1	синій колір	pH=5-8 H ₂ O/CH ₃ CN	49,6 нМ	пірофосфат PPi	432
31 [42]	TSB	з безбарвного на жовтий	pH = 3-11 DMSO/H ₂ O	46,5 нМ	Al ³⁺	410
32 [43]	C1	від жовтого до безбарвного	CH ₃ CN /H ₂ O 7/3	$2,93 \times 10^{-7}$ М	Fe ³⁺	439 (292 ab)
33 [44]	Ir1 і Ir2	з безбарвного на жовтий	Na ₂ EDTA	2.79×10^{-7} М 2.70×10^{-7} М	-	557, 594
34 [45]	H3L	блакитний колір	pH 3-11	$5,57 \times 10^{-7}$ М	S ²⁻	421
35 [46]	ADPPI	синій колір	pH =7,0 Bis-Tris буфер Ізопропанол/ Вода	1,01 нМ	S ²⁻	610 ab. 447 fl.
36 [47]	UraCS	від безбарвного до темно-жовтого	pH =7,0 (3-9) CH ₃ CN/H ₂ O 8:2	0,28 мкМ	CN ⁻	378

Методика № []	Речовина (сенсори)	Колір Люмінесценції	pH середовища	Межа виявлення	Заважаючі йони	$\lambda_{fl}/ab., nm$
37 [48]	DGC	Безбарвний	pH=7.4 HEPES	26,3 нМ	Cd^{2+}	515
38 [49]	BTP-LU	з синього на жовтий	pH=7.4 HEPES, DMF	$1.97 \times 10^{-8} M$	-	413
39 [50]	Сенсор 1	зелений	pH=7.4 (4.0–9.0) Фосфатний буфер	$3,74 \times 10^{-8}$ моль/л	-	532
40 [51]	JT	жовтий	pH=7.0 (7-11) DMSO: H ₂ O	$1,46 \times 10^{-6} M$	Zn^{2+}, Al^{3+}	510

У таблиці 1.1 подані узагальнені характеристики основних хемосенсорів в методиках для визначення купруму, умови проведення експерименту.

Як бачимо, важливою особливістю хемосенсорів є можливість визначення певних іонів, зокрема Cu^{2+} , в присутності інших металів, а також швидко реагувати на присутність даних іонів в розчині шляхом різкої зміни забарвлення. Селективне хелатування на основі сенсорів для Cu^{2+} інколи є утрудненим, оскільки виявленню Cu^{2+} заважають інші іони металів, такі як Co^{2+} , Ag^{+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} та інші. Це пов'язано, швидше за все, подібністю їх іонних радіусів або спорідненістю до лігандів. Тому важливим та перспективним є напрямок синтезу нових хемосенсорів, їх визначення та прогнозування властивостей, що дасть змогу отримувати нові аналітичні форми для чутливого та селективного визначення широкого кола іонів металів, зокрема Cu^{2+} .

Висновки до розділу 1

1. Описано поширення Купруму у природі, його основні фізичні та хімічні властивості та біологічну роль.

2. Наведено відомі хемосенсиори для визначення Cu^{2+} . Селективне хелатування на основі сенсорів для Cu^{2+} інколи є утрудненим, оскільки виявленню Cu^{2+} заважають інші іони металів, такі як Co^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} та інші. Тому важливим та перспективним є напрямок синтезу нових хемосенсорів, їх визначення та прогнозування властивостей, що дасть змогу отримувати нові аналітичні форми для чутливого та селективного визначення йона Cu^{2+} .

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Приготування вихідного розчину Купруму

Для дослідження використовували $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчин купрум (II) сульфату CuSO_4 , який готували шляхом розчинення наважки солі $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, зваженої на аналітичних терезах, масою 0,24905 г і доводили об'єм розчину дистильованою водою до 100 мл. Розчин купрум (II) сульфату з меншою концентрацією, готували шляхом послідовного розведення стандартного розчину.

2.2. Стандартизація розчину CuSO_4

Концентрацію розчину CuSO_4 встановлювали йодометрично за 0,02 моль-екв/л розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який був стандартизований стандартним 0,02 моль-екв/л розчином калій дихромату $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Розчин CuSO_4 титрували розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за присутності суміші Брунса до зникнення синього забарвлення. В результаті титрування солі Cu^{2+} , було витрачено 5,7 мл 0,02 моль-екв/л розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Було встановлено точну концентрацію CuSO_4 , яка становить $C=0,0114$ моль/л. Методика стандартизації детально описана в літературі [52].

2.3. Приготування буферних розчинів

Для дослідження використовували ацетатно-аміачний буфер. Для приготування буферу змішували 0,2 М розчин ацетатної кислоти CH_3COOH та 0,2 М розчин амоніаку NH_4OH . Розчин ацетатної кислоти CH_3COOH з концентрацією 0,2 М готували розведенням 47 мл концентрованої CH_3COOH кислоти (х. ч.) до загального об'єму – 1000 мл. Розчин амоніаку NH_4OH з концентрацією 0,2 М готували розведенням 17 мл концентрованого NH_4OH до загального об'єму – 1000 мл.

Буферні розчини з $\text{pH} = 4, 5, 6, 7, 8, 9$ готували шляхом змішування 0,2 М розчин ацетатної кислоти CH_3COOH та 0,2 М розчин амоніаку NH_4OH при одночасному встановленні точного значення pH за допомогою іоніметра (И-160М, електрод ЕСК-10601/7, pH 0-12) регулюючи значення pH відповідними розчинами. [53]

2.4. Методика синтезу реагенту

До розчину 0,51 г (1,47 ммоль) флуоресцеїн-гідразиду в 10 мл бутанолу додавали розчин 0,22 г (1,47 ммоль) *n*-диметиламінобензальдегіду в 3 мл бутанолу. Гомогенну суміш кип'ятили зі зворотним холодильником 2,5 год. Прозорий коричневий розчин залишали у морозильній камері. Через тиждень сформувався жовтий кристалічний осад, котрий відфільтрували, промивали 3 рази по 2 мл бутанолом, 4 рази по 2 мл толуолом, 3 рази гексаном. Продукт висушили в сушильній шафі при 90°C.

Одержали 0,41 г (59%). Жовтий кристалічний порошок. $T_{пл}$ 218–256°C

Маточний розчин залишали на 2 тижні, в цей час частина рідини випарувалась і утворювався рудий осад. Рідину декантували, осад промивали 2 рази толуолом, висушували в сушильній шафі при 85°C.

Одержали 0,16 г (23%). Жовтий кристалічний порошок. $T_{пл}$ 294–296°C

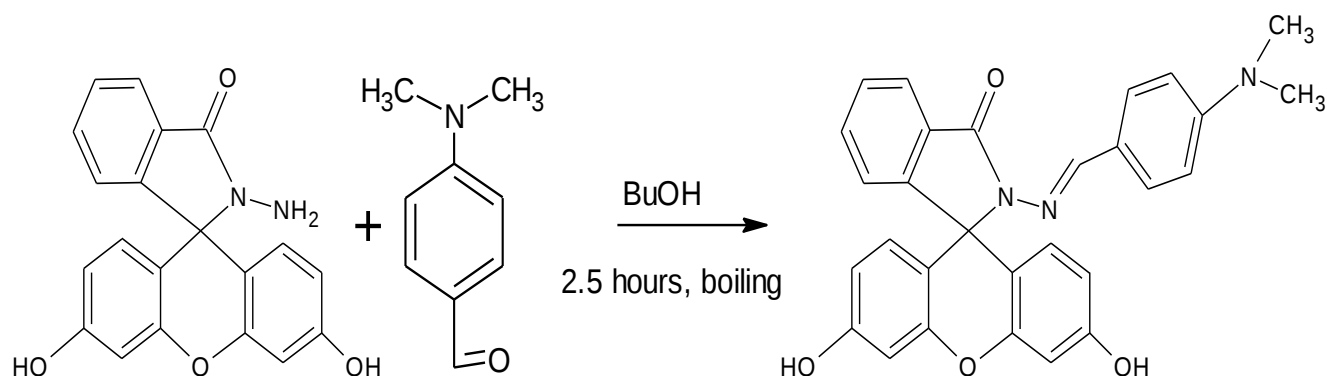


Рисунок 2.1. Схема синтезу реагенту.

2.4. Приготування розчину реагенту

Для отримання 25 мл спиртового розчину реагенту 121М, з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л та молярною масою 477,55 г/моль, наважку даного реагенту, зважували на аналітичних терезах, масою 0,011938 г, розчиняли в етиловому спирті (96% розчин) і доводили розчин спиртом до загального об'єму 25 мл. Формула реагенту зображена на рис. 2.1.

2.6. Використана апаратура

Вимірювання спектрів поглинання проводили спектрофотометром СФ-2000, як розчин порівняння використовували дистильовану воду.

Вимірювання спектрів люмінесценції проводили спектрофлюориметром Флюорат-02 Панорама.

Значення рН контролювали за допомогою електроду ЭС-10603 на іонімірі АІ-123.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. За даними методиками було приготовано вихідний розчин купрум (II) сульфату з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л та проведено його стандартизацію за методом йодометричного титрування $0,02$ моль-екв/л розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутності суміші Брунса.
2. Приготовано буферні суміші з $\text{pH} = 4, 5, 6, 7, 8, 9$ та розчин реагенту похідного гідразиду флуоресцеїну з *n*-диметиламінобензальдегідом (121M) з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. Розглянуто методику синтез похідного гідразиду флуоресцеїну з *n*-диметиламінобензальдегідом (121M), а також апаратуру, яка використовувалась для дослідження.

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Спектри збудження та люмінесценції для визначення оптимальної довжини хвилі

Різні люмінесцентні речовини з неоднаковою інтенсивністю випромінюють хвилі різної довжини, тобто випромінювання окремих спектральних ділянок. Для спектроскопії важливо знати, випромінювання якої частоти (довжини хвилі) речовина випромінює максимально. Для визначення цього використовують так звані криві збудження або спектр випромінювання. Щоб одержати таку криву необхідно провести вимірювання інтенсивності випромінювання люмінесценції.

Для визначення області максимального випромінювання розчину знімають його спектр інтенсивності і будують графічну залежність. Таким чином, досліджувана область максимального випромінювання в подальшому використовується при дослідженні цієї сполуки і кількісному його визначенні.

Чутливість і похибка спектрофотометричних визначень залежить від вибраного інтервалу довжин хвиль випромінюваного світла при люмінесценції. Оптимальна спектральна область в якій проводяться фотометричні вимірювання визначається спектрами інтенсивності люмінесценції фотометруючого комплексу і реагенту, який використовують.

З рис 3.1.(2, 2*) видно, що спектр збудження (1) для похідного гідрозиду флуоресцеїну з *n*-диметиламінобензальдегідом спостерігається при $\lambda = 490$ нм, а люмінесценції при $\lambda = 520$ нм. На спектрі (1, 1*) бачимо спектр збудження утвореного комплексу (1) реагенту з Купрумом, який спостерігається при $\lambda = 488$ нм та спектр люмінесценції (1*) комплексу при $\lambda = 526$ нм. Найбільш наочним є різницевий спектр (3, 3*) в якому присутні тільки ті сигнали, інтенсивність яких у ході експерименту змінилася. Спектр показує збудження комплексу при довжині хвилі $= 488$ нм та люмінесценції при $\lambda = 526$ нм.

Також для реагенту та утвореного комплексу спостерігається спектр збудження (1, 2) при $\lambda = 415$ нм.

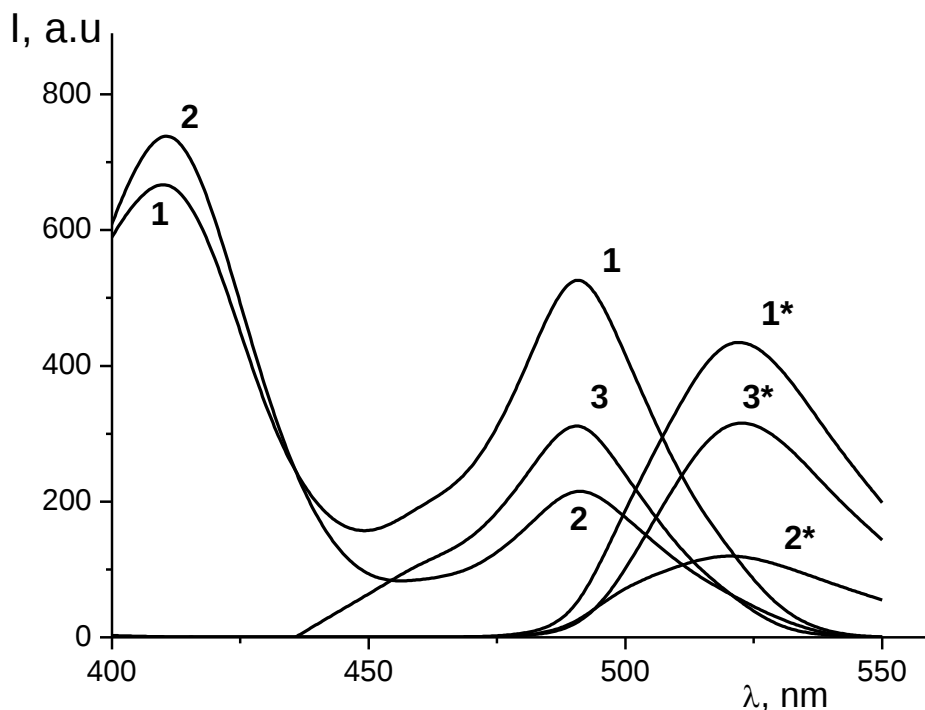


Рис. 3.1. Спектр збудження 1-3 та люмінесценції 1*-3*; 1, 1* - комплексу; 2, 2* - реагенту; 3, 3* - різницевий спектр.

3.2. Кінетичні характеристики люмінесценції

Для підбору оптимальних умов люмінесцентних досліджень важливим фактором є правильний підбір умов модуляції сигналу (стробування). Як видно з рис. 3.2, оптимальний аналітичний сигнал спостерігається при наступних параметрах стробування: протяжність – 4,5-5 мкс (рис. 3.2 (а)) та затримка – 0,8-1,3 мкс (рис. 3.2 (б)). В подальших дослідження використовували наступні параметри: протяжність – 4,75 мкс та затримка – 0,9 мкс.

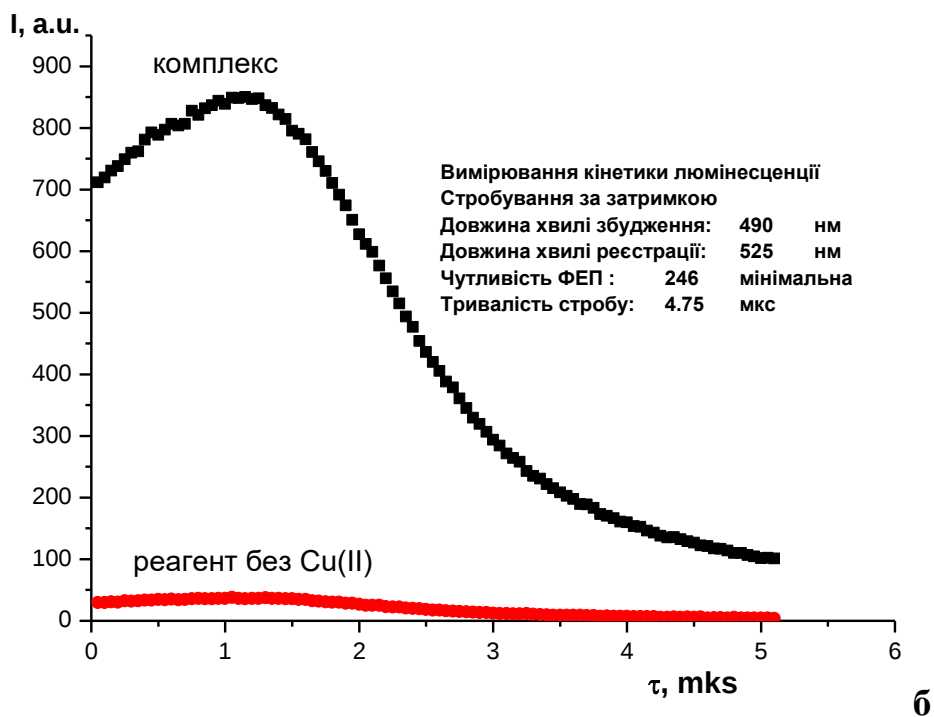
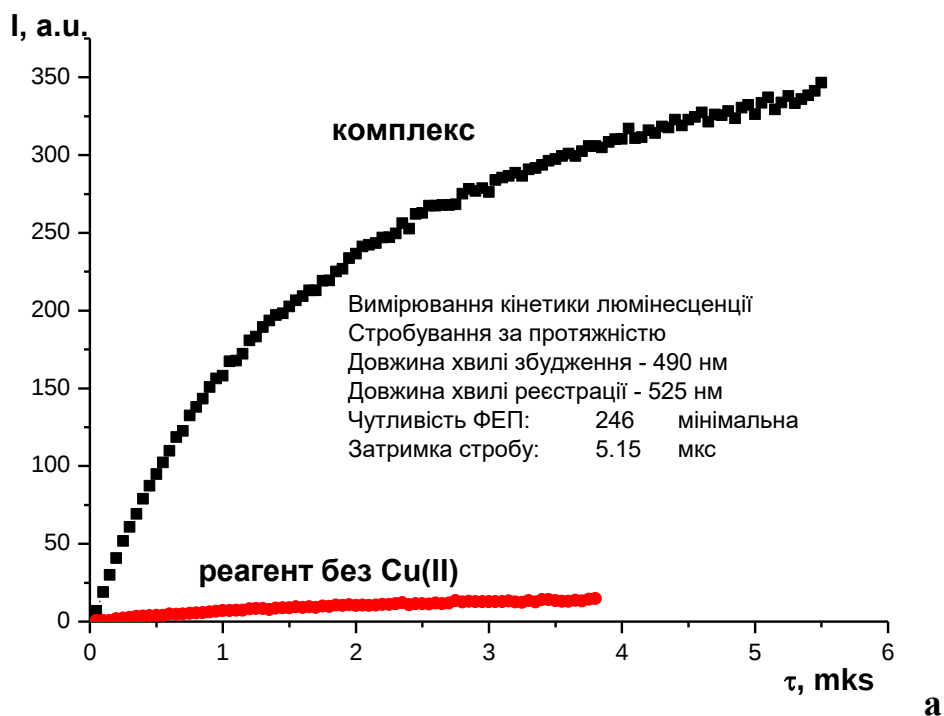


Рис. 3.2. Кінетичні характеристики люмінесценції. а – за протяжністю стробу; б – за затримкою стробу.

3.3. Вплив вмісту водорозчинного розчинника

Важливу роль на утворення комплексу відіграє вміст водорозчинного розчинника. В якості такого водорозчинника використовують ацетонітрил (рис. 3.3). При $\lambda = 525$ нм та рН=8 при додаванні перших порцій ацетонітрилу значення інтенсивності було максимальним. При збільшенні кількості розчинника зменшувалася інтенсивність люмінесценції. Оптимальний вміст ацетонітрилу при якому була стабільна інтенсивність люмінесценції комплексу (Cu-R) та реагенту (R) становить 0,5 мл.

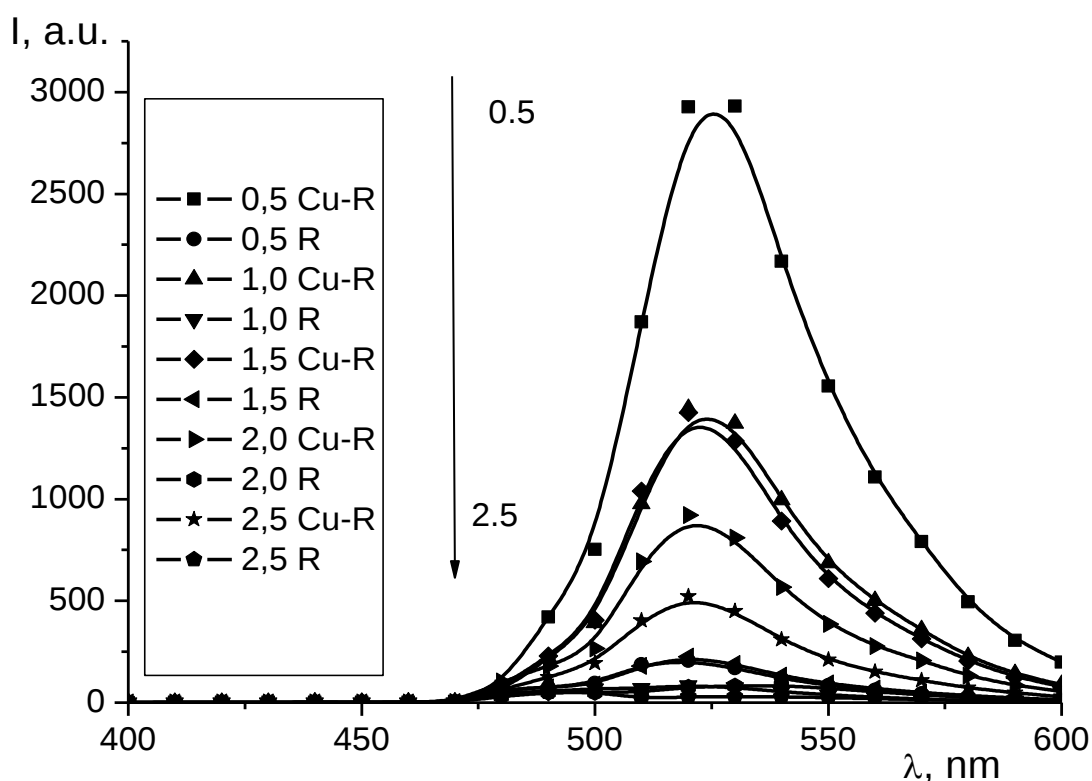


Рис. 3.3. Вплив вмісту ацетонітрилу на інтенсивність люмінесценції комплексу (Cu-R) та реагенту (R); рН= 8; $l = 1$ см; $V_{\text{opt}}(\text{АН}) = 0,5$ мл.

3.4. Вплив кількості реагенту на утворення комплексу

Вибір реагенту відіграє важливу роль у дослідженні. Для забезпечення високої відтворюваності та правильності фотометричних визначень необхідно, щоб реагент проявляв специфічність при взаємодії досліджуваної речовини з певними аналітичними групами відповідного реагенту.

Для дослідження цієї залежності в пробірки в певній послідовності наливаємо 0,2 – 2,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л реагенту 121М, до кожної з цих пробірок додаємо 0,2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину Купруму та 1 мл ацетатно-аміачного буфера з $\text{pH}=8$. Тоді в такій же послідовності як додавали розчин реагенту додаємо порціями по 0,5 мл ацетонітрилу.

Вимірюємо інтенсивність люмінесценції отриманих розчинів зі всіх пробірок, і будуємо графічну залежність (рис. 3.4).

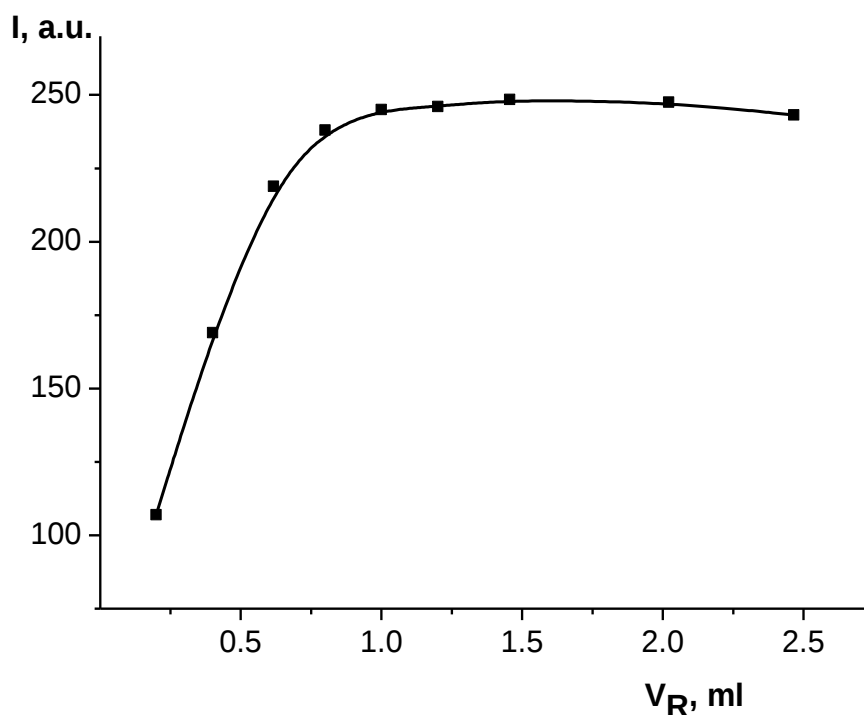


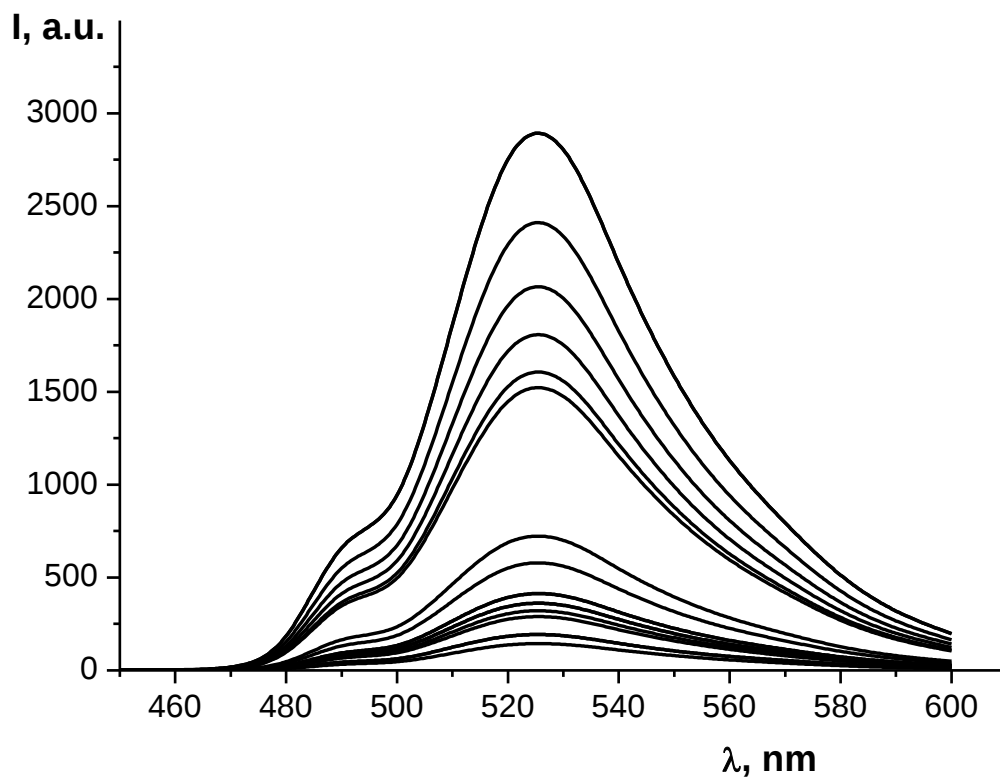
Рис. 3.4. Вплив об'єму реагенту на інтенсивність люмінесценції комплексів Cu(II) при різних довжинах хвиль поглинання; $\text{pH} = 8$; $l = 1$ см.; $V_{\text{opt}}(\text{АН}) = 1$ мл.

Як видно, максимальна інтенсивність люмінесценції комплексів Cu(II) при різних довжинах хвиль випромінювання досягається при вмісті реагенту $V_{\text{opt}} = 1$ мл.

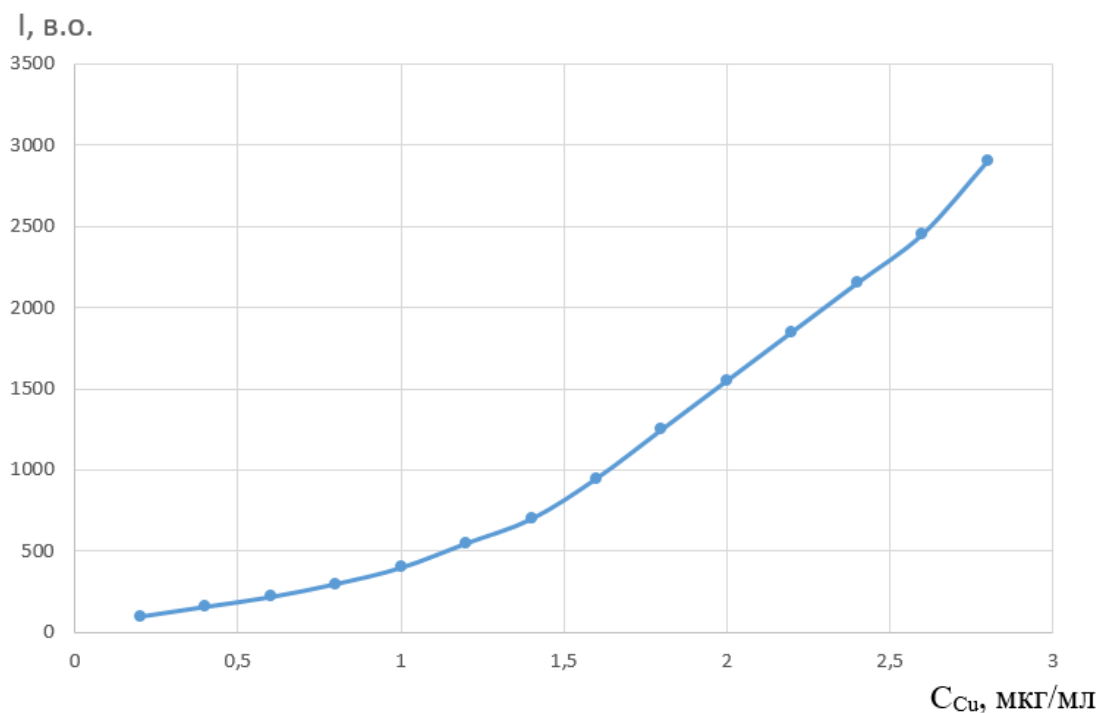
3.5. Вплив вмісту Cu(II) на інтенсивність люмінесценції

З вихідного 10^{-3} М розчину готуємо розчин з вмістом Купруму 10 мкг/мл. Готуємо серію розчинів, в які додаємо від 0,1 до 1,4 мл розчину Купруму з кроком 0,1 мл, 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л реагенту (121М), 0,5 мл ацетонітрилу, 1,0 мл ацетатно-аміачний буфер з рН = 8 і воду до 5 мл.

Реєструємо вплив концентрації Cu(II) на інтенсивність люмінесценції в розчинах (рис. 3.5). Як видно, інтенсивність люмінесценції зростає пропорційно збільшенню вмісту іонів Cu(II) у системі. Це дозволяє побудувати градувальний графік при довжині $\lambda = 525$ нм.



а



б

Рис. 3.5. Спектри інтенсивності люмінесценції залежно від вмісту $Cu(II)$; $V_{opt} (АН) = 0,5$ мл; $pH = 8$; $l = 1$ см (а) та градувальний графік (б).

3.6. Спектр поглинання

Купрум є d-елементом, а іон $Cu(II)$ здатний утворювати забарвлені комплексні сполуки із багатьма реагентами. Спектр досліджували для $4 \cdot 10^{-5}$ М розчину Купрум (II) сульфату. При взаємодії $Cu(II)$ із хемосенсором 121М у спектрах поглинання з'являється смуга в інтервалі 490-550 нм та менш інтенсивна при 600-680 нм (рис. 3.6).

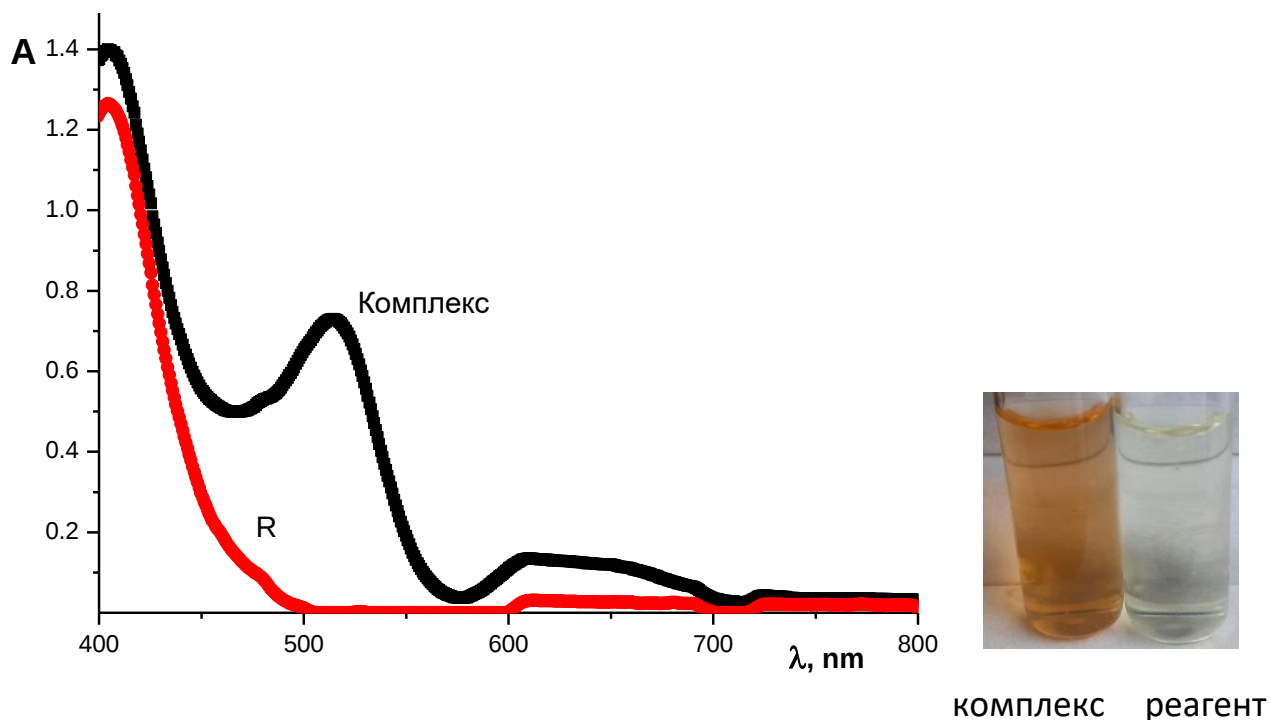


Рис. 3.6. Спектри поглинання комплексу Cu(II) з хемосенсором 121М та самого реагента. $l = 1$ см, рН = 8, 10 % об. ДМФА.

Максимум поглинання спостерігається при 515 нм. Як видно із рис. 3.6 в інтервалі 500-550 нм практично відсутнє поглинання самого реагенту. Цей факт забезпечує високу контрастність аналітичного сигналу.

Молярний коефіцієнт світлопоглинання при 515 нм становить:

$$\varepsilon = A / l \cdot C_{\text{Cu(II)}} = 0,725 / 1\text{см} \cdot 4 \cdot 10^{-5}\text{моль/л} = 18125 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

3.7. Вплив рН на аналітичний сигнал

При комплексоутворенні катіонів металів із реагентами, які є слабкими кислотами надзвичайно важливим є вплив рН середовища. Як видно із рис. 3.7 у дослідженій системі оптимальний аналітичний сигнал спостерігається при рН 8-9.

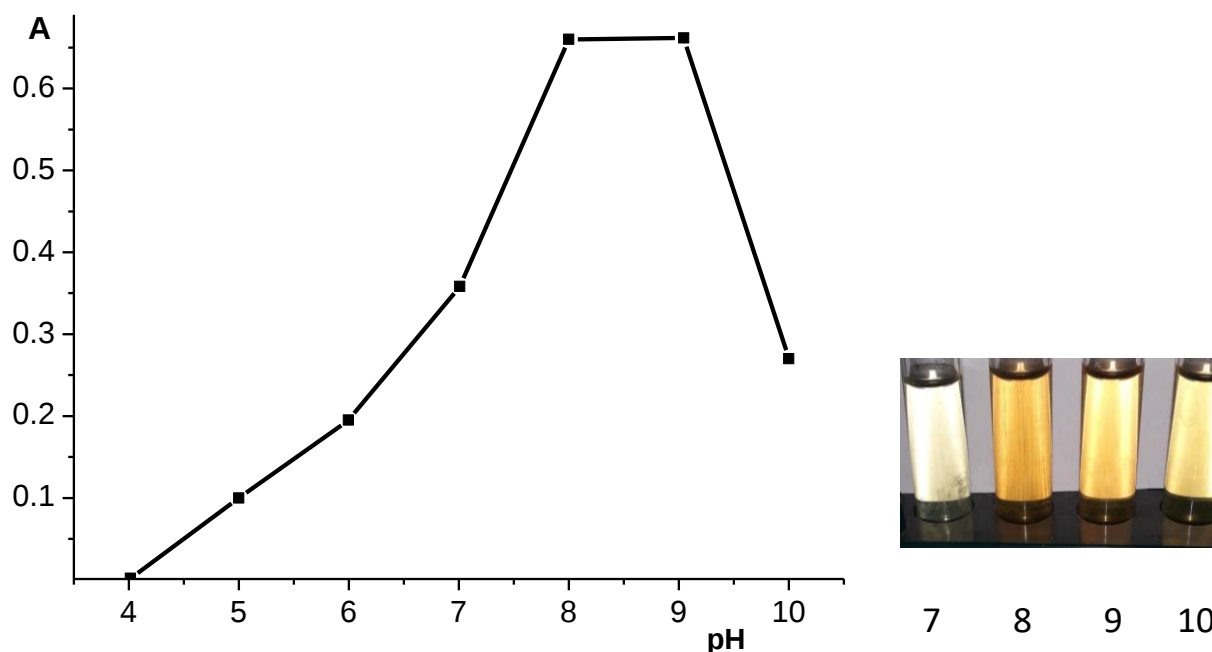


Рис. 3.7. Вплив рН на аналітичний сигнал Cu(II). $l = 1$ см, $\lambda = 515$ нм, $C_{\text{Cu(II)}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{121\text{M}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 10 % об. ДМФА.

3.8. Ізомолярна серія

Для встановлення складу комплексних сполук використовують різні методи. Залежно від природи аналітичного сигналу можна ефективно використовувати той чи інший метод. В оптичних методах найбільш широкого застосування набув метод ізомолярних серій. Постановка експерименту зводиться до приготування серії розчинів в якій сумарна концентрація катіону металу та реагента є сталим. Вимірюють інтенсивність аналітичного сигналу кожного розчину. На основі одержаного масиву даних будують графік. На рис. 3.8 показано графік ізомолярної серії розчинів системи Cu(II) - 121M. Як видно, максимальне значення аналітичного сигналу спостерігається при співвідношенні компонентів близько 1:2. Отже, склад компонентів у комплексі становить 1:2.

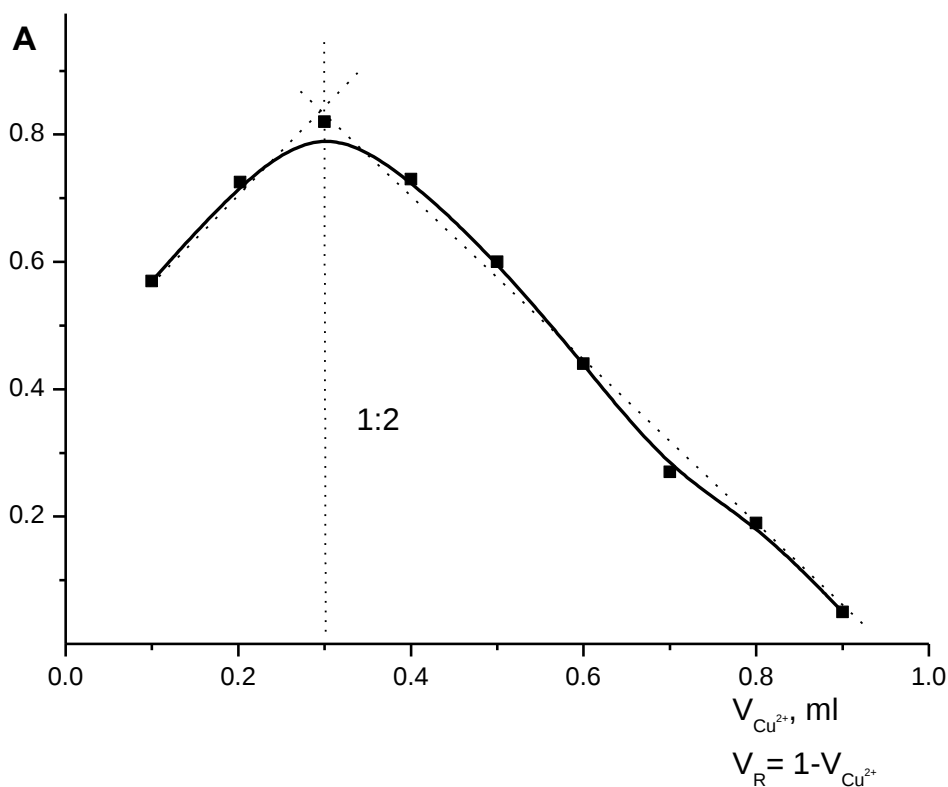


Рис. 3.8. Ізомоларна серія. $l = 1$ см, $pH = 8$, $\lambda = 515$ нм, 10 % об. ДМФА,
 $C_{Cu(II)} + C_{121M} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

3.9. Градувальний графік

Проведені дослідження взаємодії іонів $Cu(II)$ з вищенаведеним реагентом, як хемосенсором, дозволило одержати надійний аналітичний сигнал. У градувальні пробірки вносять розраховані об'єми $Cu(II)$, додають 0,5 мл $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л 121М, 0,5 мл ДМФА, 1 мл буферного розчину, щоб створити $pH=8$ і доводять до 5 мл дистильованою водою. Одержаний розчин фотометрують у 1 см кварцових кюветах при $\lambda = 515$ нм. Як видно з рис. 3.9, градувальний графік прямолінійний до 16 мкг/5 мл $Cu(II)$ (що відповідає 3,2 мкг/мл) і описується рівнянням

$$A = -0.01202 + 0.08545 \cdot C_{Cu}.$$

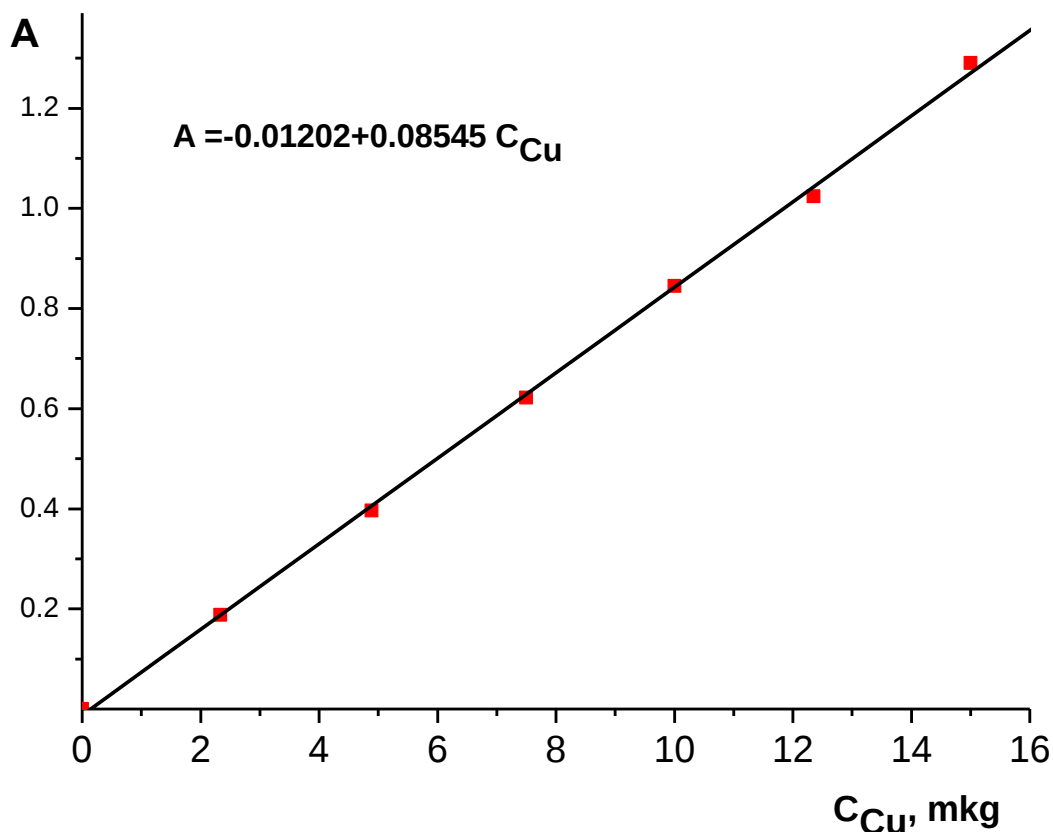
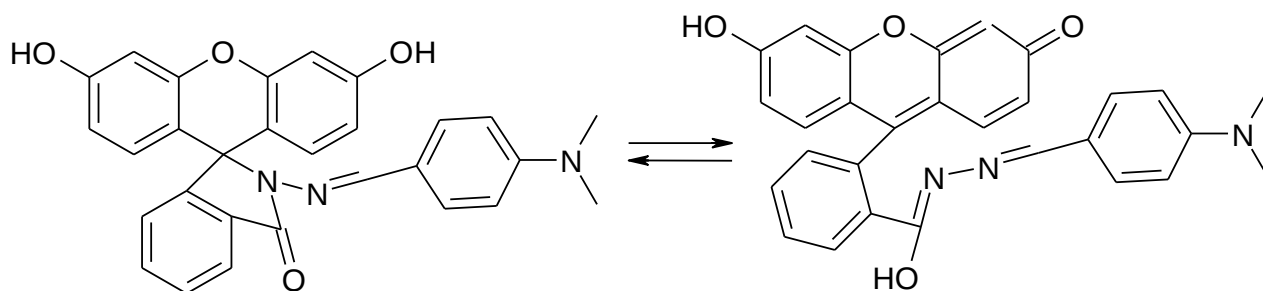


Рис. 3.9. Градувальний графік. $l = 1$ см, $pH = 8$, $\lambda = 515$ нм, 10 % об. ДМФА, $C_{121M} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (вміст Cu вказано в мкг на 5 мл розчину).

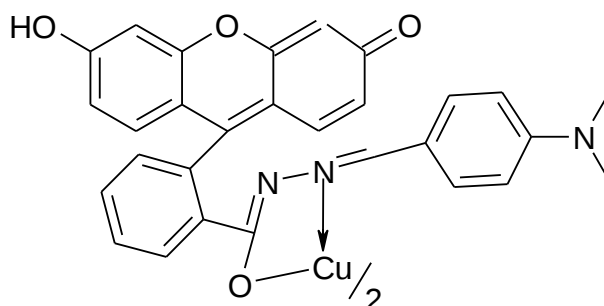
3.10. Будова комплексної сполуки

З огляду на наявність трьох електронодонорних атомів (O, N) у структурі 121M, згідно принципу жорстко-м'якої взаємодії у координаційних сполуках, сенсор має відповідну кількість центрів можливої взаємодії з катіонами металів. Cu(II) є проміжною по жорсткості кислотою за Пірсоном. Отже, може утворювати стійкі комплекси при координації з лігандами, що містять такі донорні атоми, як O та N.

При взаємодії Cu(II) з 121M 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 з максимумом при $\lambda = 515$ нм:



Найбільш імовірно, що з 121М Cu(II) буде утворювати комплекси наступної структури:



3.11. Методика визначення Купруму

У градувальні пробірки вносять пробу, що містить 16 мкг Cu(II), додають $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л 121М, 0,5 мл ДМФА, створюють рН 8 і доводять до 5 мл дистильованою водою. Одержаний розчин фотометрують у 1 см кварцових кюветах при $\lambda = 515$ нм. Вміст Купруму знаходять за градувальним графіком, побудованим в аналогічних умовах. При визначенні Купруму в модельних розчинах із вмістом Cu(II) 12 мкг знайдено $12,2 \pm 0,1$ (мкг) $S_r = 0,02$.

Висновки до розділу 3

1. Показано, що реагент 121М є ефективним хемосенсором для визначення Купруму.
2. Спектр збудження утвореного комплексу реагенту з Купрумом має максимум при $\lambda = 488$ нм та спектр люмінесценції комплексу - при $\lambda = 526$ нм.
3. Оптимальний аналітичний сигнал спостерігається при наступних параметрах стробування: протяжність – 4,5-5 мкс та затримка – 0,8-1,3 мкс.
4. Оптимальний вміст ацетонітрилу при якому була стабільна інтенсивність люмінесценції комплексу (Cu-R) та реагенту (R) становить 10 % об.
5. Оптимальний аналітичний сигнал спостерігається при pH 8.
6. При взаємодії Cu(II) із хемосенсором 121М у спектрах поглинання проявляється смуга в інтервалі 490-550 нм та менш інтенсивна при 600-680 нм.
7. Молярний коефіцієнт світлопоглинання при 515 нм становить 18125 л·моль⁻¹·см⁻¹. Співвідношення компонентів у комплексі становить 1:2. Градувальний графік прямолінійний до 3,2 мкг Cu(II)/ мл і описується рівнянням $A = -0.01202 + 0.08545 \cdot C_{Cu}$.
8. Розроблена методика визначення Cu(II). При визначенні Купруму в модельних розчинах із вмістом Cu(II) 12 мкг знайдено $12,2 \pm 0,1$ (мкг) $Sr = 0,02$.

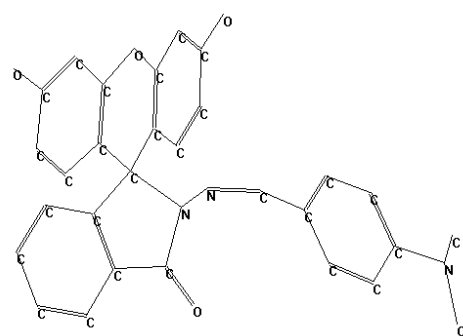
РОЗДІЛ 4. КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

Координаційні сполуки різних металів можуть володіти люмінесцентними властивостями. Тип випромінювання (флуоресценція ($\tau \sim 10^{-9}$ - 10^{-6} с), фосфоресценція ($\tau \sim 10^{-2}$ - 10^{-1} с)) для них визначається декількома факторами: 1) природою центрального атома - металу, 2) природою органічного ліганду, 3) упаковкою молекул в структурі. Перший фактор є найбільш важливим і, можна сказати, вирішальним.

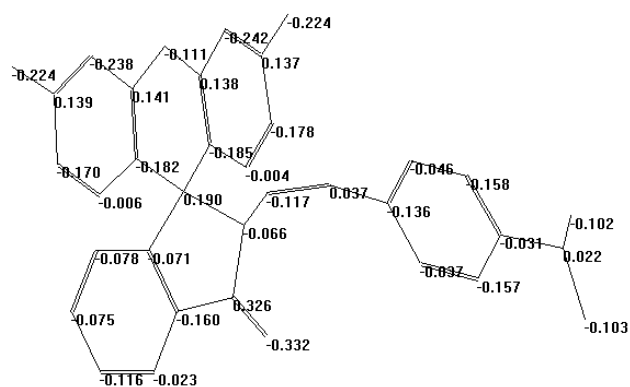
Досліджені нами координаційні сполуки відносяться до таких, смуга випромінювання в спектрах люмінесценції яких обумовлена переходом молекули із збудженого (під дією світла) (S_1) в основний стан (S_0), цей процес називається – флуоресценція (або люмінесценція). У таких комплексах електрони металу-комплексоутворювача не беруть участі у формуванні спектрів люмінесценції, поглинання енергії і її випромінювання відбувається тільки за рахунок електронних переходів між рівнями органічного ліганду, тобто між вищою зайнятою (HOMO) і нижчої вільної (LUMO) молекулярними орбіталями. Так, для більшості комплексів, що містять зв'язані фрагменти, HOMO - це в більшій мірі π -зв'язуючі, а LUMO - π^* -розпушуючі орбіталі, тому такий тип випромінювання відносять до $\pi^* \rightarrow \pi$ переходу. Роль металу в даному випадку зводиться до: 1) збільшення "жорсткості" структури ліганду, а, отже, молекули комплексу в цілому; 2) зміни енергетичної структури молекулярних орбіталей ліганда при комплексоутворенні і, як наслідок, зміни фотофізичних характеристик комплексу в порівнянні з вихідним органічним лігандом-реагентом (хемосенсором).

Для розрахунку останніх нам необхідно було:

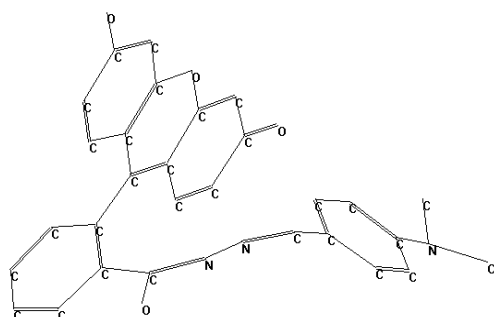
- розрахувати оптимальну будову комплексів;
- розрахувати розподіл формальних локальних зарядів;
- розрахувати силову матрицю;
- побудувати та візуалізувати цільові параметри.



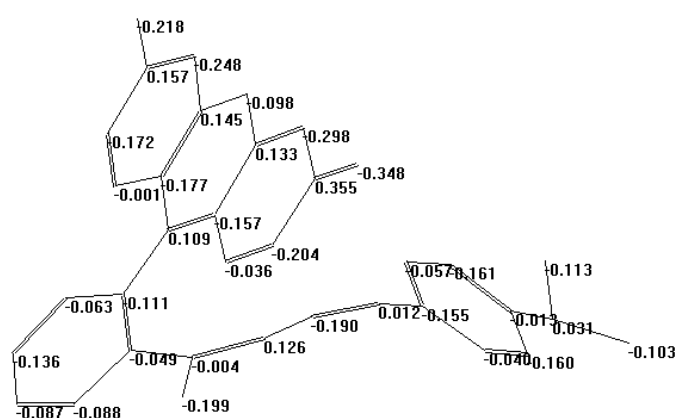
а



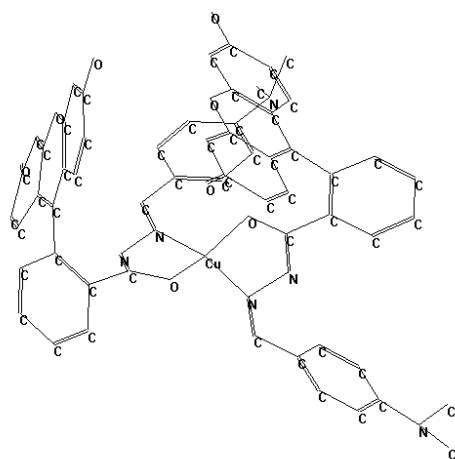
б



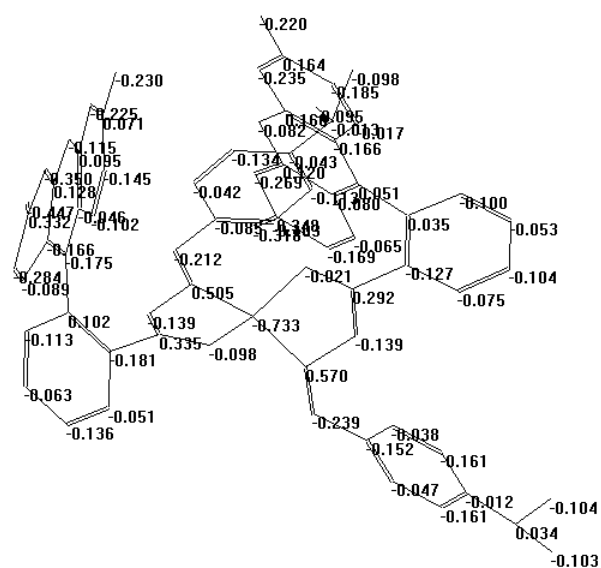
в



г

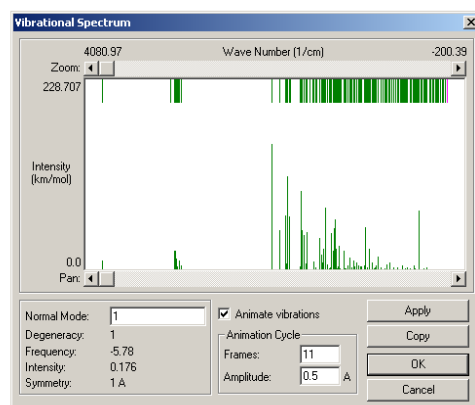
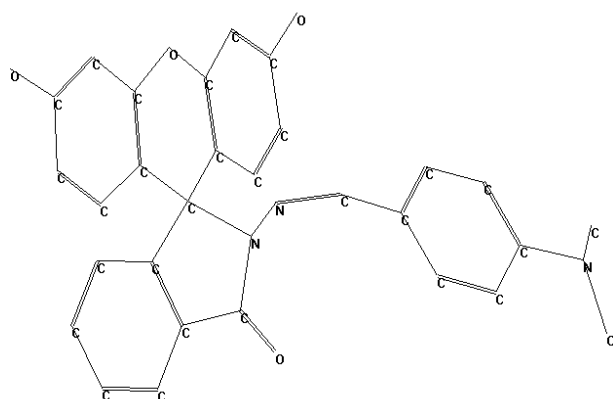


д

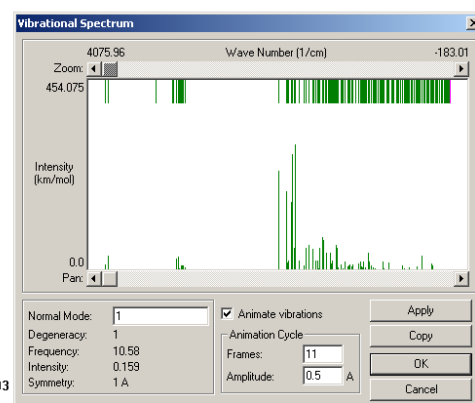
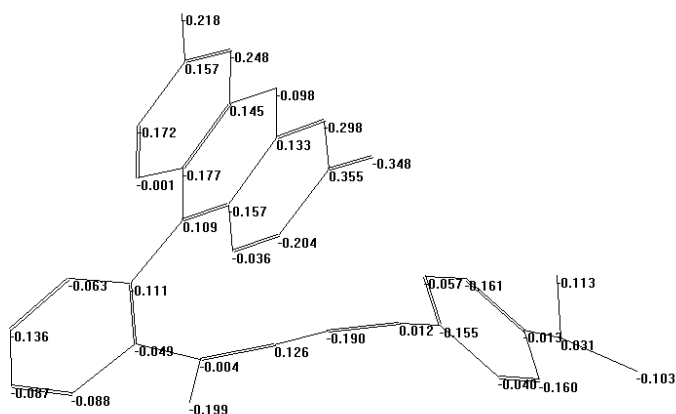


е

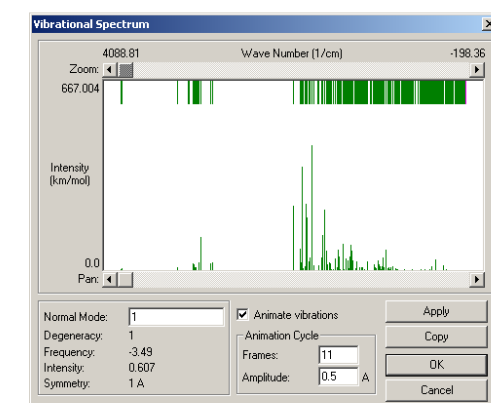
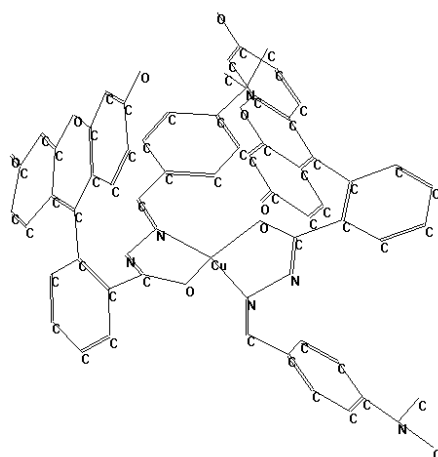
Рис. 4.1. Оптимізована структура (а, в, д) та розподіл локальних зарядів (б, г, е) у молекулі хемосенсору 121М (спіроциклічна форма (а, б) та розкрита форма (в, г)), та комплексу $\text{Cu}(121\text{M})_2$ (д, е).



a



б



в

Рис. 4.2. Розраховані частоти коливань атомів у молекулі хемосенсору 121M (спіроциклічна форма (а) та розкрита форма (б)), та комплексу $\text{Cu}(121\text{M})_2$ (в).

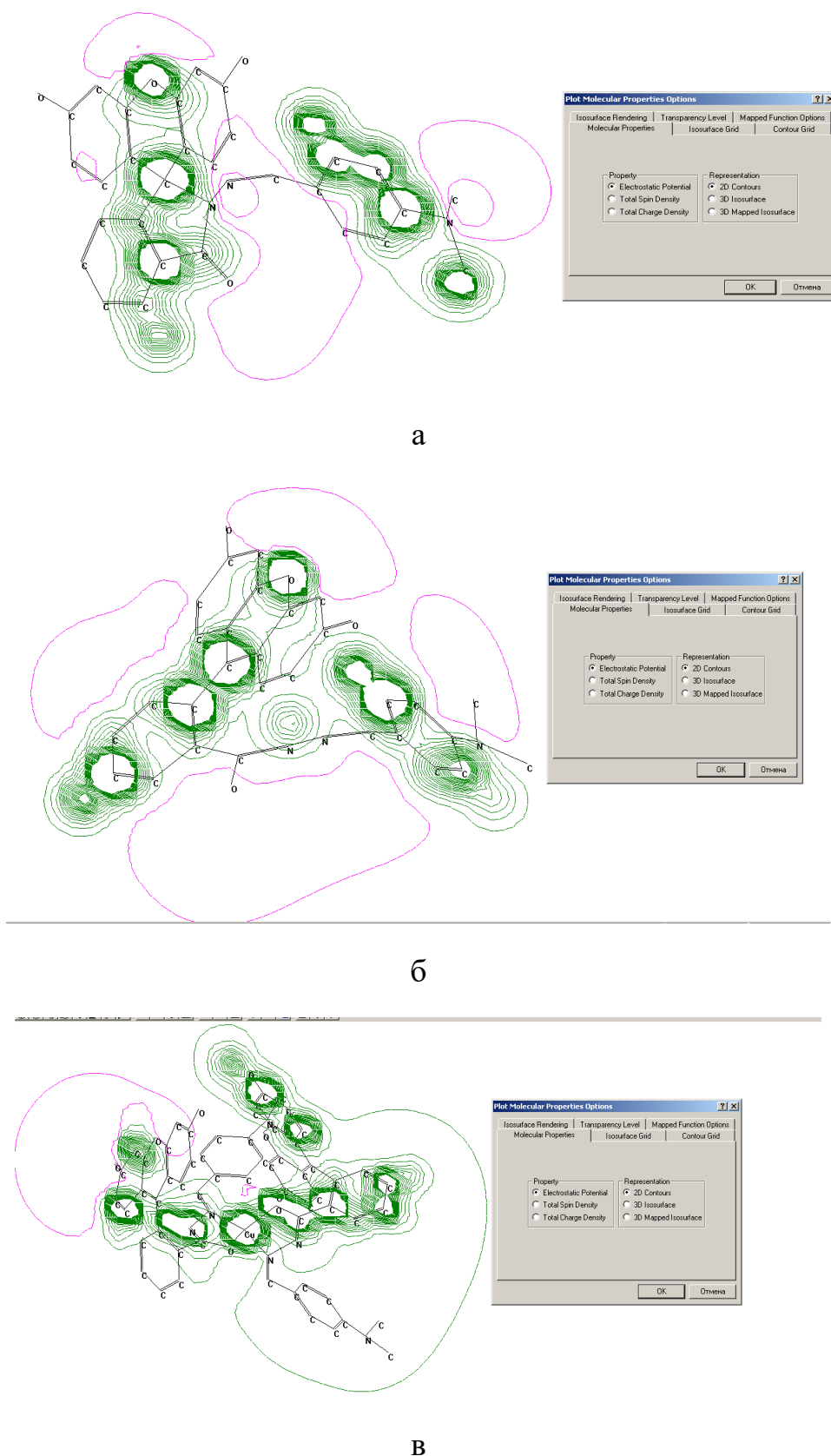
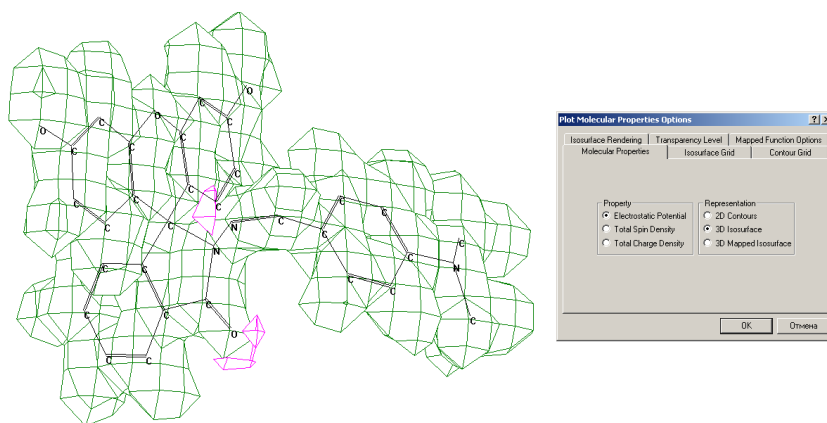
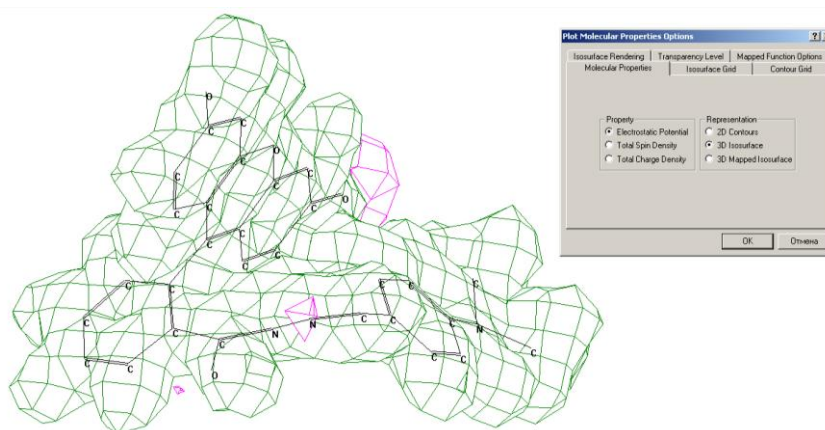


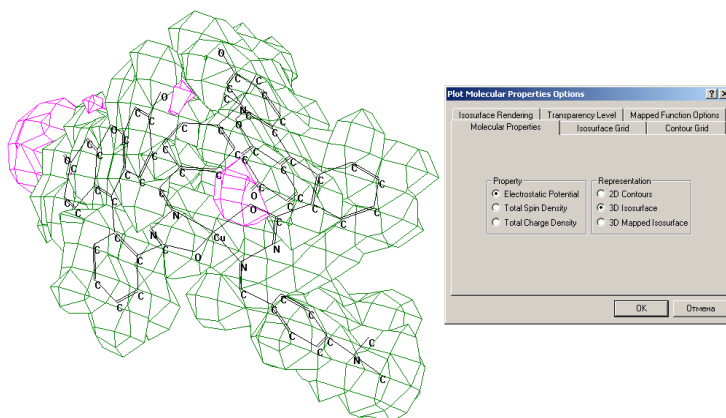
Рис. 4.3. Оптимізована структура та розподіл електростатичного потенціалу (2 D проекція) у молекулі хемосенсору 121М (спіроциклічна форма (а) та розкрита форма (б)), та комплексу $\text{Cu}(121\text{M})_2$ (в).



а

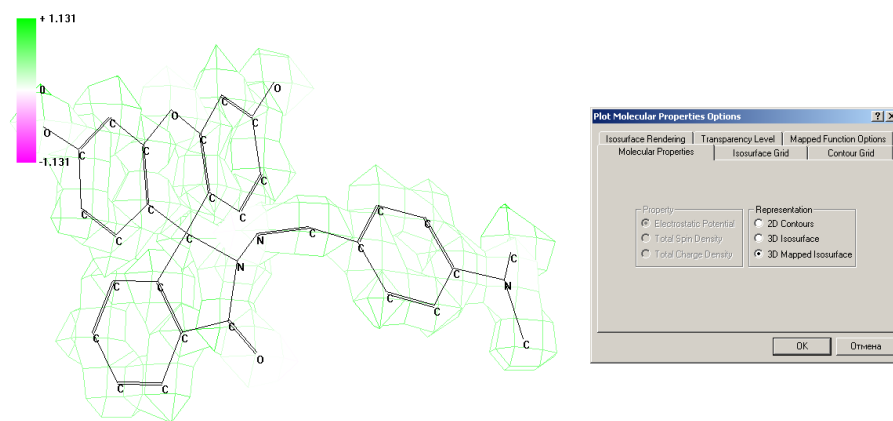


б

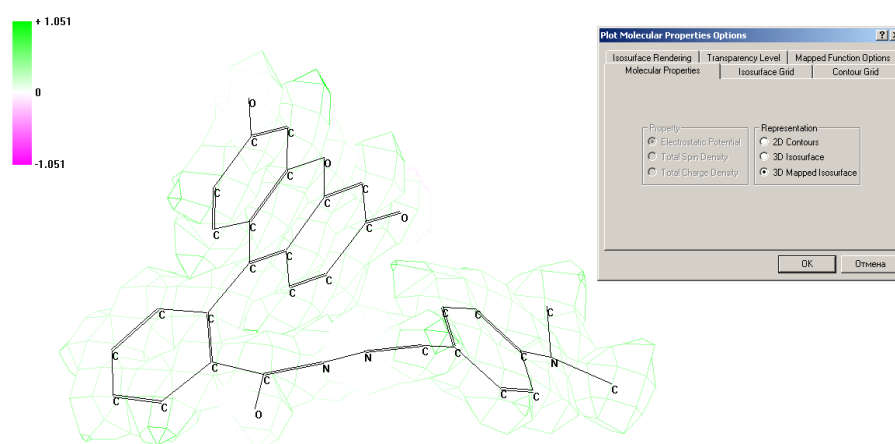


в

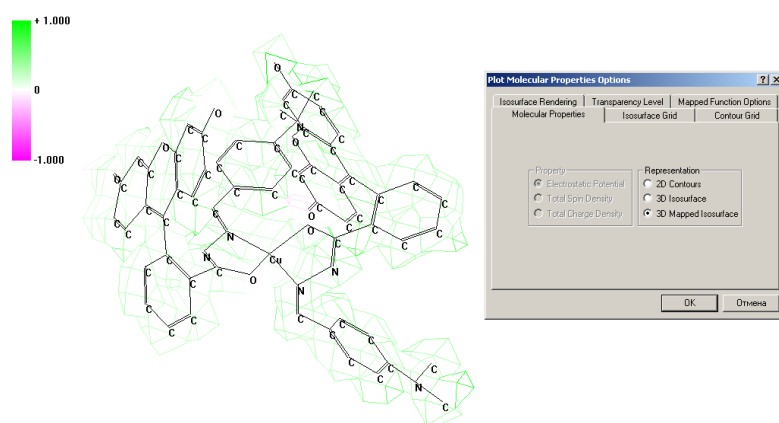
Рис. 4.4. Оптимізована структура та розподіл електростатичного потенціалу (3 D контур) у молекулі хемосенсору 121М (спіроциклічна форма (а) та розкрита форма (б)), та комплексу $\text{Cu}(121\text{M})_2$ (в).



a



б



в

Рис. 4.5. Оптимізована структура та профіль енергетичної ізоповерхні (3 D контур) у молекулі хемосенсору 121M (спіроциклічна форма (а) та розкрита форма (б)), та комплексу $\text{Cu}(121\text{M})_2$ (в).

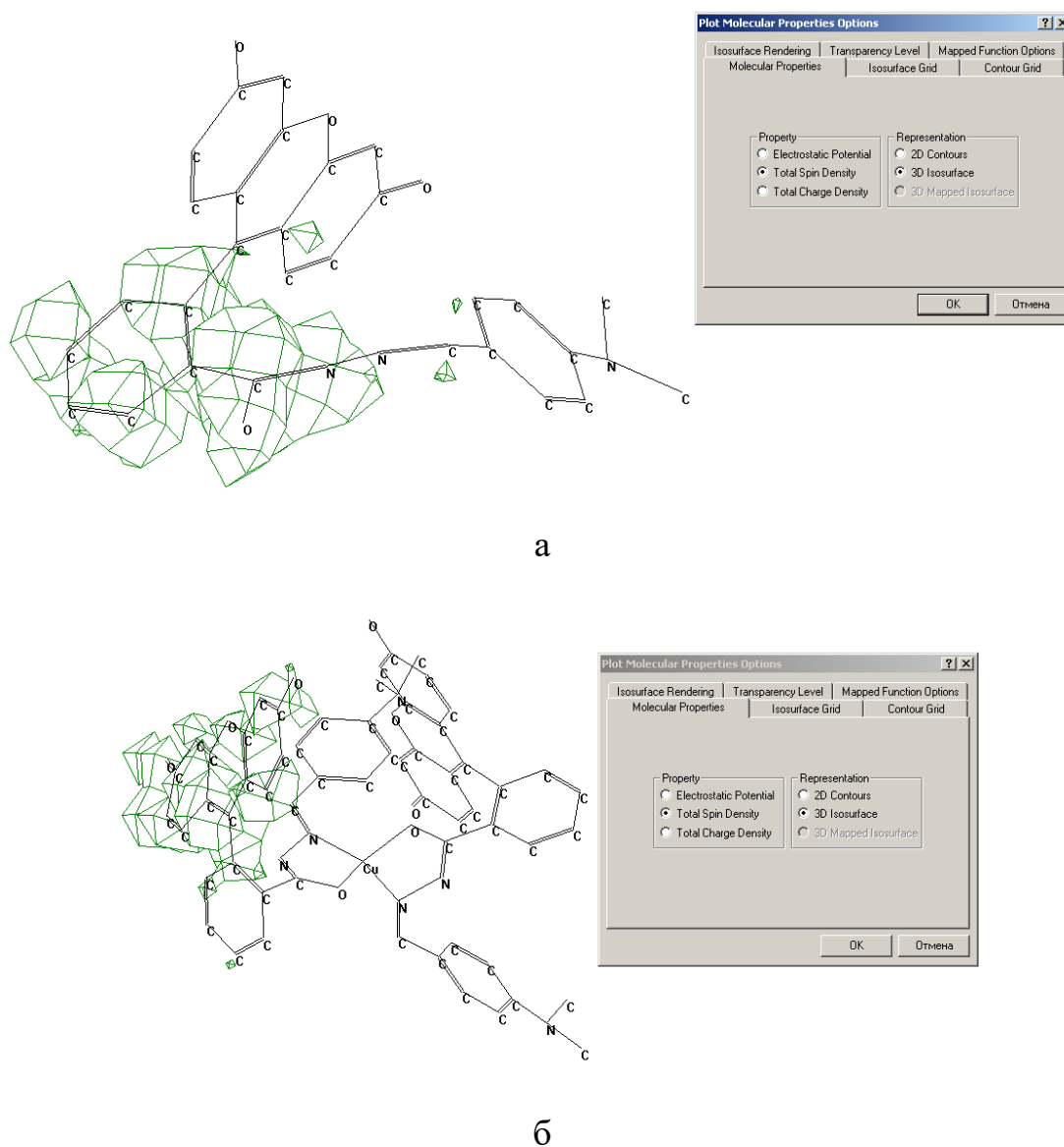
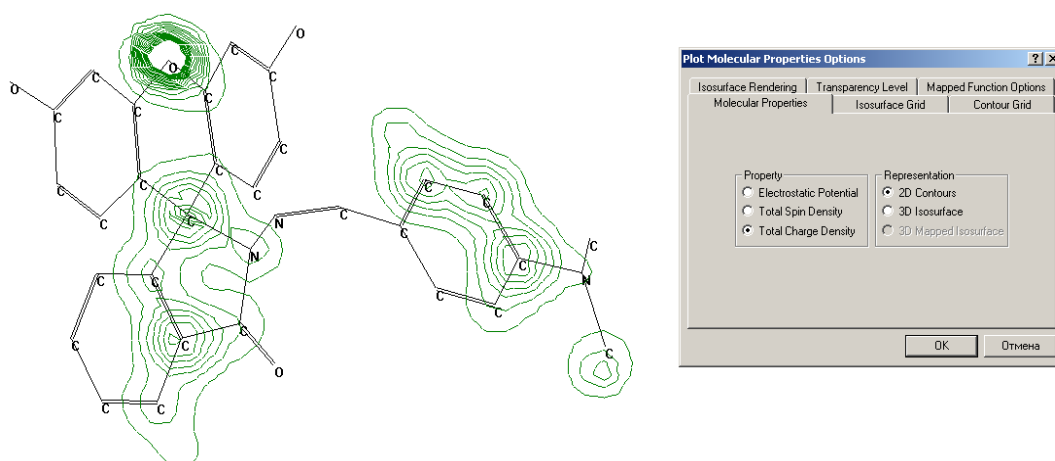
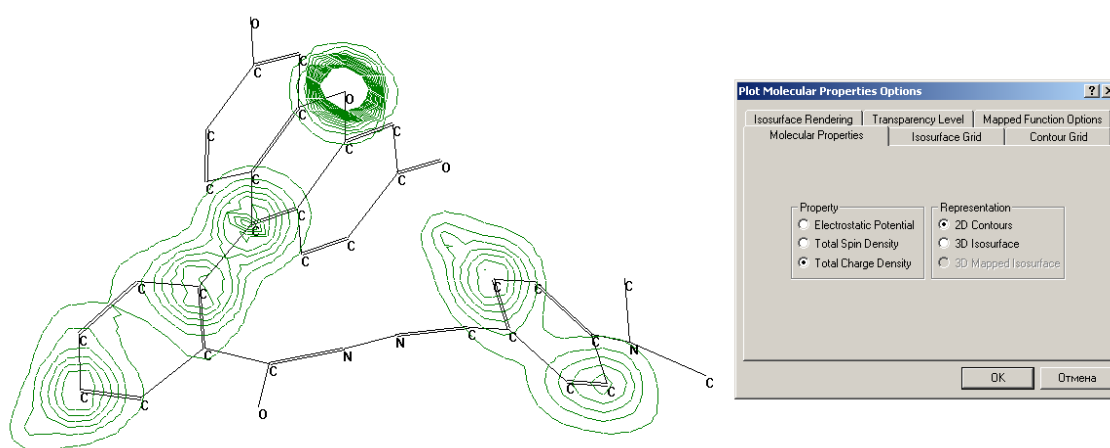


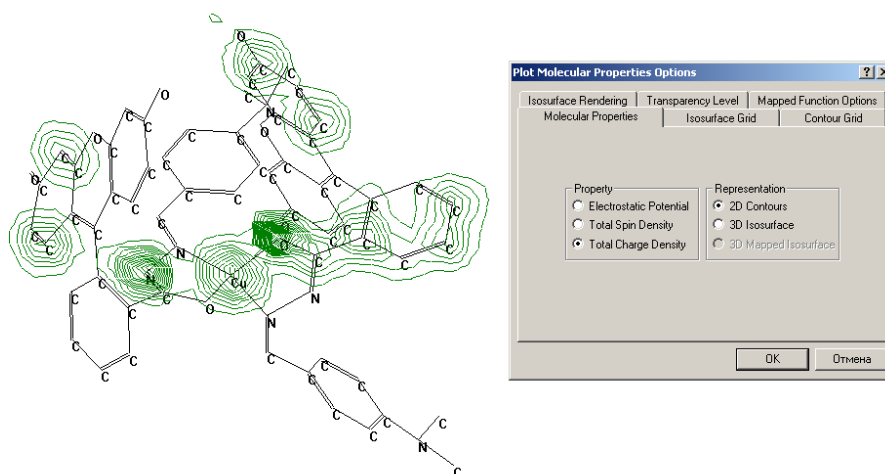
Рис. 4.6. Оптимізована структура та загальної густини спінів (3 D контур) у молекулі хемосенсору 121M розкрита форма (а) та комплексу Cu(121M)₂ (б).



a

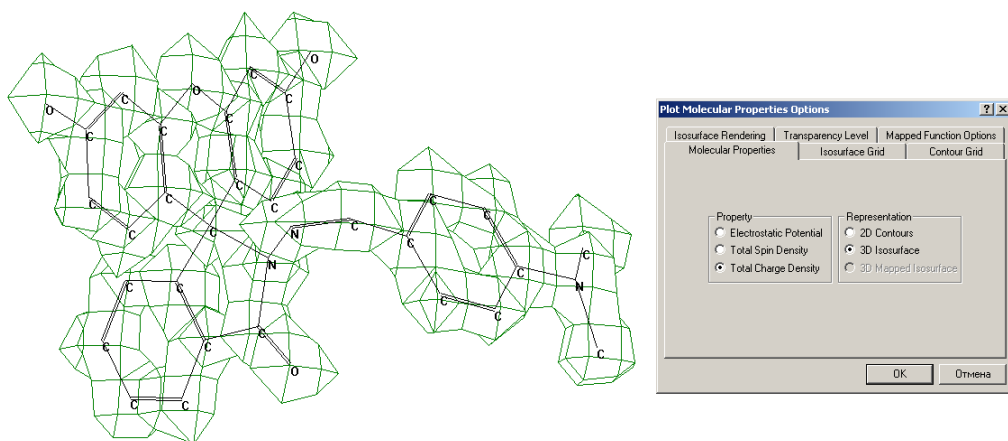


б

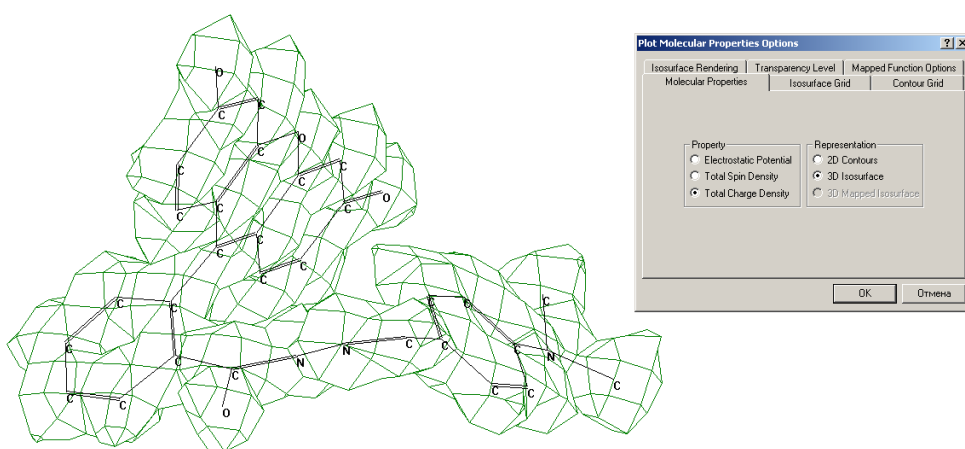


в

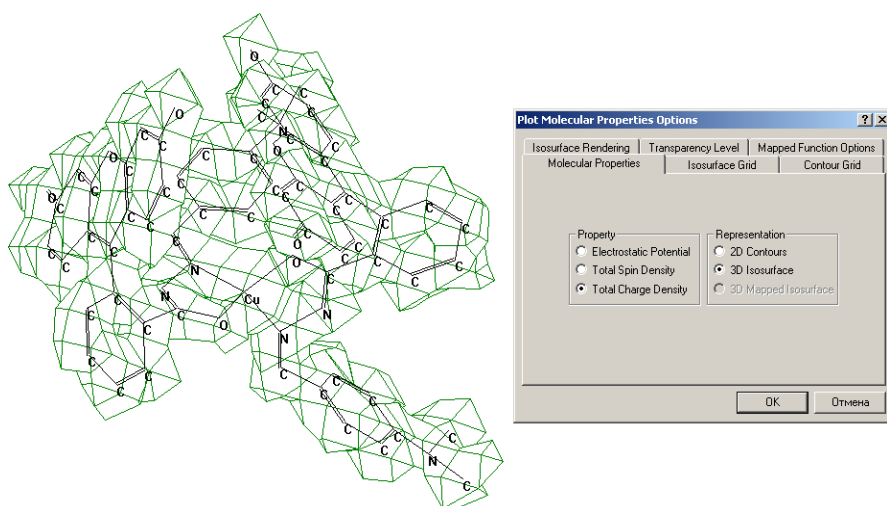
Рис. 4.7. Оптимізована структура та розподіл загальної густини зарядів (2 D проекція) у молекулі хемосенсору 121M (спіроциклічна форма (а) та розкрита форма (б)), та комплексу $\text{Cu}(121\text{M})_2$ (в).



а

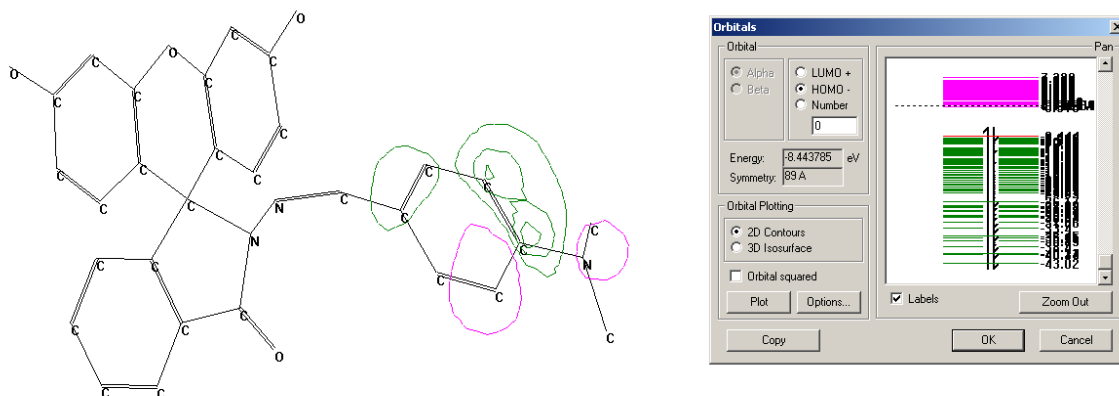


б

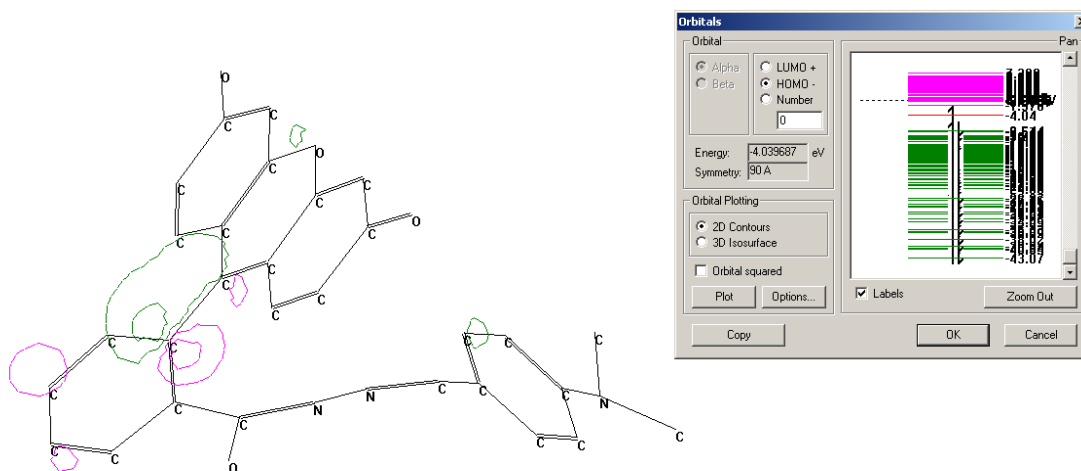


в

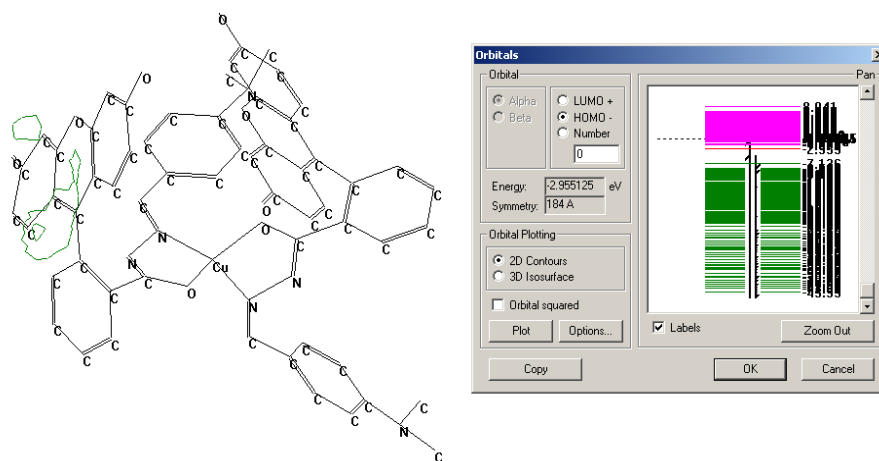
Рис. 4.8. Оптимізована структура та розподіл загальної густини зарядів (3 D контур) у у молекулі хемосенсору 121M (спіроциклічна форма (а) та розкрита форма (б)), та комплексу $\text{Cu}(121\text{M})_2$ (в).



a



б



в

Рис. 4.9. Оптимізована структура, розподіл локальних зарядів та розподіл зв'язуючих та розпушуючих орбіталей (2 D проекція) у молекулі хемосенсору 121M (спіроциклічна форма (а) та розкрита форма (б)), та комплексу Cu(121M)₂ (в).

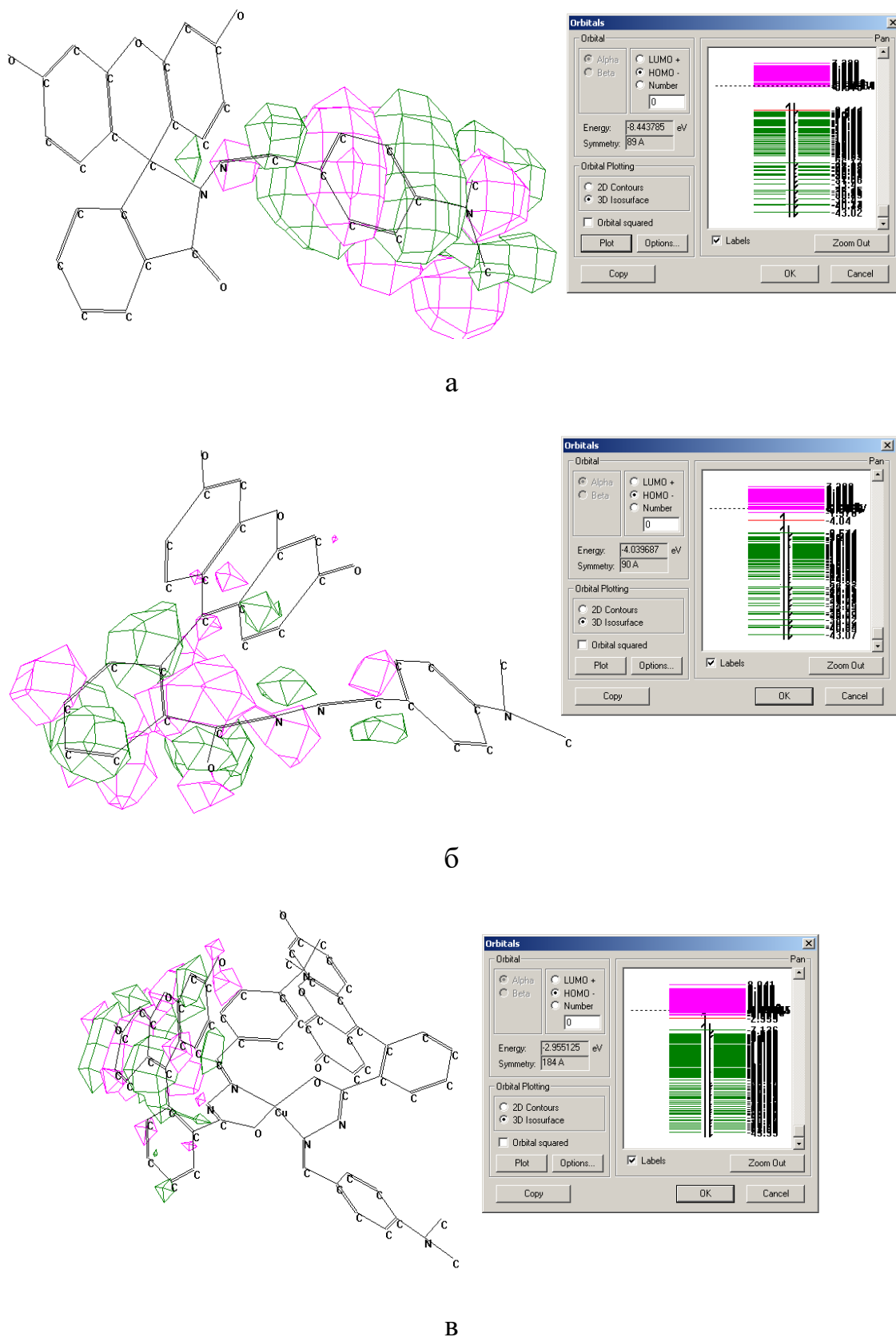


Рис. 4.10. Оптимізована структура, розподіл локальних зарядів та розподіл зв'язуючих та розпушуючих орбіталей (3 D контур) у молекулі хемосенсору 121М (спіроциклічна форма (а) та розкрита форма (б)), та комплексу $\text{Cu}(121\text{M})_2$ (в).

Квантово-хімічні розрахунки проведені в програмі Hyperchem 7.01. Оптимізацію структури проводили методом MM+. Розподіл зарядів проводили в напівемпіричному наближенні з додатковою оптимізацією структури в напівемпіричному наближенні PM3 за алгоритмом Поляка-Ріб'єрі.

Як видно із рис. 4.1-10 у молекулі хемосенсору 121M в результаті таутомерних перетворень відбувається перерозподіл електронної густини, молекулярних орбіталей та інших параметрів, що призводить до зміни спектру поглинання. Розкриттю спіролактонної форми сприяє комплексоутворення з іонами Cu(II).

Висновки до розділу 4

Квантово-хімічні розрахунки проведені в програмі Hyperchem 7.01. У молекулі хемосенсору 121М в результаті таутомерних перетворень відбувається перерозподіл електронної густини, молекулярних орбіталей та інших параметрів, що призводить до зміни спектру поглинання. Розкриттю спіролактонної форми сприяє комплексоутворення з іонами Cu(II).

ВИСНОВКИ

1. Здійснено огляд літератури щодо відомих хемосенсорів для визначення Cu^{2+} .
2. Показано, що реагент на основі похідного гідразиду флуоресцеїну з *n*-диметиламінобензальдегідом 121M є ефективним хемосенсором для визначення Купруму.
3. Спектр збудження утвореного комплексу реагенту з Купрумом має максимум при $\lambda = 488$ нм та спектр люмінесценції комплексу - при $\lambda = 526$ нм. Оптимальний аналітичний сигнал спостерігається при наступних параметрах стробування: протяжність – 4,5-5 мкс та затримка – 0,8-1,3 мкс.
4. Оптимальний вміст ацетонітрилу, при якому була стабільна інтенсивність люмінесценції комплексу (Cu-R) та реагенту (R) становить 10 % об.; оптимальний аналітичний сигнал спостерігається при pH=8.
5. При взаємодії Cu(II) із хемосенсором 121M у спектрах поглинання проявляється смуга в інтервалі 490-550 нм та менш інтенсивна при 600-680 нм.
6. Молярний коефіцієнт світлопоглинання при 515 нм становить $18125 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.
7. Методом ізомолярних серій встановлено, що співвідношення компонентів у комплексі Cu-R становить 1:2.
8. Побудовано градувальний графік. Встановлено, що лінійність градувального графіка виконується до 3,2 мкг Cu/мл. Залежність оптичної густини від вмісту Купруму описується рівнянням $A = -0.01202 + 0.08545 \cdot C_{\text{Cu}}$.
9. Розроблена методика визначення Cu(II). При визначенні Купруму в модельних розчинах із вмістом Cu(II) 12 мкг знайдено $12,2 \pm 0,1$ (мкг) $S_r = 0,02$.
10. У молекулі хемосенсору 121M в результаті таутомерних перетворень відбувається перерозподіл електронної густини, молекулярних орбіталей та інших параметрів, що призводить до зміни спектру поглинання. Розкриттю спіролактонної форми сприяє комплексоутворення з іонами Cu(II).

Список використаних джерел

1. L. Chen. A two-photon fluorescent probe for colorimetric and ratiometric monitoring of mercury in live cells and tissues. / L. Chen, S.J. Park, D. Wu, H.M. Kim, J. Yoon. // *Journal of Chemical Communications*. – 2019. - Vol. 55, p. 1766-1769.
2. Liulin Wang. Fluorescence imaging mitochondrial copper (II) via photocontrollable fluorogenic probe in live cells. / Buxiang Chen, Pingping Peng, Wenbo Hu, Zhipeng Liu, Xiaohua Pei, Weihong Zhao, Chengwu Zhang, Lin Li, Wei Huang. // *Sci. Dir., Chinese Chemical Letters*. – 2017. - Vol. 28, p. 1965-1968.
3. Katherine Villa. Metal-Oxide-Based Microjets for the Simultaneous Removal of Organic Pollutants and Heavy Metals. / Katherine Villa, Jemish Parmar, Samuel Sánchez. // *Journal of ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2018. - Vol. 10, p. 20478–20486.
4. Jacqueline Claessens. Competitive Binding of Cu^{2+} and Zn^{2+} to Live Cells of *Shewanella putrefaciens*. / Jacqueline Claessens, Philippe Van Cappellen. // *Journal of Environmental Science & Technology*. – 2007. - Vol. 41, p. 909-914.
5. Wenyi Lv. Aggregation-induced emission enhancement of yellow photoluminescent carbon dots for highly selective detection of environmental and intracellular copper(II) ions. / Wenyi Lva, Min Lina, Rongsheng Lia, Qianqian Zhangb, Hui Liua, Jian Wanga, Chengzhi Huang. // *Sci. Dir., Chinese Chemical Letters*. – 2019. - Vol. 30, p. 1410-1414.
6. Kaili He. Ratiometric Fluorescent Paper-Based Sensor Based on CdTe Quantum Dots and Graphite Carbon Nitride Hybrid for Visual and Rapid Determination of Cu^{2+} in Drinks. / Kaili He, Xin Zhan, Lian Liu, Xiaohong Ruan and Yiwei Wu. // *Photochemistry and Photobiology- Nanoscale*. – 2016. - Vol. 8, p. 5977-5984.
7. Xiao-Dong Xia. Tuning plasmon absorption of unmodified silver 4 nanoplates for sensitive and selective detection 5 of copper ions by introduction of ascorbate. / Xiao-Dong Xia, Tian-Lun Wang, Xiao-Yuan Yuan. // *Sci. Dir., Chinese Chemical Letters*. – 2014. - Vol. 25, p. 1403-1406.

8. Li–Li Chang. Selective and differential detection of Hg^{2+} and Cu^{2+} with use of a single rhodamine hydrazone-type probe in the absence and presence of UV irradiation. / Li–Li Chang, Qiang Gao, Shu Liu, Ce–Ce Hu, Wen–Jun Zhou, Ming–Ming Zheng. // *Sci. Dir., Dyes and Pigments*. – 2018. - Vol. 153, p. 117-124.
9. Степаненко О. М. Загальна та неорганічна хімія: Підруч. Для студ. вищ. навч. закл. / О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер, В. М. Ледовських, С. В. Іванов. – К.: Пед. Преса. - 2000. – с. 784.
10. Яцков М.В., Назарук Г.І., Мисіна О.І. Біонеорганічна та біоорганічна хімія. Навчальний посібник. – Рівне: НУВГП, 2014. – 124 с.
11. Vlasov Y. G. Multi-sensor systems of the electronic language type - new possibilities of creation and application of chemical sensors / Y. G. Vlasov, A. V. Lechyn, A. M. Rudnytska // *Advances in chemistry*. - 2006. - Vol. 75, No. 2. - p. 141-151.
12. Akın Sagırlı. Rhodamine-Based Arylpropenone Azo Dyes as Dual Chemosensor for Cu^{2+} / Fe^{3+} Detection. / Akın Sagırlı, Ebru Bozkurt. // *Sci. Dir., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. - 2020. - Vol. 403, 112836.
13. Fasil Abebe. A new bis(rhodamine)-based colorimetric chemosensor for Cu^{2+} / Fasil Abebe, Jazmin Gonzalez, Khalil Makins-Dennis, Roosevelt Shaw. // *Sci. Dir., Inorganic Chemistry Communications*. - 2020. - Vol. 120, p. 108154.
14. Kaijie Wang. A bifunctional rhodamine derivative as chemosensor for recognizing Cu^{2+} and Hg^{2+} ions via different spectra. / Kaijie Wang, Qing Kong, Xiaoqiang Chen, Juyoung Yoon, K.M.K. Swamy, Fang Wang. // *Sci. Dir., Chinese Chemical Letters*. – 2020. - Vol. 31, p. 1087-1090.
15. Hamide Hosseinjani-Pirdehi. Selective immediate detection of Cu^{2+} by a pH-sensitive rhodaminebased fluorescence probe in breast cancer cell-line. / Hamide Hosseinjani-Pirdehi, Nosrat O. Allah Mahmoodi, Amir Taheri, Kaveh Amir Ashjaee Asalemi, Rezvan Esmaeili. // *Sci. Dir., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2020. - Vol. 229, p. 117989.
16. Chang Liu. A novel unsymmetric bis(salamo)-based chemosensor for detecting Cu^{2+} and continuous recognition of amino acids. / Chang Liua, Zhi-Li Weia, Hao-

- Ran Mua, Wen-Kui Donga, Yu-Jie Ding. // Sci. Dir., Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry. – 2020. - Vol. 397, p. 112569.
17. Satish S. Bhat. Highly sensitive and selective colorimetric probe for detection of Cu^{2+} in aqueous medium based on rhodamine B. / Satish S. Bhat, Avinash Kotiana, Sabiha Shaikha, Pooja Lokesh Hegdea, Rahul V. Pinjari, Vidyanand K. Revankar. // Sci. Dir., Chemical Data Collections. – 2020. - Vol. 26, p. 100359.
 18. A. Senthil Murugan. Fluorescent sensor for in-vivo bio-imaging, precise tracking of Fe^{3+} ions in Zebrafish embryos and visual measuring of Cu^{2+} ions in pico-molar level. / A. Senthil Murugan, M. Kiruthika, E.R. Abel Noelson, P. Yogapandi, G. Gnana kumar, J. Annaraj. // Sci. Dir., Arabian Journal of Chemistry. – 2020. - Vol. 14, p. 102910.
 19. Fasil Abebe. A rhodamine-based fluorescent sensor for selective detection of Cu^{2+} in aqueous media: Synthesis and spectroscopic properties. / Fasil Abebe, Pierce Perkins, Roosevelt Shaw, Solomon Tadesse. // Sci. Dir., Journal of Molecular Structure. – 2020. - Vol. 1205, p. 127594.
 20. Gang Zhao. Molecular design strategies of multifunctional probe for simultaneous monitoring of Cu^{2+} , Al^{2+} , Ca^{2+} and endogenous L-phenylalanine (LPA) recognition in living cells and zebrafishes. / Gang Zhao, Chunxue Yi, Gang Wei, Rongliang Wu, Zhengye Gu, Shanyi Guang, Hongyao Xu. // Sci. Dir., Journal of Hazardous Materials. – 2020. - Vol. 389, p. 121831.
 21. Yu-Long Liu. A novel colorimetric and “turn-off” fluorescent probe based on catalyzed hydrolysis reaction for detection of Cu^{2+} in real water and in living cells. / Yu-Long Liu, Liu Yang, Ping Li, Shi-Jie Li, Lu Li, Xiao-Xiao Pang, Fei Ye, Ying Fu. // Sci. Dir., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. - Vol. 227, p. 117540.
 22. G. Senthilkumaran. A new 1,2,3-triazole based fluorescent switch ‘OFF’ probe selective sensing of Cu^{2+} ions. / G. Senthilkumaran, S. Senthil. // Sci. Dir., Materials Today: Proceedings. – 2020. - Vol. 33, p. 2156-2159.
 23. Yutong Yang. A red-emitting luminescent probe for sequentially detecting Cu^{2+} and cysteine/histidine in aqueous solution and its imaging application in living

- zebrafish. / Yutong Yang, Yibin Li, Xiaomin Zhi, Yingjun Xu, Minna Li. // Sci. Dir., Dyes and Pigments. – 2020. - Vol. 183, p. 108690.
24. Fu Shi. A high selective fluorescent sensor for Cu^{2+} in solution and test paper strips. / Fu Shi, Shiqiang Cui, Hongling Liu, Shouzhi Pu. // Sci. Dir., Dyes and Pigments. – 2020. - Vol. 173, p. 107914.
 25. Yan Wang. A dual-responsive and highly sensitive fluorescent probe for Cu^{2+} and pH based on a dansyl derivative. / Yan Wang, Juntan Zhou, Li Zhao, Baocai Xu. // Sci. Dir., Dyes and Pigments. – 2020. - Vol. 180, p. 108513.
 26. Ren Hong. Development of a colorimetric and fluorescent Cu^{2+} ion probe based on 2'-hydroxy-2,4-diaminoazobenzene and its application in real water sample and living cells. / Ren Hong, Wu Ping, Li Fei, Yu Shihua, Jin Li, Lou Dawei. // Sci. Dir., Inorganica Chimica Acta. – 2020. - Vol. 507, p. 119583.
 27. Lili Chang. A single polymer chemosensor for differential determination of Hg^{2+} and Cu^{2+} in pure aqueous media without mutual interference. / Lili Chang, Qiang Gao, Shu Liub, Dan Luoc, Bo Hana, Kaisheng Xiaa, Chenggang Zhou. // Sci. Dir., Materials Today Communications. – 2020. - Vol. 19, p. 148-156.
 28. Lohit Naik. A Highly Selective and Sensitive Thiophene substituted 1,3,4-oxadiazole based Turn-Off Fluorescence Chemosensor for Fe^{2+} and Turn On Fluorescence Chemosensor for Ni^{2+} and Cu^{2+} Detection. / Lohit Naik, C.V. Maridevarmath, M.S. Thippeswamy, Hemantkumar M. Savanur, Imtiyaz Ahamed M. Khazi, G.H. Malimath. // Sci. Dir., Materials Chemistry and Physics. – 2020. - Vol. 260, p. 124063.
 29. Hannaneh Rahimi. A new and efficient pyridine-2,6-dicarboxamide-based fluorescent and colorimetric chemosensor for sensitive and selective recognition of Pb^{2+} and Cu^{2+} . / Hannaneh Rahimi, Rahman Hosseinzadeh, Mahmood Tajbakhsh. // Sci. Dir., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2020. - Vol. 407, p. 113049.
 30. Erna Normaya. Synthesis of thiosemicarbazone-based colorimetric chemosensor for Cu^{2+} ions' recognition in aqueous medium: Experimental and theoretical

- studies. / Erna Normaya, Nurul Amirah Baharu, Mohammad Norazmi Ahmad. // Sci. Dir., Journal of Molecular Structure. – 2020. - Vol. 1212, p. 128094.
31. Zhi Chen. A medium-controlled fluorescent enhancement probe for Ag^+ and Cu^{2+} derived from pyrene-containing schiff base. / Zhi Chena , Hongqi Zhoua , Wenlei Gua,b , Tian Liua , Zheng Xiea , Liting Yanga , Li-Jun Ma. // Sci. Dir., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2019. - Vol. 379, p. 5-10.
 32. Pyeong An Kim. A chelated-type colorimetric chemosensor for sensing Co^{2+} and Cu^{2+} . / Pyeong An Kim, Hangyul Lee, Haeri So, Cheal Kim. // Sci. Dir., Inorganica Chimica Acta. – 2020. - Vol. 505, p. 119502.
 33. Daniel J. Fanna. A colorimetric chemosensor for quantification of exchangeable Cu^{2+} in soil. / Daniel J. Fanna, Luís M.P. Lima, Gang Wei, Feng Li, Jason K. Reynolds. // Sci. Dir., Journal of Chemosphere. – 2020. - Vol. 238, p. 124664.
 34. Qiang Zhang. A multi-responsive crown ether-based colorimetric/fluorescent chemosensor for highly selective detection of Al^{3+} , Cu^{2+} and Mg^{2+} . / Qiang Zhang, Ruifang Ma, Zhuying Li, Zizhong Liu. // Sci. Dir., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. - Vol. 228, p. 117857.
 35. Chang Joo Rha. An effective phthalazine-imidazole-based chemosensor for detecting Cu^{2+} , Co^{2+} and S^{2-} via the color change. / Chang Joo Rha, Hangyul Lee, Cheal Kim. // Sci. Dir., Inorganica Chimica Acta. – 2020. - Vol. 551, p. 119788.
 36. Meman Sahu. A highly selective thiosemicarbazone based Schiff base chemosensor for colorimetric detection of Cu^{2+} and Ag^+ ions and turn-on fluorometric detection of Ag^+ ions. / Meman Sahu, Amit Kumar Manna, Kalyani Rout, Jahangir Mondal, Goutam K. Patra. // Sci. Dir., Inorganica Chimica Acta. – 2020. - Vol. 508, p. 119633.
 37. Shyam Lal. Ibuprofen-based chemosensor for efficient binding and sensing of Cu^{2+} ion in aqueous medium. / Shyam Lal, Kunal Prakash, Sunita Hooda, Vikrant Kumar a, Pramod Kumar. // Sci. Dir., Journal of Molecular Structure. – 2020. - Vol. 1199, p. 127003.
 38. Xiaochuan Li. A diaminomaleonitrile-appended BODIPY chemosensor for the selective detection of Cu^{2+} via oxidative cyclization and imaging in SiHa cells and

- zebrafish. / Xiaochuan Li, Yujie Han, Saisai Suna, Dandan Shan, Xiaoming Ma, Guangjie He, Naveen Mergu, Jong-Su Park, Cheol-Hee Kimd, Young-A Son. // Sci. Dir., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. - Vol. 233, p. 118179.
39. Shengling Li. A novel fluorescent chemosensor based on coumarin and quinolinylnbenzothiazole for sequential recognition of Cu^{2+} and PPI and its applicability in live cell imaging. / Shengling Li, Duanlin Cao, Xianjiao Meng, Zhiyong Hu, Zhichun Li, Changchun Yuan, Tao Zhou, Xinghua Han, Wenbing Ma. // Sci. Dir., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. - Vol. 230, p. 118022.
 40. Pengcheng Yin. A new thiophene-based dual functional chemosensor for ultrasensitive colorimetric detection of Cu^{2+} in aqueous solution and highly selective fluorimetric detection of Al^{3+} in living cells. / Pengcheng Yin, Qingfen Niu, Tao Wei, Tianduo Li, Yang Li, Qingxin Yang. // Sci. Dir., Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry. – 2020. - Vol. 389, p. 112249.
 41. Wan-Wan Wang. Pyrrole-quinazoline derivative as an easily accessible turn-off optical chemosensor for Cu^{2+} and resultant Cu^{2+} complex as a turn-on sensor for pyrophosphate in almost neat aqueous solution. / Wan-Wan Wang, Yuan Wang, Wei-Na Wu, Xiao-Lei Zhao, Zhou-Qing Xu, Zhi-Hong Xu, Xiao-Xia Li, Yun-Chang Fan. // Sci. Dir., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. - Vol. 226, p. 117592.
 42. Zhenyu Zuo. New thiophene hydrazide dual-functional chemosensor: Colorimetric sensor for Cu^{2+} and fluorescent sensor for Al^{3+} . / Zhenyu Zuo, Yuping Tang, Fuhou Lei, Ruyi Jin, Pengcheng Yin, Yang Li, Qingfen Niu. // Sci. Dir., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. - Vol. 242, p. 118712.
 43. Zhen-E Chen. A simple indolo [2,3-a]carbazole based colorimetric chemosensor for simultaneous detection of Cu^{2+} and Fe^{3+} ions / Zhen-E Chen, Xu-Feng Zang, Mei Yang, Hai Zhang. // Sci. Dir., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. - Vol. 234, p. 118236.

44. Zhenbiao Li. Phosphorescent iridium (III) complexes bearing L-alanine ligands: Synthesis, crystal structures, photophysical properties, DFT calculations, and use as chemosensors for Cu^{2+} ion / Zhenbiao Li, Zerong Ge, Xin Tong, Lanying Guo, Jiale Huo, Dongchan Li, Hongyan Li, Aidang Lu, Tianyi Li. // *Dyes and Pigments*. – 2020. - Vol. 186, p. 109016.
45. Ying-Qi Pan. A highly sensitive and selective bis-(salamo)-type fluorescent chemosensor for identification of Cu^{2+} and the continuous recognition of S^{2-} , Arginine and Lysine / Ying-Qi Pan, Xin Xu, Yu Zhang, Yang Zhang, Wen-Kui Dong. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2020. - Vol. 186, p. 117927.
46. Mater H. Mahnashi. A novel imidazole derived colorimetric and fluorometric chemosensor for bifunctional detection of copper (II) and sulphide ions in environmental water samples. / Mater H. Mahnashi, Ashraf M. Mahmoud, Saad A. Alkahtani, Ramadan Ali, Mohamed M. El-Wakil. // *Sci. Dir., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2020. - Vol. 228, p. 117846.
47. Shafagh Khoshsoroor. A novel uracil-based chemosensor for sequential detection of copper (II) and cyanide ions and its application in real samples. / Shafagh Khoshsoroor, Asadollah Mohammadi, Behzad Khalili, Somayeh Mohammadi. // *Sci. Dir., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2020. - Vol. 388, p. 112208.
48. Peng Wang. A water-soluble peptide fluorescent chemosensor for detection of cadmium (II) and copper (II) by two different response modes and its application in living LNCap cells. / Peng Wang, Jiang Wu, Chenhui Zhao. // *Sci. Dir., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2020. - Vol. 226, p. 117600.
49. Meng Li. A selective and sensitive sequential ratio/"turn-off" dual mode fluorescent chemosensor for detection of copper ions in aqueous solution and serum. / Meng Li, Hui Chen, Xiang Liu, Nuonuo Zhang, Qi Sun, Kaibo Zheng. // *Sci. Dir., Inorganica Chimica Acta*. – 2020. - Vol. 511, p. 119825.

50. Shuca Liang. A hydrophilic naphthalimide-based fluorescence chemosensor for Cu^{2+} ion: Sensing properties, cell imaging and molecular logic behavior. / Shuca Liang, Qiao Tong, Xiaoning Qin, Xiaoyan Liao, Qian Li, Guoping Yan. // Sci. Dir., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. - Vol. 230, p. 118029.
51. Jeya Shree Ganesan. Execution of julolidine based derivative as bifunctional chemosensor for Zn^{2+} and Cu^{2+} ions: Applications in bio-imaging and molecular logic gate. / Jeya Shree Ganesan, Sivaraman Gandhi, K. Radhakrishnan, Ashokkumar Balasubramaniam, Murugesan Sepperumal, Siva Ayyanar. // Sci. Dir., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2019. - Vol. 219, p. 33-43.
52. Йодометричне визначення міді.[Електронний ресурс]. Режим доступу до ресурсу: https://studopedia.su/2_31735_yodometriline-viznachennya-midi.html
53. Handbook Of Analytical Chemistryby Ju. Lurie [Електронний ресурс] <https://archive.org/details/lurie-handbook-of-analytical-chemistry-mir-1978/mode/2up>

ДОДАТКИ

Вимоги техніки безпеки та перша медична допомога при роботі в хімічних лабораторіях

Загальні положення:

А. У лабораторії категорично забороняється: приймати їжу і пити з хімічного посуду; пробувати на смак хімічні реактиви, знаходитися в лабораторії без халата; залишати роботу без нагляду; самовільно брати реактиви; виливати в раковину концентровані реактиви; працювати одному в лабораторії; залишати відкритими шкідливі хімічні речовини і зберігати в столі речовини без відповідного напису; нахилитися над посудом, у якому кипить рідина, затягувати ротом в піпетки органічні речовини та їх розчини.

Б. Працювати слід так, щоб реактиви не потрапляли на шкіру.

В. При змішуванні двох рідин потрібно дотримуватись правила: рідину з більшою густиною вливають у рідину з меншою густиною.

Запобіжні заходи:

При роботі зі скляним посудом: оберегти очі від осколків; посуд брати обережно і двома руками; круглодонну колбу не можна тримати за горло; нагрівати легкозаймисті речовини із холодильником.

При роботі з кислотами та лугами: бутлі зберігати в дерев'яних ящиках; переливання проводити в захисних окулярах, рукавицях, чоботах; розливати під тягою; подрібнювати тверді луки слід в рукавичках і у витяжній шафі; відпрацьовані реактиви зливати в спеціальний посуд; при переливанні димлячих кислот потрібно одягати протигаз або респіратор.

При роботі з особливо небезпечними, токсичними, легкозаймистими і вогнебезпечними речовинами: працювати під витяжною шафою; посуд з цими речовинами не повинен стояти на лабораторному столі; забороняється тримати біля вогню, в теплому місці; забороняється нагрівати у відкритому посуді; забороняється досуха проводити перегонку; не можна тримати легкозаймисті речовини поряд з вогнем.

Електробезпека

До причин електробезпеки відносять; оголення проводу живлення; попадання рідини на контакт або гнізда установки; дотик до струмопровідних частин апарату; дотик до корпусу при відсутності або несправності заземлення.

В лабораторії встановлюємо рубильник, який дозволить в разі виникнення цих перерахованих ситуацій відключити всі джерела живлення. Він обладнаний світловодом, що свідчить про подачу напруги на апарат та виконаний у закритому корпусі під яким захищені всі струмопровідні частини. Крім того є обов'язкова наявність інструкції з техніки безпеки з якою всі мають бути ознайомлені.

В лабораторії передбачаються заходи по електробезпеці: захист заземлення; запобіжна сигналізація; знаки безпеки; наявність ізоляції, яку перевіряють у відповідності з ПТЕ і ПТБ; обов'язкова перевірка справності електроприладів; захист від дотику струмоведучих частин електрообладнання; захист в разі переходу струму на не струмоведучі частини; обладнання електроустановок ізолюючими прокладками та кожухами.

Вентиляція

Системи вентиляції і опалення у виробничих приміщеннях разом з іншими технічними заходами забезпечують метеорологічні умови і чистоту повітря відповідно до нормативних вимог.

Вони розробляються на підставі СН 245 - 71 та СНІП 2.04.05 - 86.

Згідно з СН 245 - 71 концентрація шкідливих речовин у повітрі, що подається у приміщення вентиляційними установками, не повинна перевищувати 30 % їх ГДК. Передбачено наявність вентилятора вістового типу МЦ ЦЗ 0, 4.

Освітлення

Сприятливі умови зорової роботи забезпечують як високу продуктивність праці, так і позитивно впливають на психологічний стан людини, на його працездатність і здоров'я.

Освітлення є регламентоване у СНІП 11-4-19 "Природне і штучне освітлення. Норми проектування."

Особливо важливе біологічне і гігієнічне значення для людини має природне освітлення. Воно є передбачене у лабораторії. Але крім природного освітлення є і штучне.

Для забезпечення нормального штучного освітлення у приміщенні слід використати 6 ламп типу ПВЛМ 2х40.

Заходи пожежної безпеки

Пожежі та вибухи на підприємстві виникають внаслідок порушення правил пожежної безпеки, особливо при проведенні зварних робіт, застосуванні відкритого вогню, замиканнях в електромережі тощо. Тому є проведений комплекс організаційних та технічних заходів, які спрямовані: на гарантування безпечних умов праці; на попередження пожеж; на локалізацію поширення пожеж; створення умов для успішного гасіння пожежі.

Пожежна небезпека може виникати з ряду електричних та неелектричних причин. Пожежа може статися, бо використовуються такі прилади як дистильатор, сушильна шафа та інші. При їхньому застосуванні може виникнути:

По – перше – коротке замикання внаслідок руйнування електричного приладу та згоряння ізоляції;

По – друге – перевантаження проводів струмом, що перевищує значення по нормах і великі перехідні опори в місцях з'єднань, розгалуження отворів у контактах машин та апаратів (місцевий перегрів).

Передбачені наступні заходи пожежної безпеки: наявні вогнегасники (згідно з ГОСТ 12.1.004 - 85 [48], покривало, сухий пісок, вогнегасник типу ВВ - 2 та інші); робота з приладом здійснюється при перевірці заземлення; в разі

виникнення пожежі чи короткого замикання зняти напругу живлення та скористатися засобами гасіння пожеж.

Вимоги до роботи з токсичними речовинами

Усі роботи з токсичними речовинами слід проводити у витяжній шафі при включеній вентиляції.

З метою забезпечення заходів пожежної безпеки при роботі з токсичними речовинами використовують: витяжні шафи; герметично – закриті посудини; вентиляцію.

Перша медична допомога:

1. термічні опіки: уражене місце змазують слабким розчином KMnO_4 або $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; закривають чистою тканиною.
2. хімічні опіки: кислотою: уражене місце змити водою, потім 3 – 5% розчином NaHCO_3 і знову водою ($18 - 22^\circ\text{C}$); лугами: уражене місце промити водою, 3-5% CH_3COOH і знову водою.

Опіки очей: промити спочатку водою, потім 2% розчином борної кислоти і знову водою.

Фенолом: уражене місце обробляють $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і накласти компрес вати, змоченої в гліцерині;

Бромом: уражене місце промити H_2O або $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, потім 10% розчином NaHCO_3

Правила безпечної роботи з органічними розчинниками

Використовуються органічні розчинники, які мають значну токсичність і утворюють з повітрям вибухонебезпечні суміші: ацетон, бензин, бензол, етиловий, бутиловий і метиловий спирти тощо.

За ступенем небезпечності розчинники, що застосовуються в кабінетах хімії, належать до трьох груп: розчинники, що зумовлюють здебільшого гострі отруєння з переважаючим явищем наркозу – бензин, етиловий і бутиловий спирти, ацетон; розчинники більш токсичні, що спричиняють гострі отруєння – метиловий спирт тощо; розчинники, що мають високу токсичність, крім гострих

отруєнь спричиняють стійкі зміни функції кровоносних органів і нервової системи – бензол тощо.

За ступенем пожежної безпеки більшість із них належить до легкозаймистих.

Під час роботи з органічними розчинниками слід бути особливо обережним, роботу виконувати обов'язково у витяжній шафі.

Перед початком роботи із легкозаймистими розчинниками всі пальники, що є у витяжній шафі, де виконується дослід, треба загасити, а електричні нагрівники вимкнути.

Роботу, пов'язану з небезпекою загоряння, спалаху або вибуху, треба виконувати стоячи.

Нагрівання і перегонку легкозаймистих і горючих органічних розчинників дозволяється виконувати лише на водяній або паровій бані, використовуючи електронагрівники.

Не дозволяється виливати в каналізацію органічні розчинники.

Відпрацьовані рідини потрібно збирати у призначену тару, що герметично закривається, і знищувати в місцях, погоджених із органами санітарного та пожежного нагляду.

Кількість розчинників, що є одночасно в кабінеті хімії, не повинна перевищувати потреби.

Зберігати розчинники слід в товстостінному скляному посуді з притертою пробкою. Зберігати ці рідини в тонкостінному посуді не дозволяється.

У випадку аварії, коли розлито органічні розчинники у кількостях, більших за 0,05 л, необхідно загасити в приміщенні всі пальники і вимкнути електричні прилади; відчинити вікна або кватирки і зачинити двері; розливу рідину засипати піском або тирсою, за допомогою дерев'яного совка або двох дерев'яних дощочок зібрати в тару і знешкодити в той самий день; провітрювання приміщення припинити тільки після того, як повністю зникне запах розлитого розчинника; під час прибирання користуватися захисними окулярами та гумовими рукавицями.

Перша медична допомога при ураженні електричним струмом

Миттєвим відключенням установки необхідно звільнити потерпілого від струму. Якщо швидко відключити прилад не можна, слід відділити потерпілого від частин, що проводять струм, користуючись при цьому сухою палкою, шнурком, одягом чи іншими сухими ізоляторами. Негайно викликати лікаря. До його приходу робити потерпілому штучне дихання і непрямий масаж серця.