

یک حسگر شیمیایی فلوئورسانسی جدید برای شناسایی یون‌های آلومینیوم

رضا آزادبخت^{۱*}، طیبه الماسی^۲، جواد خان‌آبادی^۱

^۱گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، همدان، ایران

^۲دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۱۶

تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۲/۰۷

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۰۳

چکیده

در این پژوهش یک سیستم شیف باز جدید (H_2L) با استفاده از ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید و ۲-و-۶-دی‌آمینوپیریدین سنتز و شناسایی گردید. تاثیر کاتیون‌های فلزی Hg^{2+} و Zn^{2+} Al^{3+} Cd^{2+} Na^+ Mg^{2+} Cu^{2+} Cr^{3+} Fe^{2+} Pb^{2+} Ni^{2+} Mn^{2+} K^+ Fe^{3+} Co^{2+} Ba^{2+} Ag^+ بر روی خصوصیات طیفی شیف باز (H_2L) در حلال اتانول (۱ میکرومولار) توسط طیف سنجی نشر فلوئورسانس و جذب مورد مطالعه قرار گرفت. هنگامی که غلظت Al^{3+} افزایش می‌یابد نشر فلوئورسانس لیگاند (H_2L) به میزان قابل توجهی زیاد می‌گردد. این تغییر ویژه زمانی که از سایر یون‌های فلزی استفاده شود قابل مشاهده نیست. شیف باز (H_2L) به عنوان یک حسگر شیمیایی بسیار موثر برای شناسایی یون‌های Al^{3+} معرفی گردید.

واژگان کلیدی: حسگر Al^{3+} ، شیف باز، نفتال، فلوئورسانس

۱- مقدمه

توسعه‌ی حسگرهای شیمیایی فلوئورسانسی برای یون‌های فلزی، بر اساس تغییرات یون-القا در فلوئورسانس به دلیل سادگی، حساسیت بالا و پاسخ آبی به طور ویژه جذاب می‌باشد [۱-۳]. آلومینیوم پس از اکسیژن و سیلیسیم سومین عنصر فراوان در زمین می‌باشد که در مواد ساختمانی، افزودنی‌های خوراکی و وسایل آشپزخانه مورد استفاده قرار می‌گیرد. آلومینیوم برای مدت زمان زیادی برای انسان بی‌ضرر به شمار می‌رفت، اما بیش از صد سال است که آلومینیوم به عنوان یک سم مشخص گردیده است [۴]. اخیراً پژوهش‌های متعددی نشان داده است که آلومینیوم می‌تواند به بسیاری از بافت‌ها و سلول‌های بدن انسان مانند مغز، استخوان و خون صدمه بزند و با بیماری‌هایی از جمله آلزایمر، کم‌خونی، نرمی استخوان و حتی سرطان ریه و سینه در ارتباط است [۵-۸]. با توجه به تاثیر بالقوه یون‌های آلومینیوم بر سلامت انسان و محیط زیست، حسگرهای شیمیایی بسیار حساس و انتخاب‌گر نسبت به Al^{3+} به شدت مورد نیاز است [۹]. بدین ترتیب شناسایی و کنترل غلظت Al^{3+} حائز اهمیت است، با این حال تا کنون تعداد کمی حسگر شیمیایی برای آشکارسازی Al^{3+} شناسایی گردیده‌اند.

شیف بازها برای تشکیل کمپلکس های پایدار با یون های فلزی واسطه و رفتار آن ها به عنوان حامل های یون به خوبی شناخته شده هستند. ساختار شیف بازها ارائه کننده ی هندسه و کنترل حفره در فرایند کمپلکس شدن میزبان-میهمان می باشد و سبب ایجاد گزینش پذیری قابل توجه، حساسیت و پایداری برای یک یون خاص می گردد. در نتیجه کمپلکس های شیف باز توجهات زیادی را در زمینه پیوندهای یونی به خود جلب نموده است. شیف بازها با قرار دادن مناسب N یا O اضافی به عنوان اتم های دهنده برای ساختارهای مستحکم کمپلکس ها با یون های فلزی واسطه به خوبی شناخته شده اند و به عنوان یونوفور در حسگرهای نوری برای آشکارسازی کاتیون های گوناگون مورد استفاده قرار می گیرند [۱۰-۱۲]. تحقیقات گوناگون استفاده ی هدفمند از لیگندهای شیف باز به عنوان حسگر نوری برای یون های فلزی را نشان داده اند [۱۳-۱۸].

در این تحقیق ما موفق به معرفی یک حسگر شیمیایی (H_2L ، طرح ۱) با جایگاه های دهنده نیتروژن و اکسیژن و گروه های نفتالن به عنوان فلوروفور برای شناسایی یون های آلومینیوم شدیم. اضافه شدن یون Al^{3+} به محلول یک میکرومولار لیگاند (H_2L) سبب تغییر بسیار زیادی در نشر فلئورسانس آن می گردد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه ها

مواد شیمیایی به کار رفته شامل ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید، ۲-۶ دی آمینوپیریدین و تمامی حلال های استفاده شده دارای بالاترین کیفیت و از شرکت مرک خریداری گردیدند. نمک های فلزی نیز از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری گردیده اند.

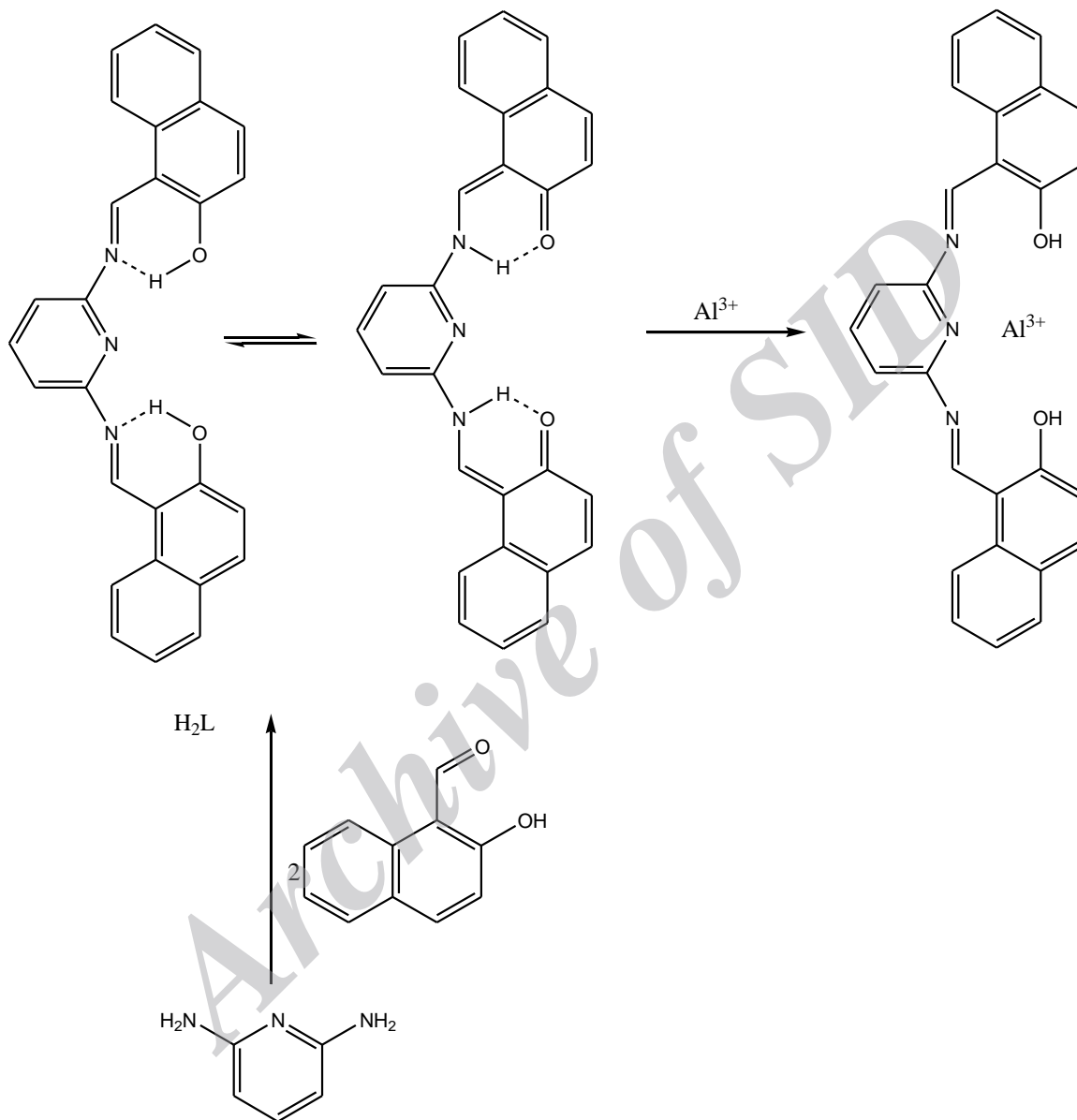
طیف های NMR با استفاده از Bruker 500 MHz spectrometer به دست آمدند. طیف های FT-IR در قرص های KBr با استفاده از (4000-400 cm^{-1}) Jasco ساخت کشور ژاپن ثبت گردیدند. طیف های UV-Vis با استفاده از VarianCary Eclipse spectrophotometer 300 و طیف های فلئورسانس با استفاده از Varian spectrofluorometer ثبت گردیدند. تمامی طیف ها در دمای ۲۵ درجه ی سانتی گراد ثبت گردیده اند. پهنای شکاف در اسپکتروفلوریمتر ۵ نانومتر تنظیم گردید. در تمامی آزمایش ها سل کوارتز با طول مسیر ۱۰ میلی متر مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- سنتز لیگاند (H_2L):

۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید (۰/۳۴۴ گرم، ۲ میلی مول) به ۱۰۰ میلی لیتر اتانول اضافه گردید، سپس ۲-۶ دی آمینوپیریدین (۰/۱۰۹ گرم، ۱ میلی مول) در اتانول (۱۰ میلی لیتر) به ظرف واکنش اضافه شد و به مدت دو ساعت بر روی هیتر در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد همراه با بهم زدن محلول تحت واکنش قرار گرفت. پس از آن واکنش متوقف گردید و در دمای اتاق سرد شد

محصول واکنش به صورت رسوب نارنجی رنگلیگاند (H_2L) در ظرف واکنش پدیدار گردید. رسوب حاصل پس از صاف شدن، توسط اتانول شست‌وشو داده شده و مجدداً توسط کاغذ صافی جدا گردید و پس از خشک شدن توسط تکنیک های IR و NMR مورد شناسایی قرار گرفت (طرح ۱).



طرح ۱: سنتز لیگاند (H_2L)

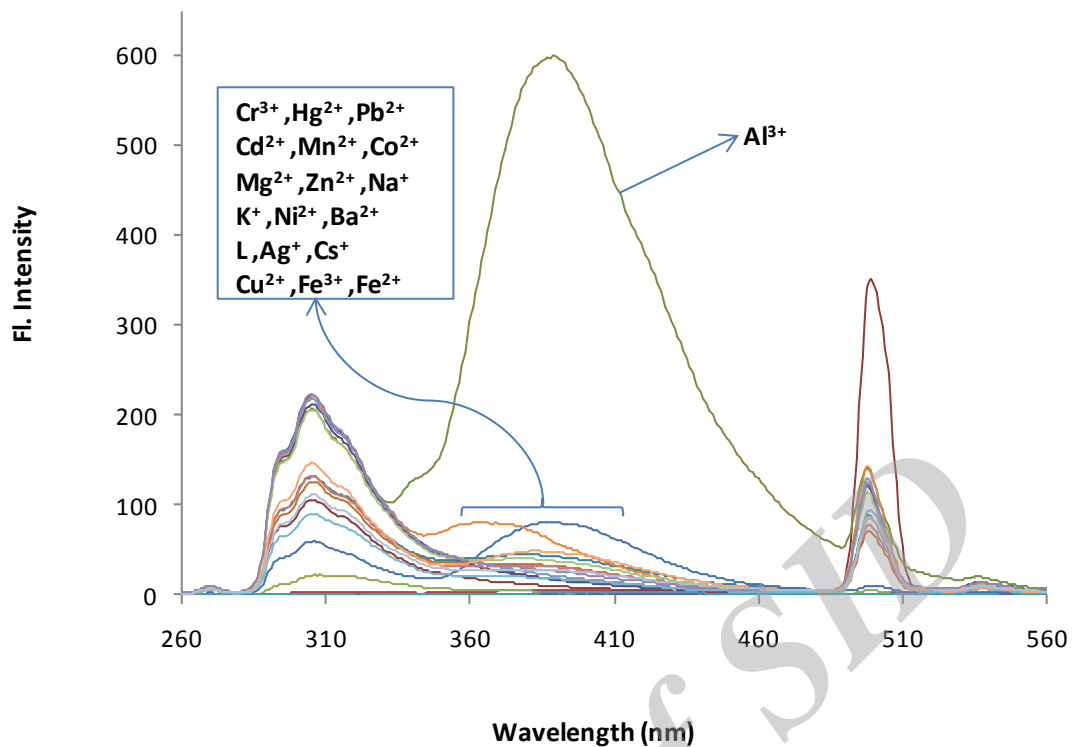
۳- بحث و نتایج

۳-۱- بررسی طیف فلئورسانس لیگاند (H_2L) در حضور یون‌های فلزی

لیگاند (H_2L) با طول موج برانگیختگی در ناحیه‌ی ۲۵۰ نانومتر دارای نشر فلئورسانس در ناحیه‌ی ۳۰۵ نانومتر در محلول اتانول (۱ میکرو مولار) می‌باشد. گزینش‌پذیری یون‌های فلزی مختلف شامل Ag^+ , Ba^{2+} , Co^{2+} , Cs^+ , Fe^{3+} , K^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cd^{2+} , Al^{3+} و Zn^{2+} در محلول اتانول (۱ میکرو مولار) در دمای $25^\circ C$ مورد بررسی قرار گرفت.

در اثر افزایش یون Al^{3+} تغییر شدیدی در نشر فلئورسانس لیگاند (H_2L) حاصل شد، پیک نشر فلئورسانس در ۳۰۵ نانومتر با جابجایی-قرمز به ۳۸۸ نانومتر، با یک افزایش شدت نشر فلئورسانس مشخص حاصل گردید (تا ۳۳ برابر افزایش در مقایسه با شدت فلئورسانس حسگر (H_2L) در ۳۸۸ نانومتر، همان گونه که در شکل ۱ مشخص گردیده است). با افزایش یون‌های فلزی Fe^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} و Cu^{2+} و Cs^+ نشر فلئورسانس لیگاند (H_2L) به طور کامل خاموش گردید. افزایش سایر یون‌های فلزی سبب تغییر قابل توجهی در طیف نشر فلئورسانس حسگر (H_2L) نگردید.

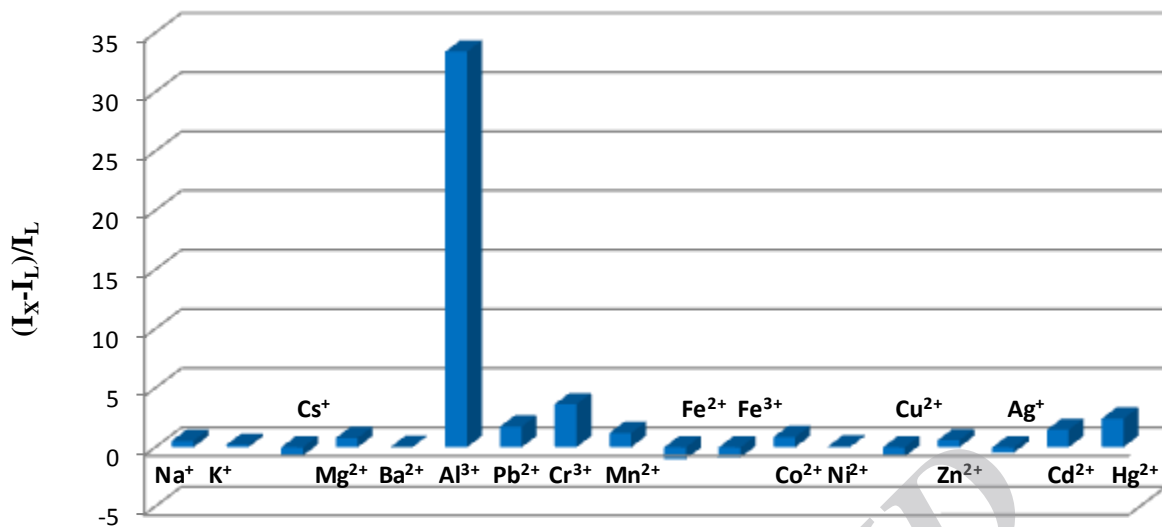
لیگاند آزاد H_2L به دلیل انتقال درون مولکولی پروتون حالت برانگیخته (ESIPT) بین فرم‌های انول-ایمین و کتو-انامین نشر ضعیف فلئورسانس را نشان می‌دهد. در حضور یون آلومینیوم نشر فلئورسانس متحمل تغییر شدیدی می‌گردد. مکانیسم حسگری ممکن است ترکیبی از مکانیسم‌های ESIPT و CHEF در لیگاند (H_2L) باشد.



شکل ۱: طیف فلورئورسانس لیگاند (H₂L) (۱ میکرومولار) در حلال اتانول در ۲۵°C در حضور یون‌های فلزی مختلف شامل Ag⁺, Ba²⁺, Co²⁺, Cs⁺, Fe³⁺, K⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Cd²⁺, Al³⁺, Zn²⁺ و Hg²⁺. پهنای شکاف برانگیختگی و نشر ۵ نانومتر

۳-۲- فاکتور افزایش فلورئورسانس

مقادیر فاکتور افزایش فلورئورسانس (FEF) لیگاند (H₂L) در حلال اتانول در دمای ۲۵°C در پاسخ به یون‌های فلزی مختلف محاسبه گردید. نتایج به دست آمده از این بررسی نشان داد که بیشترین فاکتور افزایش فلورئورسانس برای لیگاند (H₂L) در حضور یون فلزی Al³⁺ می‌باشد. این مقدار مربوط به FEF، نشان دهنده‌ی این موضوع است که لیگاند (H₂L) حسگر شیمیایی بسیار حساس و مناسبی برای یون آلومینیوم می‌باشد (شکل ۲).

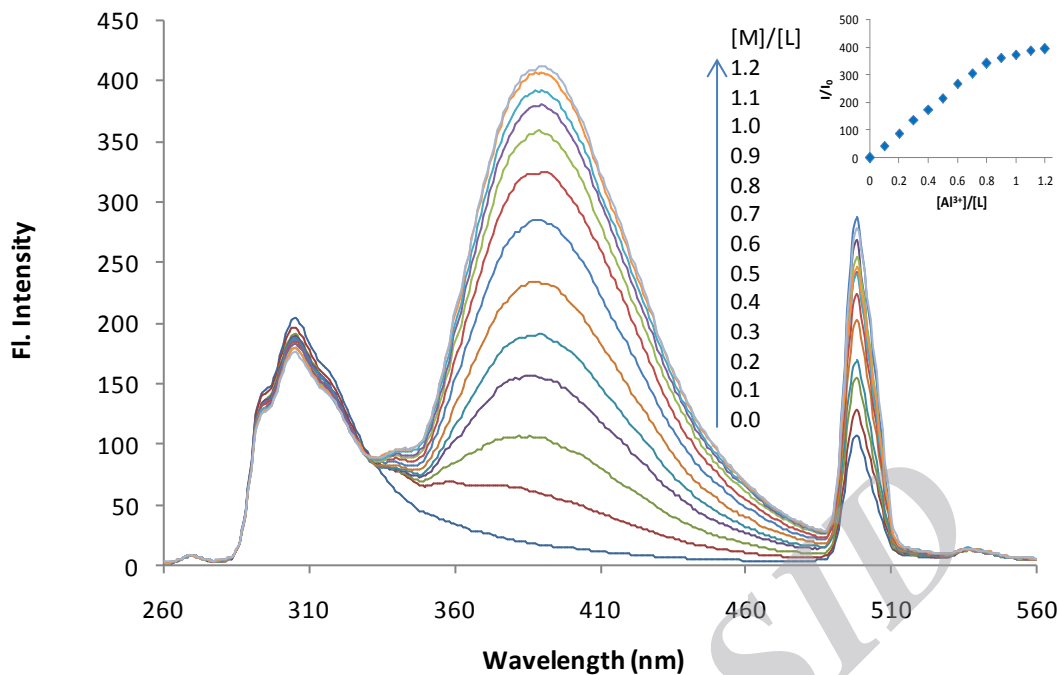


شکل ۲: میزان افزایش و خاموشی شدت فلوئورسانس لیگاند (H₂L) در حلال اتانول برای کاتیون‌های مختلف. پهنای شکاف برانگیختگی و نشر ۵ نانومتر

۳-۳- بررسی تأثیر افزایش پیوسته‌ی غلظت یون فلزی Al³⁺ بر روی لیگاند (H₂L)

نتایج فلوریمتری به دست آمده از مرحله‌ی قبل مشخص نمود که در میان یون‌های فلزی که مورد بررسی قرار گرفتند، لیگاند (H₂L) نسبت به یون فلزی Al³⁺ حساسیت و گزینش‌پذیری بیشتری دارد. لذا تأثیر غلظت‌های مختلف یون فلزی Al³⁺ بر روی شدت نشر فلوئورسانس لیگاند (H₂L) مورد بررسی قرار گرفت.

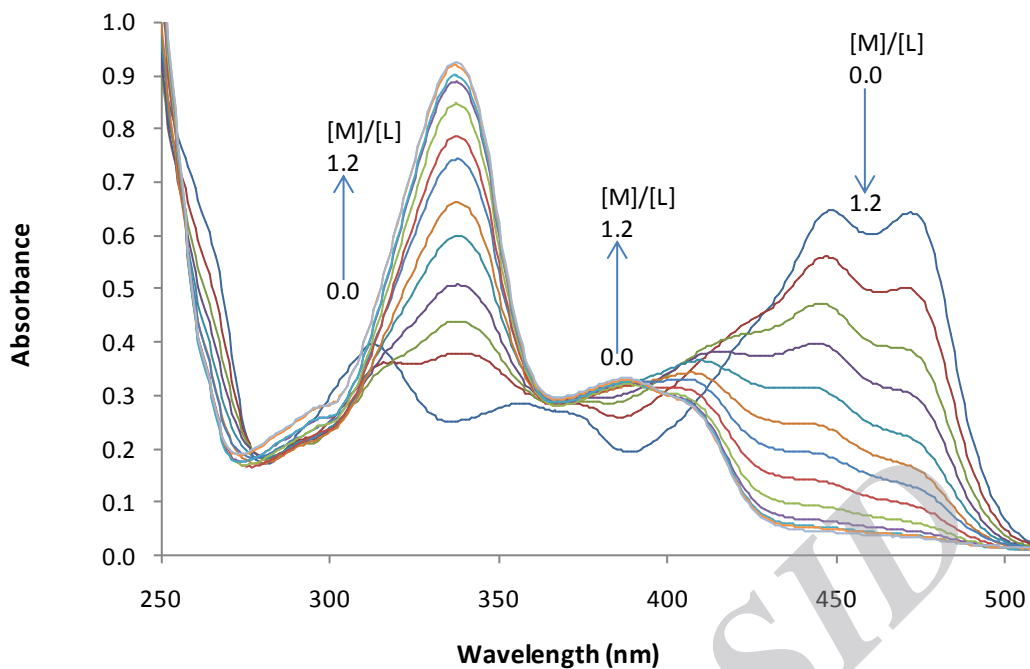
اثر غلظت‌های مختلف یون فلزی Al³⁺ به صورت افزایش پیوسته در حلال اتانول در دمای ۲۵°C بر روی لیگاند (H₂L) بررسی گردید. نتایج به دست آمده، افزایش پیوسته‌ای در شدت نشر فلوئورسانس لیگاند (H₂L) با جابجایی-قرمز $\Delta\lambda=83\text{nm}$ نشان داد (شکل ۳).



شکل ۳: تغییر در طیف فلورئورسانس لیگاند (H_2L) (۱ میکرومولار) به عنوان تابعی از افزایش غلظت یون فلزی Al^{3+} در اتانول. پهنای شکاف برانگیختگی و نشر ۵ نانومتر

۳-۴- طیف جذبی UV-Visible

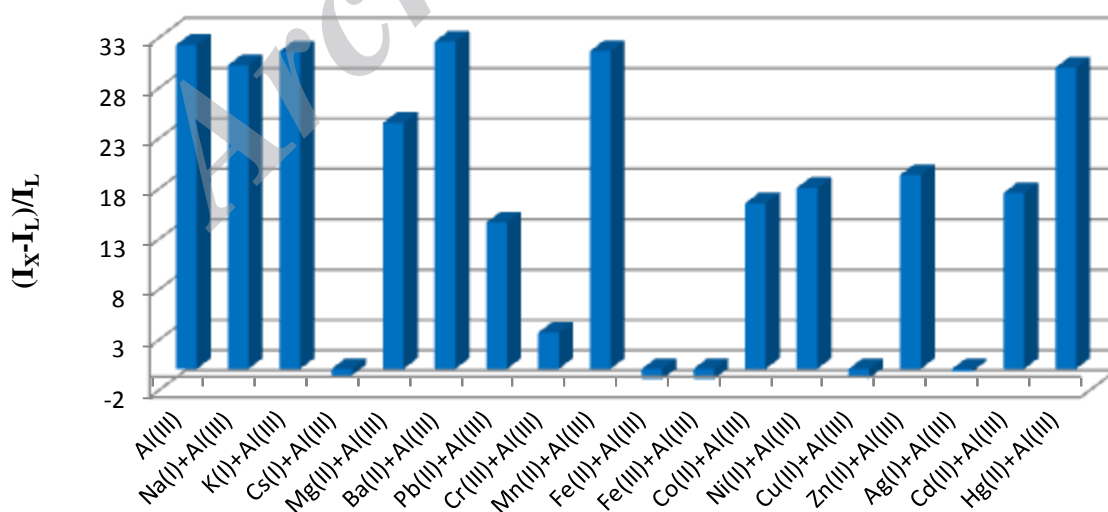
در طیف UV-Visible لیگاند (H_2L)، نوار جذبی موجود در ناحیه ۲۷۰-۲۵۰ نانومتر به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه های نفتالن نسبت داده می شود، نوار جذبی در ناحیه ۳۲۵-۳۰۰ نانومتر مربوط به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ گروه $C=N$ می باشد و نوار جذبی که بالاتر از ۴۰۰ نانومتر ظاهر شده است به انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ گروه $C=O$ مربوط می شود (شکل ۴). یون آلومینیوم سبب ایجاد تغییرات شدیدی در طیف جذبی لیگاند (H_2L) می گردد. محلول نارنجی کم رنگ لیگاند (H_2L) یک نوار جذبی پهن را در ناحیه حدود ۴۷۰ نانومتر نشان می دهد که در اثر افزایش یون های آلومینیوم نوار جذبی در ناحیه ۴۷۰ نانومتر به ناحیه ۳۹۰ نانومتر جابه جا می گردد. این تغییر مهم در طول موج جذبی باعث تغییر رنگ لیگاند (H_2L) از نارنجی کم رنگ به بی رنگ می شود و این تغییر رنگ سبب می گردد که به راحتی و با چشم غیر مسلح حضور یون های آلومینیوم در محیط قابل تشخیص باشد، در حالی که سایر یون های فلزی مورد آزمایش چنین تغییر رنگی را سبب نمی گردند. این نتایج نشان می دهد که لیگاند (H_2L) می تواند به صورت یک حسگر شیمیایی بالقوه برای شناسایی یون های آلومینیوم ایفای نقش کند.



شکل ۴: تغییر در طیف UV-Vis لیگاند (H₂L) به عنوان تابعی از افزایش غلظت یون فلزی Al³⁺ در اتانول (۱۰ میکرومولار).

۳-۵- بررسی رقابت یون فلزی Al³⁺ با سایر یون های فلزی

مطالعه رقابت یون فلزی Al³⁺ با سایر یون های فلزی به منظور تعیین گزینش پذیری لیگاند (H₂L) در حلال اتانول (۱ میکرومولار) در دمای ۲۵°C انجام گردید. با توجه به شکل ۵ به راحتی می توان یون های فلزی که سبب مزاحمت در آشکارسازی یون آلومینیوم می گردد را مشخص نمود. مهم ترین این یون ها برای لیگاند (H₂L) عبارتند از Fe²⁺, Cs⁺, Fe³⁺, Ag⁺ و Cu²⁺.

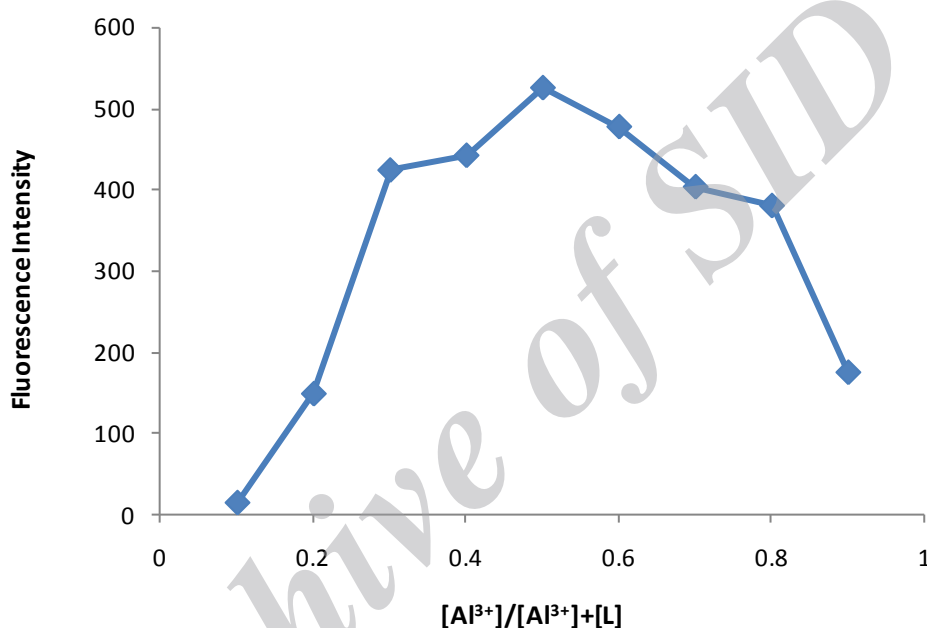


شکل ۵: فاکتور افزایش فلئورسانس (FEF) لیگاند (H₂L) به محض افزایش یون فلزی Al³⁺ در حضور یون های فلزی مختلف در اتانول (۱۰

میکرومولار). پهنای شکاف برانگیختگی و نشر ۵ نانومتر

۳-۶- بررسی استوکیومتری کمپلکس $[AlH_2L]^{3+}$

برای تعیین استوکیومتری لیگاند (H_2L) با یون فلزی Al^{3+} در تشکیل کمپلکس، روش جاب با استفاده از تکنیک فلوریمتری انجام شد. در این روش تغییرات نشر فلورئورسانس به وسیله‌ی ثابت نگه داشتن مجموع غلظت یون فلزی Al^{3+} و لیگاند (H_2L) و تغییر دادن نسبت مولار یون فلزی Al^{3+} از ۰/۱ تا ۰/۹ ثابت گردید. نمودار جاب نشان داد که ماکزیم نشر فلورئورسانس هنگامی رخ می‌دهد که کسر مولار یون فلزی Al^{3+} به ۰/۵ می‌رسد، که این بیانگر تشکیل کمپلکس ۱:۱ بین یون فلزی Al^{3+} و لیگاند (H_2L) می‌باشد (شکل ۶).



شکل ۶: منحنی جاب برای تعیین نسبت استوکیومتری کمپلکس H_2L-Al^{3+} با غلظت کل ۱ میکرومولار از H_2L و Al^{3+} . پهنای شکاف برانگیختگی و نشر ۵ نانومتر

۴- نتیجه گیری

حسگرهای شیمیایی فلورئورسانس کننده یا رنگ‌سنج برای شناسایی یون‌های فلزی مهم بیولوژیکی و محیطی، از طریق افزایش نشر فلورئورسانس و جذب و یا از طریق عمل خاموش کردن، به دلیل غیر مخرب بودن آن‌ها، توانایی نشان دادن غلظت‌های مورد تجزیه، پاسخ سریع، دقت و صحت بالا بسیار مورد توجه و استفاده قرار گرفته‌اند. سنتز لیگاند (H_2L) به سادگی و با راندمان ۸۰٪ صورت گرفت. لیگاند (H_2L) دارای میل ترکیبی بالا و گزینش پذیری زیاد برای یون آلومینیوم نسبت به سایر یون‌های فلزی دیگر از قبیل Ag^+ , Ba^{2+} , Co^{2+} , Cs^+ , Fe^{3+} , K^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cd^{2+} , Al^{3+} .

Zn^{2+} و Hg^{2+} از طریق افزایش نشر فلئورسانس می باشد. لیگاند (H_2L) به عنوان یک حسگر قوی و موثر برای آشکارسازی یون Al^{3+} معرفی گردید.

۵- مراجع

- [1] M. Dong, Y. M. Dong, T. H. Ma, Y. W. Wang, Y. Peng, *Inorganica Chimica Acta*, **381** (2012) 137.
- [2] C. Gou, S. H. Qin, H.-Q. Wu, Y. Wang, J. Luo, X. Y. Liu, *Inorganic Chemistry Communications*, **14** (2011) 1622.
- [3] K. Kaur, V.K. Bhardwaj, N. Kaur, N. Singh, *Inorganic Chemistry Communications*, **26** (2012) 31.
- [4] D. R. Crapper McLachlan, W. J. Lukiw, T. P. A. Kruck, *environmental geochemistry and Health*, **12** (1990) 103.
- [5] T. P. Flaten, *Brain Research Bulletin*, **55** (2001) 187.
- [6] C. N. Martyn, C. Osmond, J. A. Edwardson, D. J. P. Barker, E. C. Harris, R. F. Lacey, *Lancet*, **333** (1989) 61.
- [7] G. C. Woodson, *Bone*, **22** (1998) 695.
- [8] P. D. Darbre, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **99** (2005) 1912.
- [9] A. B. Othman, J. W. Lee, Y. D. Huh, R. Abidi, J. S. Kim, J. Vicens, *Tetrahedron*, **63** (2007) 10793.
- [10] D. Maity, T. Govindaraju, *Inorganic Chemistry*, **49** (2010) 7229.
- [11] D. Maity, T. Govindaraju, *Chemical Communications*, **46** (2010) 4499–4501.
- [12] R. Azadbakht, J. Khanabadi, *Tetrahedron*, **69** (2013) 3206.
- [13] N. Aksuner, E. Henden, I. Yilmaz, A. Cukurovali, *Sensors and Actuators B*, **134** (2008) 510.
- [14] N. Aksuner, E. Henden, I. Yilmaz, A. Cukurovali, *Dyes and Pigments*, **83** (2009) 211.
- [15] Z. Yang, M. She, J. Zhang, X. Chen, Y. Huang, H. Zhu, P. Liu, J. Li, Z. Shi, *Sensors and Actuators B*, **176** (2013) 482.
- [16] L. Yang, W. Zhu, M. Fang, Q. Zhang, C. Li, *Spectrochimica Acta Part A*, **109** (2013) 186.
- [17] M. Kumar, J.N. Babu, V. Bhalla, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **66** (2010) 39.
- [18] R. Azadbakht, T. Almasi, H. Keypour, M. Rezaeivala, *Inorganic Chemistry Communications*, **33** (2013) 63.