

**Для цитирования:**

Антина Е.В., Березин М.Б., Гусева Г.Б., Ксенофонтов А.А., Вьюгин А.И. Бис(дипиррометенаты) цинка(II) как новые флуоресцентные хемосенсоры N- и O-содержащих аналитов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 22-27.

**For citation:**

Antina E.V., Berezin M.B., Guseva G.B., Ksenofontov A.A., V'yugin A.I. Zinc(II) bis(dipyrrrometenate)s as new fluorescent chemosensors of N- and O-containing analytes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 22-27.

УДК 547.937:544.3

**Е.В. Антина, М.Б. Березин, Г.Б. Гусева, А.А. Ксенофонтов, А.И. Вьюгин**

Елена Владимировна Антина, Михаил Борисович Березин, Галина Борисовна Гусева (✉), Александр Андреевич Ксенофонтов, Анатолий Иванович Вьюгин

Лаборатория «Физическая химия растворов макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: eva@isc-ras.ru, mbb@isc-ras.ru, gbg@isc-ras.ru (✉), ivalex.09@mail.ru, aiv@isc-ras.ru

**БИС(ДИПИРРОМЕТАНАТЫ) ЦИНКА(II) КАК НОВЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ N- И O-СОДЕРЖАЩИХ АНАЛИТОВ**

*Представлены результаты спектральных исследований флуоресценции биядерных двухспиральных геликатов цинка(II) с 2,2'-, 2,3'- и 3,3'-бис(дипиррометенами) ( $H_2L$ ) состава  $[Zn_2L_2]$  в бинарных смесях циклогексана с N- и O-содержащими растворителями (ацетон, ДМФА, ДМСО, ТЭА). Обнаружено, что наиболее высокую чувствительность флуоресценции к присутствию аминов демонстрирует 3,3'-бис(дипиррометенат) цинка(II) по сравнению с 2,3'- и 2,2'-аналогами. Высокая индивидуальность изменения спектрально-люминесцентных характеристик в присутствии конкретных N- и O-содержащих аналитов обеспечивает возможность применения геликатов  $[Zn_2L_2]$  в качестве новых флуоресцентных хемосенсоров следовых количеств ( $10^7$ - $10^5$  моль/л) электроно-донорных молекул в жидких средах.*

**Ключевые слова:** бис(дипиррометенаты) цинка(II), сенсор, флуоресценция, тушение, предел обнаружения

E.V. Antina, M.B. Berezin., G.B. Guseva, A.A. Ksenofontov, A.I. V'yugin

Elena V. Antina, Mikhail B. Berezin, Galina B. Guseva (✉), Alexander A. Ksenofontov, Anatoliy I. V'yugin

Laboratory of Physical Chemistry of Solutions of Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: eva@isc-ras.ru, mbb@isc-ras.ru, gbg@isc-ras.ru (✉), ivalex.09@mail.ru, aiv@isc-ras.ru

## ZINC(II) BIS(DIPYRROMETENATES) AS NEW FLUORESCENT CHEMOSENSORS OF N- AND O-CONTAINING ANALYTES

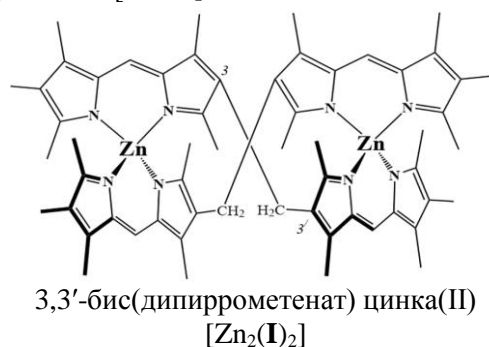
*The results of spectral studies of the fluorescence of binuclear zinc(II) bis(dipyrriinate)s with 3,3', 2,3'- and 2,2'-bis(dipyrriinate)s of the composition  $[Zn_2L_2]$  in binary mixtures of cyclohexane and N- and O-containing solvent X (acetone, DMF, DMSO, TEA) are presented. Spectrophotometric studies have shown that additive in cyclohexane of analyte upto  $\chi_X < 0.2$  leads to red shift (to ~10 nm) of emission band maximum and to a sharp decrease in fluorescence quantum yield ( $\phi$ ) of  $[Zn_2L_2]$  luminophores. The observed effect is due to the additional coordination processes of the electron-donor molecules X, leading to the formation of solvates  $[Zn_2L_2X_n]$ . The efficiency of fluorescence quenching of  $[Zn_2L_2]$ , formed by 3,3', 2,3'- or 2,2'-bis(dipyrriinate)s, is different. Zinc(II) 3,3'-bis(dipyrrometenat) demonstrates the highest sensitivity to fluorescence at the presence of X, as compared with the 2,3'- and 2,2'-analogues. The interpretation of found experimentally linear correlations of  $\phi$  and calculated on the Stern-Volmer model of the apparent quenching fluorescence constants of helicates from the electron-donating ability of the analytes was given. Indicators of intensity relative change at different wavelengths of the  $[Zn_2L_2]$  fluorescence spectrum were suggested as analytical criterion of the analyte identification. The detection limits of toxicants X by means of  $[Zn_2L_2]$  amounted upto  $\sim 10^{-7} - 10^{-5}$  mol/l in organic media. High specificity of spectral-luminescence characteristics changing in the presence of particular N- and O-containing analytes provides the possibility of using  $[Zn_2L_2]$  helicates as new fluorescent selective chemosensors of the electron-donor molecules in liquid media.*

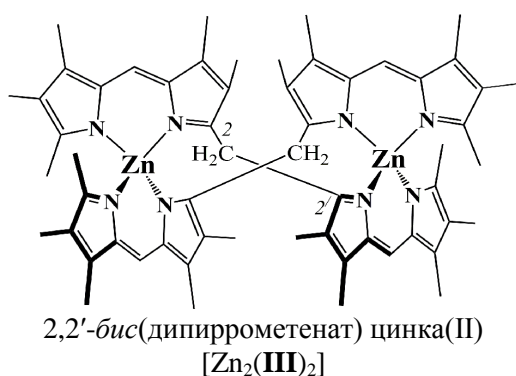
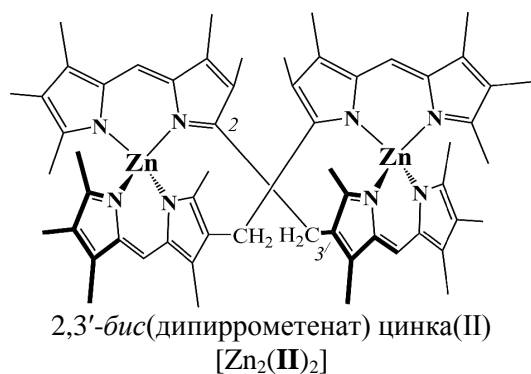
**Key words:** zinc(II) bis(dipyrrometenate)s, sensor, fluorescence quenching detection limit

### ВЕДЕНИЕ

Успешное решение современных задач аналитико-экологического мониторинга требует создания новых высокочувствительных и надежных экспресс-методов детектирования *in vitro* и *in vivo* следовых количеств N- или O-содержащих аналитов. В настоящее время все большее внимание уделяется разработке и апробации флуоресцентных сенсоров и гибридных материалов на их основе, наиболее подходящих для решения актуальных научно-технических, медицинских и экологических задач. Одной из наиболее перспективных платформ для создания флуоресцентных сенсоров стали биядерные геликаты цинка(II) с

бис(дипиррометенами)  $[Zn_2L_2]$ . В связи с этим для создания новых флуоресцентных сенсоров были выбраны биядерные двухспиральные геликаты цинка(II) с 2,2'-, 2,3'- и 3,3'-бис(дипиррометенами) ( $H_2L$ ) состава  $[Zn_2L_2]$ :





#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез, методики очистки, результаты <sup>1</sup>H ЯМР, элементного, ИК, РСА и спектрофотометрического анализа дигидробромидов декаметилзамещенных 2,2'-, 2,3'-, 3,3'-бис(дипиррометенов) (I, II и III) и их комплексов цинка(II) [Zn<sub>2</sub>(I)<sub>2</sub>] [Zn<sub>2</sub>(II)<sub>2</sub>] и [Zn<sub>2</sub>(III)<sub>2</sub>] опубликованы ранее в работах [1-5].

В работе использованы ацетон, *N,N*-диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), триэтиламин (ТЭА), DS-ACS-ISO компании Panreac, Barcelona с содержанием воды менее 0,005%.

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировались в видимой области спектра с использованием спектрофлуориметра СМ 2203. Точность измерений в зарегистрированном интервале длин волн (500-700 нм, λ<sub>возб.</sub> = 495 нм) составляла ±0,02 нм. Для определения спектрально-люминесцентных характеристик были использованы растворы с концентрацией менее 1 · 10<sup>-7</sup> моль/л. В качестве стандарта для определения квантовых выходов флуоресценции [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] использовался раствор родамина 6G в этаноле с квантовым выходом флуоресценции φ = 0,94 [6].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее спектрофлуориметрические исследования показали [7], что в неполярных предельных и ароматических углеводородах

(циклогексан, гексан, бензол и др.) квантовый выход флуоресценции (φ) геликатов [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] достигает 60-100%. В растворах электроно-донорных растворителей (ДМФА, Ру) флуоресценция комплексов тушится почти до нуля. В бинарных смесях инертных неполярных растворителей (циклогексан, бензол) с различными добавками полярных электроно-донорных растворителей X (ацетон, ДМФА, ДМСО и ТЭА) с увеличением мольной доли (χ) полярного компонента (рис. 1) наблюдается красный или синий сдвиг (до ~10 нм) максимума полосы излучения и резкое уменьшение интенсивности флуоресценции.

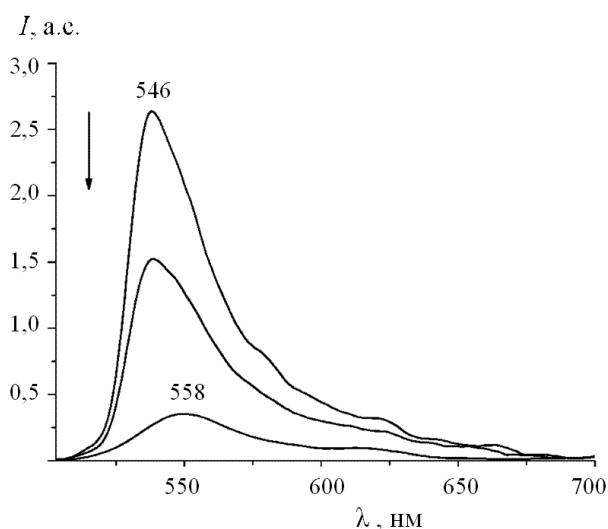


Рис. 1. Изменение спектров флуоресценции комплекса [Zn<sub>2</sub>(III)<sub>2</sub>] (с ≈ 1,0 · 10<sup>-7</sup> моль/л) в растворах циклогексана с разными добавками триэтиламина (χ<sub>ТЭА</sub> = 0; 0,025; 0,1 и 0,2)  
Fig. 1. The change in fluorescence spectra of [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] helicates (с ≈ 1,0 · 10<sup>-7</sup> mol/l) in solutions of cyclohexane with different additions of triethylamine (χ<sub>TEA</sub> = 0, 0,025, 0,1 and 0,2)

Согласно литературным данным [8-9], наблюдаемый эффект обусловлен процессами дополнительной координации электроно-донорных молекул X, приводящими к образованию сольватов [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>X<sub>n</sub>]. Эффективность тушения флуоресценции геликатов [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], образованных 3,3'-, 2,3'-или 2,2'-изомерными формами лигандов, существенно различается.

Комплекс [Zn<sub>2</sub>(I)<sub>2</sub>] демонстрирует наибольшую чувствительность флуоресценции к присутствию полярных соединений. Например, в смесях на основе циклогексана с мольной долей χ<sub>ТЭА</sub> = 0,1 квантовый выход флуоресценции 3,3'-геликата [Zn<sub>2</sub>(I)<sub>2</sub>] тушится практически полностью (рис. 2 а), в то время как флуоресценция 2,3'-дипиррометената [Zn<sub>2</sub>(II)<sub>2</sub>] и 2,2'-аналога [Zn<sub>2</sub>(III)<sub>2</sub>] понижается в 2 и 3 раза соответственно (рис. 2 б, в).

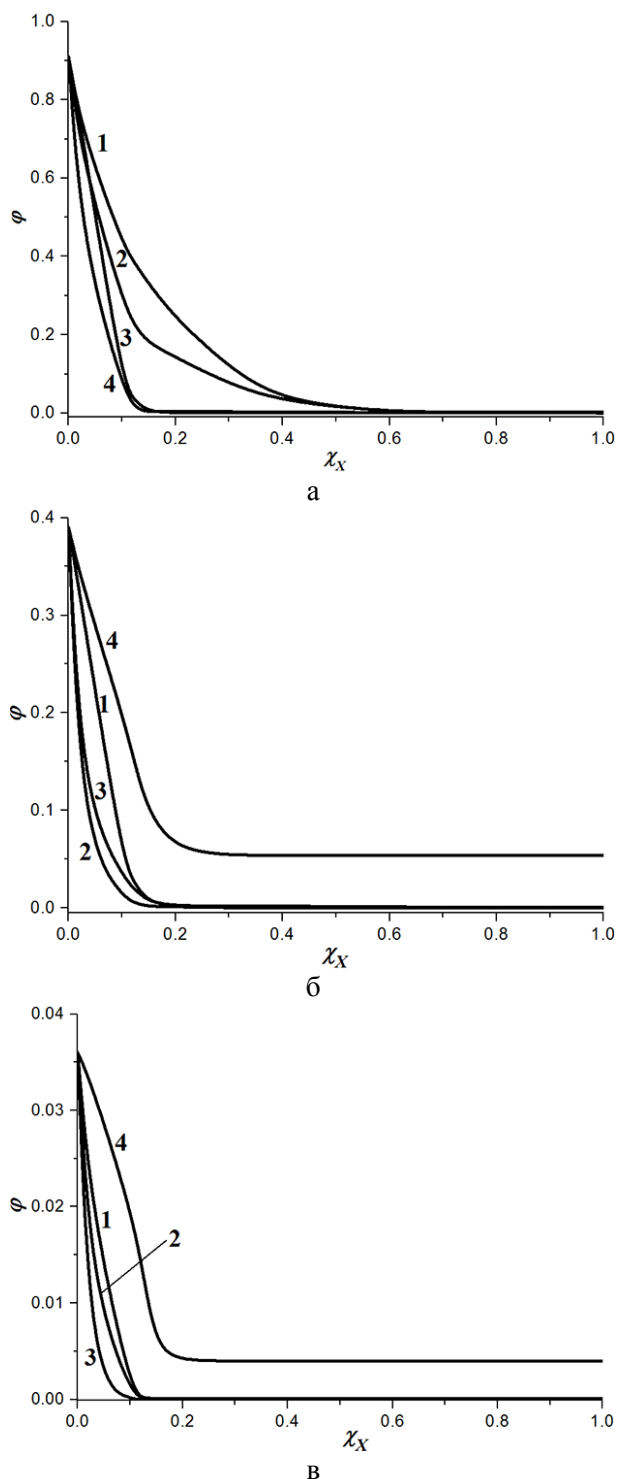


Рис. 2. Зависимость квантового выхода флуоресценции ( $\phi$ ) геликатов: (а) –  $[Zn_2(I)_2]$ , (б) –  $[Zn_2(II)_2]$ , (в) –  $[Zn_2(III)_2]$  от мольной доли полярного компонента (X) в бинарном растворителе X – циклогексан, где X – ацетон (1), ДМФА (2), ДМСО (3), ТЭА (4)

Fig. 2. The dependence of fluorescence quantum yield ( $\phi$ ) of helicates: (а) –  $[Zn_2(I)_2]$ , (б) –  $[Zn_2(II)_2]$ , (в) –  $[Zn_2(III)_2]$  on the mole fraction of the electron-donor component (X) in binary solvent X – cyclohexane, X – acetone (1), DMF (2), DMSO (3), TEA (4)

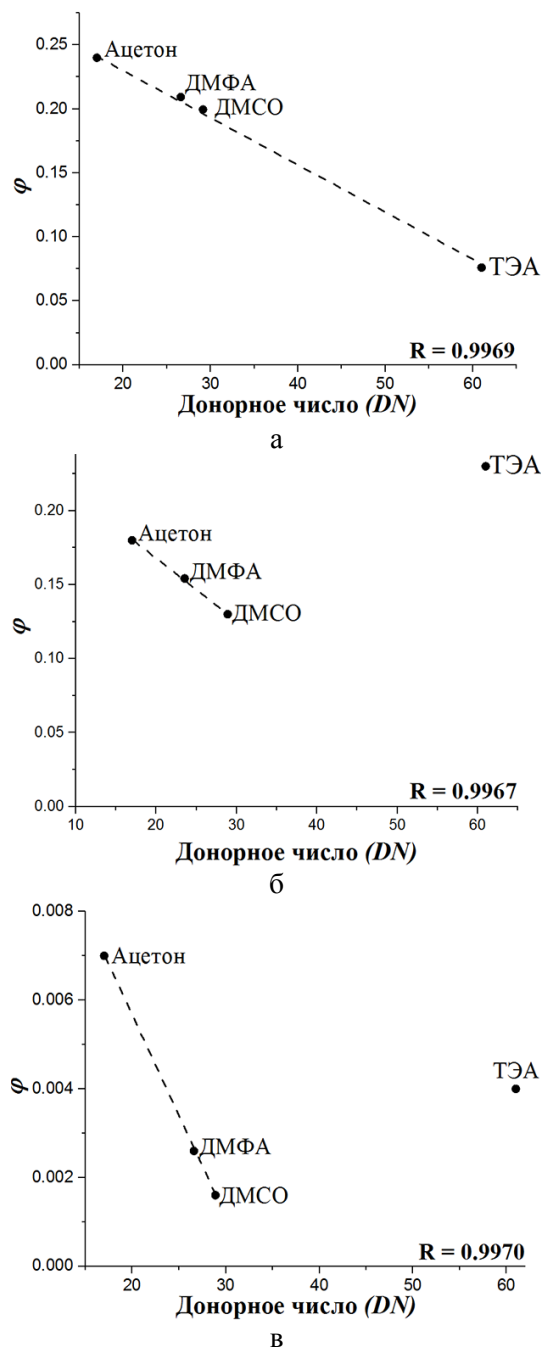


Рис. 3. Зависимость квантового выхода ( $\phi$ ) растворов  $[Zn_2L_2]$  в смесях X – циклогексан с  $\chi_{(X)} = 0,1$  от донорного числа со- растворителя по Гутману [10]:  $[Zn_2(I)_2]$  (а),  $[Zn_2(II)_2]$  (б),  $[Zn_2(III)_2]$  (в)

Fig. 3. The dependence of fluorescence quantum yield ( $\phi$ ) of solutions  $[Zn_2L_2]$  in mixtures of X – cyclohexane with  $\chi_{(X)} = 0,1$  on a donor number of the solvent by Gutman [10]:  $[Zn_2(I)_2]$  (а),  $[Zn_2(II)_2]$  (б);  $[Zn_2(III)_2]$  (в)

Как видно из рис. 3, в бинарных смесях на основе циклогексана с одинаковой мольной долей полярного компонента наблюдается линейная зависимость квантового выхода флуоресценции комплексов  $[Zn_2L_2]$  от донорного числа полярного

соразворителя (по Гутману). Исключение составляет ТЭА, выпадающий из зависимостей, полученных для 2,3'- и 2,2'-геликатов.

жущаяся константа скорости тушения, учитывающая как динамическую, так и статическую составляющие.

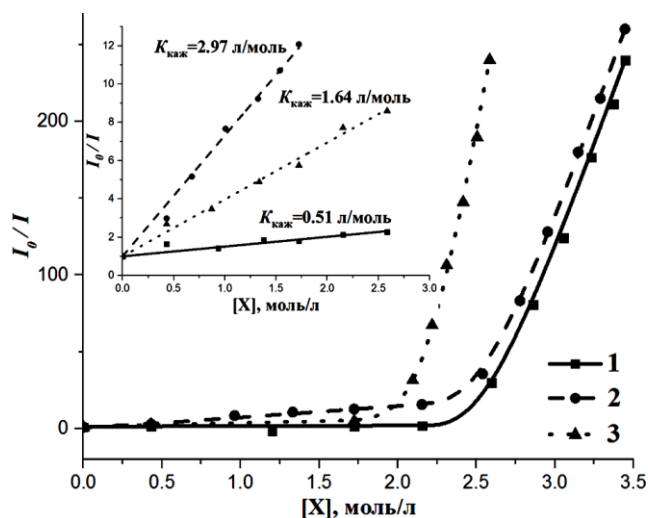


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности  $I_0/I$  растворов  $[Zn_2L_2]$  ( $1.0 \cdot 10^{-7}$  моль/л) от концентрации ДМФА в циклоhexане, 1 –  $[Zn_2(I)_2]$ , 2 –  $[Zn_2(II)_2]$ , 3 –  $[Zn_2(III)_2]$ ; вставка: зависимости Штерна-Фольмера, полученные обработкой данных для смесей с добавками ДМФА от 0 до 2,6 моль/л Fig. 4. The dependence of the relative intensity  $I_0/I$  of the solutions  $[Zn_2L_2]$  ( $1.0 \cdot 10^{-7}$  mol/l) on the concentration of DMF in cyclohexane, 1 –  $[Zn_2(I)_2]$ , 2 –  $[Zn_2(II)_2]$ , 3 –  $[Zn_2(III)_2]$ ; insert: Stern-Folmer's dependences, received by data processing for mixtures with additives of DMF upto 2.6 mol/l

На рис. 4 показаны зависимости относительной интенсивности флуоресценции ( $I_0/I$ ) геликатов  $[Zn_2L_2]$  от концентрации полярного компонента (X), полученные в рамках модели тушения флуоресценции Штерна-Фольмера с использованием уравнения:

$$I_0/I = 1 + K_{SV}[X], \quad (1)$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности флуоресценции в отсутствии тушителя и в присутствии текущей концентрации тушителя соответственно,  $K_{SV}$  – константа тушения Штерна-Фольмера [11]. Отклонение вверх и вогнутость по отношению к оси ординат зависимости Штерна-Фольмера (рис. 4) свидетельствует [11], что тушение флуорофора обусловлено не только диффузионными столкновениями с тушителем (динамическое тушение), но и образованием между ними не флуоресцирующего сольватоконплекса (статическое тушение). Для графического определения констант динамического ( $K_{дин}$ ) и статического ( $K_{ст}$ ) тушения использовано уравнение (2) [11]:

$$I_0/I = (1 + K_{дин}[X])(1 + K_{ст}[X]) = 1 + K_{каж}[X], \quad (2)$$

где  $K_{каж} = (K_{дин} + K_{ст}) + K_{дин}K_{ст}[X] = \frac{I_0/I - 1}{[X]}$  – ка-

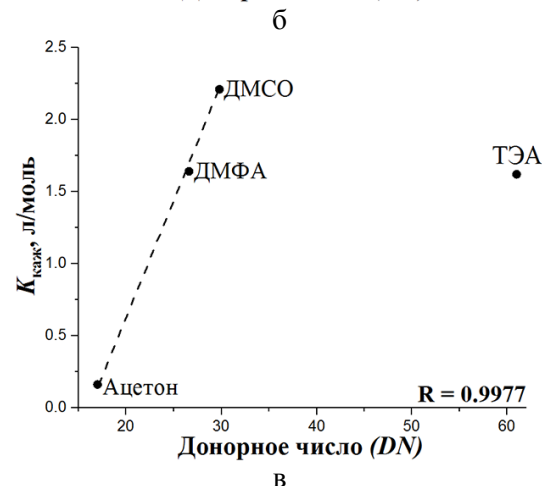
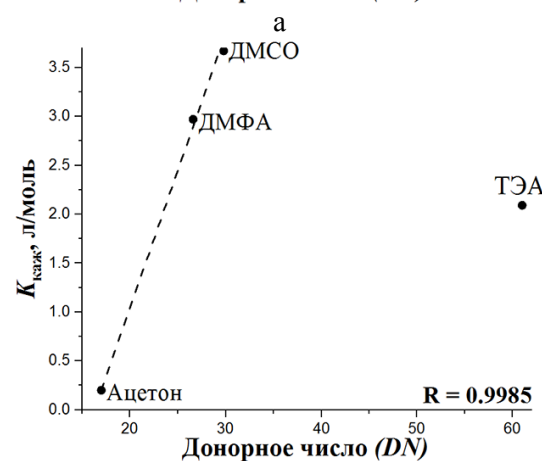
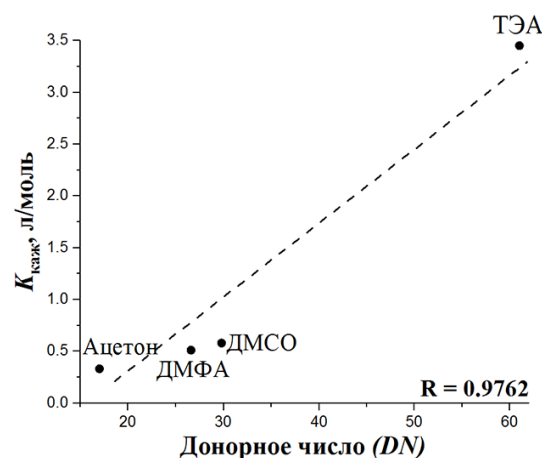


Рис. 5. Зависимость кажущихся констант тушения флуоресценции ( $K_{каж}$ , л/моль) в смесях X – циклоhexан от донорного числа соразворителя по Гутману [10]:  $[Zn_2(I)_2]$  (а),  $[Zn_2(II)_2]$  (б),  $[Zn_2(III)_2]$  (в)  
Fig. 5. The dependence of values of apparent constants of quenching ( $K_{app}$ , l/mol) in mixtures of X – cyclohexane on a donor number of the solvent by Gutman [10]:  $[Zn_2(I)_2]$  (а),  $[Zn_2(II)_2]$  (б);  $[Zn_2(III)_2]$  (в)

Анализ значений  $K_{\text{каж}}$ , полученных обработкой линейных участков зависимостей  $I_0/I$  от  $[X]$  для диапазона добавок полярных компонентов от 0 до 2,6 моль/л (рис. 4) показал, что для геликата  $[Zn_2(\text{I})_2]$  кажущиеся константы тушения флуоресценции (рис. 5) линейно увеличиваются с ростом электронодонорной способности полярного соразтворителя в последовательности:

ацетон  $\rightarrow$  ДМФА  $\rightarrow$  ДМСО  $\rightarrow$  ТЭА.

Для геликатов  $[Zn_2(\text{II})_2]$  и  $[Zn_2(\text{III})_2]$  из аналогичной закономерности также, как и в соответствующих зависимостях  $\varphi$  от  $DN$ , «выпадает» триэтиламин, для которого  $K_{\text{каж}}$  значительно ниже, чем для более слабых электронодоноров ДМФА и ДМСО. Наблюдаемые особенности обусловлены различиями в составе и строении образующихся супрамолекулярных структур  $[Zn_2L_2(\text{ТЭА})_n]$  [8], которые необходимо учитывать при сопоставлении эффективности тушения флуоресценции структурно родственных люминофоров.

Важнейшая количественная характеристика сенсора – предел обнаружения аналита – был оце-

нен из калибровочных зависимостей нормированной интенсивности флуоресценции  $(I_{\text{max}}-I)/(I_{\text{max}}-I_{\text{min}})$  от концентрации аналита ( $\log[X]$ ). Пределы обнаружения исследованных полярных соединений (ацетон, ДМФА, ДМСО, ТЭА) с использованием геликатов  $[Zn_2(\text{I})_2]$ ,  $[Zn_2(\text{II})_2]$  и  $[Zn_2(\text{III})_2]$  в циклогексане составили от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  моль/л.

#### ВЫВОДЫ

Предложены новые флуоресцентные сенсоры на основе бис(дипиррометенатов) цинка  $[Zn_2L_2]$  с высокими показателями чувствительности, селективности и пределами обнаружения N- и O-электроно-донорных соединений до  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  моль/л. Флуоресцентные сенсоры на основе бис(дипиррометенатов) цинка представляют значительный интерес для разработки новых методик флуоресцентного детектирования токсичных N- и O-содержащих соединений в органических средах и липидных структурах клеток живых организмов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 15-43-03081-р\_центра\_a.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Антина Е.В., Антина Л.А., Гусева Г.Б., Березин М.Б., Вьюгин А.И., Семейкин А.С., Ксенофонтов А.А. // Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 756–759. DOI: 10.7868/S0044457X14060026
2. Захарова С.П., Румянцев Е.В., Антина Е.В., Семейкин А.С. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 5. С. 353–357. DOI: 10.1007/s11173-005-0180-5.
3. Berezin M.B., Antina E.V., Dudina N.A., Bushmarinov I.S., Antipin M.Y., Antina L.A. // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. P. 168–170. DOI: 10.1016/j.mencom.2011.04.020.
4. Sheldrick W.S., Engel J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. V. 5. P. 5–6. DOI: 10.1039/c39800000005.
5. Березин М.Б., Семейкин А.С., Ютанова С.Л., Антина Е.В., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 7. С. 1189–1194. DOI: 10.1134/S1070363212070183.
6. Fischer M., Georges J. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 260. P. 115–118. DOI: 10.1016/0009-2614(96)00838-X.
7. Antina E.V., Antina L.A., Guseva G.B., Dudina N.A., V'yugin A.I., Kuznetsova R.T., Solomonov A.V. // Dyes and Pigments. 2015. V. 113. P. 664–674. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.10.002.
8. Guseva G.B., Antina E.V., Ksenofontov A.A., Barannikov V.P., Vyugin A.I. // Thermochim. Acta. 2014. V. 589. P. 31–36. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.007.
9. Hill C.L., Williamson M.M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1228–1229. DOI: 10.1039/C39850001228.
10. Gutmann V. // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 18. P. 225–255. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)82045-7.
11. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy Springer Science & Business Media. 2007. 496 p.

#### REFERENCES

1. Antina E.V., Antina L.A., Guseva G.B., Berezin M.B., V'yugin A.I., Semeikin A.S., Ksenofontov A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. N 6. P. 578–586. DOI: 10.1134/S0036023614060023.
2. Zakharova S. P., Rumyantsev E.V., Antina E.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2005. V. 31. N 12. P. 849–855. DOI: 10.1007/s11173-005-0180-5.
3. Berezin M.B., Antina E.V., Dudina N.A., Bushmarinov I.S., Antipin M.Y., Antina L.A. // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. P. 168–170. DOI: 10.1016/j.mencom.2011.04.020.
4. Sheldrick W.S., Engel J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. V. 5. P. 5–6. DOI: 10.1039/c39800000005.
5. Berezin M.B., Semeikin A.S., Yutanova S.L., Antina E.V., Guseva G.B., V'yugin A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. N 7. P. 1287–1292. DOI: 10.1134/S1070363212070183.
6. Fischer M., Georges J. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 260. P. 115–118. DOI: 10.1016/0009-2614(96)00838-X.
7. Antina E.V., Antina L.A., Guseva G.B., Dudina N.A., V'yugin A.I., Kuznetsova R.T., Solomonov A.V. // Dyes and Pigments. 2015. V. 113. P. 664–674. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.10.002.
8. Guseva G.B., Antina E.V., Ksenofontov A.A., Barannikov V.P., Vyugin A.I. // Thermochim. Acta. 2014. V. 589. P. 31–36. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.007.
9. Hill C.L., Williamson M.M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1228–1229. DOI: 10.1039/C39850001228.
10. Gutmann V. // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 18. P. 225–255. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)82045-7.
11. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer Science & Business Media. 2007. 496 p.