

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(Наименование учебного структурного подразделения)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки / специальности)

«Рациональное использование энергетических и сырьевых ресурсов»

(направленность (профиль) / специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВАРСКАЯ РАБОТА)**

на тему Разработка флуорометрического метода определения содержания
тяжелых металлов в виде их комплексов.

Обучающийся

Н.И. Комарова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент кафедры «ХТиР» Д.М.Гусев

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2024

Abstract

Development of a fluorometric method for the determination of heavy metals in the form of their complexes.

The purpose of the graduate qualification work is to develop a fluorometric method for the determination of heavy metals in the form of their complexes.

Objectives of the work: to select a universal organic substance; to study the organic substance for complexation with different types of heavy metals; to synthesize the selected organic substance; to consider the influence of pH solutions on complexation and fluorescence; to calculate the sensitivity of the method.

The object of the study is heavy metals. The paper considers theoretical materials on methods for the determination of heavy metals, their complexation and fluorescence.

The experimental part includes selection of universal organic substance for further complexation with heavy metals; synthesis of organic substance; extensive analysis of universal substance for complexation with a large number of metals; evaluation of meteorological characteristics of the method. In the course of work the calculation of material balance of synthesis of universal organic substance is made.

The graduate qualification work is located on 40 pages, consists of an introduction, literature review, experimental and calculation parts, includes 17 figures, 2 tables, literature list of 36 references, including 9 foreign.

Аннотация

Целью выпускной квалификационной работы является разработка флуорометрического метода определения тяжелых металлов в виде их комплексов.

Задачи работы: провести подбор универсального органического вещества; исследовать органическое вещество на комплексообразование с различными видами тяжелых металлов; провести синтез подобранного органического вещества; рассмотреть влияние рН растворов на комплексообразование и флуоресценцию; рассчитать чувствительность метода.

Объектом исследования являются тяжелые металлы. В работе рассмотрены теоретические материалы по методам определения тяжелых металлов, их комплексообразование и флуоресценция.

Экспериментальная часть включает в себя подбор универсального органического вещества для дальнейшего комплексообразования с тяжелыми металлами; проведение синтеза органического вещества; проведение обширного анализа универсального вещества на комплексообразование с большим количеством металлов; оценка метеорологических характеристик метода. В ходе работы произведен расчет материального баланса синтеза универсального органического вещества.

Выпускная квалификационная работа расположена на 40 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной и расчетной частей, включает 18 рисунков, 2 таблицы, литературный список из 25 ссылок, включая 17 иностранных.

Содержание

Введение.....	6
1. Основные методы определения тяжелых металлов	8
1.1 Атомно-абсорбционная спектроскопия.....	8
1.2 Спектрофотометрия.....	11
1.3 Атомно-флуоресцентная спектрометрия	12
1.4 Рентгенофлуоресцентная спектрометрия.	12
2. Комплексообразование тяжелых металлов и их флуориметрические свойства	14
2.1 Комплексообразование тяжелых металлов с замещенными азагетероциклами	14
2.2 Комплексы тяжелых металлов, на основе замещенных пиразольных лигандов	18
2.3 Теоретические основы эмиссии комплексов тяжелых металлов.....	20
2.4 Флуоресценция комплексов.....	24
3. Результаты и обсуждения экспериментальной части	27
3.1 Подборка универсального органического вещества	27
3.2 Оценка влияния рН на комплексообразование	30
3.3 Оценка применимости метода на большем количестве ионов металлов	31
3.4 Оценка метеорологических характеристик предлагаемого метода.....	33
4. Расчеты технологических процессов	35
4.1 Расчет материального баланса.....	35
4.2 Технологическая схема малотоннажного производства.....	38
5. Экспериментальная часть.....	40

5.1 Синтез (E)-2-(3-фенил-5-стирил-1H-пиразол-1-ил)пиридина	40
5.2 Пробоподготовка для определения флуоресценции комплексов на примере комплексообразования (E)-2-(3-фенил-5-стирил-1H-пиразол-1- ил)пиридина с металлами.....	40
5.3 Пробоподготовка для определения необходимого значения рН	40
Заключение	42
Список используемых источников.....	43

Введение

Тяжелые металлы: группа металлов с атомной массой более 50 (Pb, Cd, Ni, Cr, Zn, Cu, Hg), которые при определенных концентрациях могут оказывать токсичное действие [3]. Тяжелые металлы в основном встречаются в дисперсной форме в горных породах. Индустриализация и урбанизация увеличили антропогенный вклад тяжелых металлов в биосферу. Тяжелые металлы в наибольшей степени содержатся в почве и водных экосистемах и относительно меньшую долю составляют в атмосфере в виде твердых частиц или паров. Токсичность тяжелых металлов для растений варьируется в зависимости от вида растений, конкретного металла, концентрации, химической формы, состава почвы и pH.

К высокотоксичным относятся такие элементы как Hg, Ag, Pb, Ni. Эти тяжелые металлы устойчивы и способны к биоаккумуляции, не разрушаются в окружающей среде и с трудом метаболизируются. Такие металлы накапливаются в экологической пищевой цепи за счет поглощения на уровне первичного производителя, а затем за счет потребления на уровне потребителей. Тяжелые металлы попадают в организм человека либо через дыхательные пути, либо через рот, что является основным путем проникновения для населения в целом, в значительной степени этому способствует урбанизация и дорожное движение, промышленная и сельскохозяйственная деятельность, сжигание мусора и добыча полезных ископаемых. Тяжелые металлы, такие как Cd, Ni, As и Cr, представляют ряд опасностей для человека, их потребление приводит к канцерогенезу, болезни ита-итай и минимата. [1]

В водных системах ионы тяжелых металлов, таких как свинец, медь, ртуть, никель, кобальт, присутствующие в количествах, превышающих допустимые пределы, опасны для человека и водных организмов [4]. Тяжелые металлы не поддаются разложению и накапливаются в живых организмах

либо напрямую, либо через пищевую цепь. Внутри организма ионы металлов могут превращаться в более токсичные формы или напрямую вмешиваться в метаболические процессы. В результате токсичности металлов наблюдаются различные нарушения и повреждения, вызванные окислительным стрессом, вызванным ионами металлов. Токсическое воздействие металлического загрязнения в сочетании с потребностью в чистой воде для выживания и санитарии побудили исследователей предпринять все возможные шаги для поддержания качества воды. [5]

Большинство методов определения тяжелых металлов обеспечивают высокую точность и низкие пределы обнаружения или же наоборот, так же для них требуется дорогостоящее оборудование и квалифицированные специалисты.

Таким образом, целью данной работы является разработка селективного способа определения тяжелых металлов в виде их комплексов флуорометрическим методом.

Для достижения поставленной цели в рамках данной ВКР был поставлен ряд задач:

- провести подбор универсального органического вещества для дальнейшего комплексообразования;
- исследовать органическое вещество на комплексообразование с различными видами тяжелых металлов;
- провести синтез универсального органического вещества;
- рассмотреть влияние рН растворов на комплексообразование и флуоресценцию;
- рассчитать чувствительность метода;
- составить материальный баланс синтеза;
- предложить технологическую схему малотоннажного производства подобранного органического вещества.

1 Основные методы определения тяжелых металлов

Спектроскопическое обнаружение ионов тяжелых металлов включает высокочувствительные методы, такие как атомно-абсорбционная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, рентгеновская флуоресцентная спектрометрия, нейтронно-активационный анализ и оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Они универсальны в плане одномоментного определения концентраций ионов тяжелых металлов при их совместном присутствии и обладают низким пределом детектирования. Однако, эти методы довольно дороги и требуют обученного персонала для работы на сложном оборудовании. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии используется для определения ионов Cu, Pb и Cd в воде, где их предел обнаружения составляет 2, 3 и 0,2 мкг/дм³ для ионов Cu²⁺, Pb²⁺ и Cd²⁺ соответственно [2]. Спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса высокого разрешения в сочетании с анодной вольтамперометрией использовалась для обнаружения ионов свинца, меди и ртути. Ниже описаны некоторые важные спектроскопические методы, используемые для обнаружения ионов тяжелых металлов.

1.1 Атомно-абсорбционная спектроскопия

«Метод атомно-абсорбционной спектроскопии, развитие которого неразрывно связано с работами Н.С. Полуэктова, Б.В. Львова, Д. Цалева, У. Славина, В. Прайса, в настоящее время является основным, а часто и арбитражным методом при определении содержания металлов в объектах окружающей среды, продовольственном сырье и продуктах питания, черных и цветных металлах и сплавах, почвах и т.д... Атомная абсорбция включена в государственные и межгосударственные, международные стандарты, нормативные и руководящие документы» [6].

Метод атомной абсорбции широко представлен в международных, государственных и межгосударственных стандартах при определении микроколичеств металлов в природных и промышленных объектах. Это обусловлено высокой чувствительностью метода, его селективностью, хорошей воспроизводимостью, экономичностью. «Использование сочетания различных техник атомно-абсорбционной спектроскопии (пламенный вариант, графитовая печь, генерация гидридов, метод холодного пара) делает этот метод наиболее подходящим для определения содержания большого числа элементов (около 70) в широком диапазоне концентраций. Конкуренцию методу атомной абсорбции составляет атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), позволяющей проводить многоэлементный анализ» [10].

В атомно-абсорбционной спектроскопии для возбуждения изолированных атомов из основного состояния в возбужденное состояние используется определенная длина волны, и измеряется количество энергии, поглощенной во время этого возбуждения, которое пропорционально концентрации атомов, присутствующих в образце. На рисунке 1 приведен пример современного атомно-абсорбционного спектрометра.



Рисунок 1 – Современный атомно-абсорбционный спектрометр:
1 – блок электроники и турель ламп с полным катодом; 2- пламенная горелка в защитном корпусе; 3 – блок обработки сигнала; 4 – автосамплер (устройство ввода проб) [6]

Атомно-абсорбционный спектрометр (рисунок 2) состоит из первичного источника света, распылителя для получения атомов или ионов газовой фазы для анализа, монохроматора, детектора и электронной системы «считывания». Атомно-абсорбционное спектроскопическое определение элементов можно проводить только в газовой среде, в которой отдельные атомы или ионы хорошо отделены друг от друга. Плазма, пламя и электротермические распылители используются для генерации атомов/ионов аналита в газовой фазе. Этот процесс, при котором образец улетучивается и разлагается таким образом, что в газовой фазе образуются атомы и ионы, называется распылением. Для возбуждения атомов или ионов определенного элемента используется конкретный источник света, и в качестве таких источников света обычно используется лампа с полым катодом или безэлектродная газоразрядная лампа того же элемента, который подлежит анализу. Также доступно множество ламп, которые можно использовать для определения более чем одного элемента, не меняя лампу. Твердотельные детекторы или фотоумножители использовались в качестве детекторов в атомно-абсорбционной спектроскопии. Для определения ртути используется модифицированный метод атомно-абсорбционной спектроскопии, называемый ртутными системами с проточной инъекцией. [2]

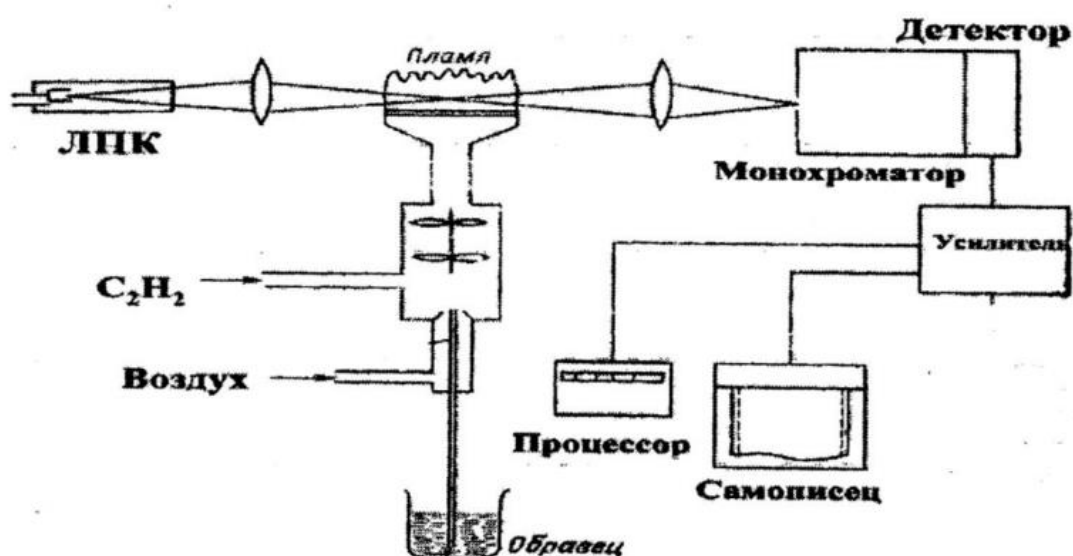


Рисунок 2 – Схема атомно-абсорбционного спектрометра [6]

1.2 Спектрофотометрия

«Спектрофотометрический метод анализа основан на спектрально-избирательном поглощении монохроматического потока световой энергии при прохождении его через исследуемый раствор. Метод позволяет определять концентрации отдельных компонентов смесей окрашенных веществ, имеющих максимум поглощения при различных длинах волн, он более чувствителен и точен, чем фотоэлектроколориметрический метод. Известно, что фотоколориметрический метод анализа применим только для анализа окрашенных растворов, бесцветные растворы в видимой области спектра обладают незначительным коэффициентом поглощения. Однако многие бесцветные и слабо окрашенные соединения (особенно органические) обладают характерными полосами поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, что используют для их количественного определения. Спектрофотометрический метод анализа применим для измерения светопоглощения в различных областях видимого спектра, в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, что значительно расширяет аналитические возможности метода» [7]. На рисунке 3 представлена блок-схема прибора для спектрофотометрического анализа.

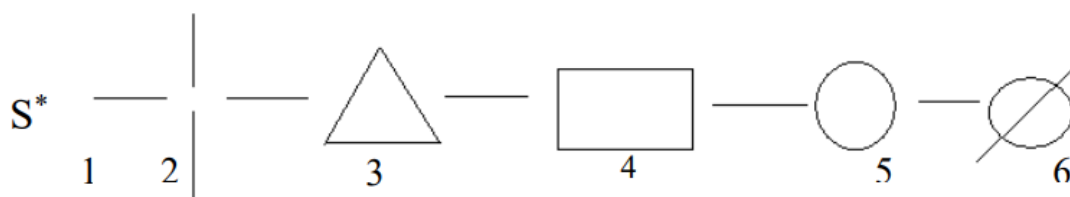


Рисунок 3 – Блок-схема прибора для спектрофотометрического анализа:
1 – источник излучения; 2 – входная щель; 3 – монохроматор; 4 – кюветное отделение; 5 – детектор (приемник излучения); 6 – регистрирующее устройство (индикатор сигнала)

«Спектрофотометрический метод в ультрафиолетовой области спектра позволяет индивидуально определять двух- и трехкомпонентные смеси

веществ. Количественное определение компонентов смеси основано на том, что оптическая плотность любой смеси равна сумме оптических плотностей отдельных компонентов» [8].

1.3 Атомно-флуоресцентная спектрометрия

«Атомно-флуоресцентная спектрометрия отличается от атомно-абсорбционной спектрометрии по принципу работы. Как и в атомно-абсорбционной спектроскопии, в атомно-флуоресцентной спектрометрии раствор образца сначала распыляется, а затем атомы освещаются источником света, что приводит к возбуждению атомов» [6]. Эти возбужденные атомы подвергаются радиационной дезактивации и испускают характеристическое излучение, которое попадает на устройство детектирования, а атомная флуоресценция измеряется детектором. Для определения ртути можно использовать атомно-флуоресцентную спектрометрию холодного пара, в которой газ-носитель, такой как аргон, используется для переноса свободных атомов ртути в ячейку, где эти атомы возбуждаются коллимированным источником ультрафиолетового света. Возбужденные атомы повторно излучают поглощенную энергию в виде флуоресценции, которая измеряется с помощью фотоумножительного детектора или УФ-фотодиодного детектора. [2]

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия.

«Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – один из современных спектроскопических методов исследований вещества с целью получения его элементного состава, то есть элементного анализа. С помощью него могут анализироваться различные элементы от бериллия (Be) до урана (U). Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путем воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением (рисунок 4)» [10]. При облучении атом переходит в возбужденно состояние,

сопровождается переходом электронов на более высокие квантовые уровни. В возбужденном состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). «При этом электроны с внешних оболочек либо заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек (оже-электрон). При этом каждый атом испускает фотоэлектрон с энергией строго определенного значения, например, железо при облучении рентгеновскими лучами испускает фотоны $K\alpha = 6,4$ кэВ. Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества. Схема этого анализа представлена на рисунке 4» [9].

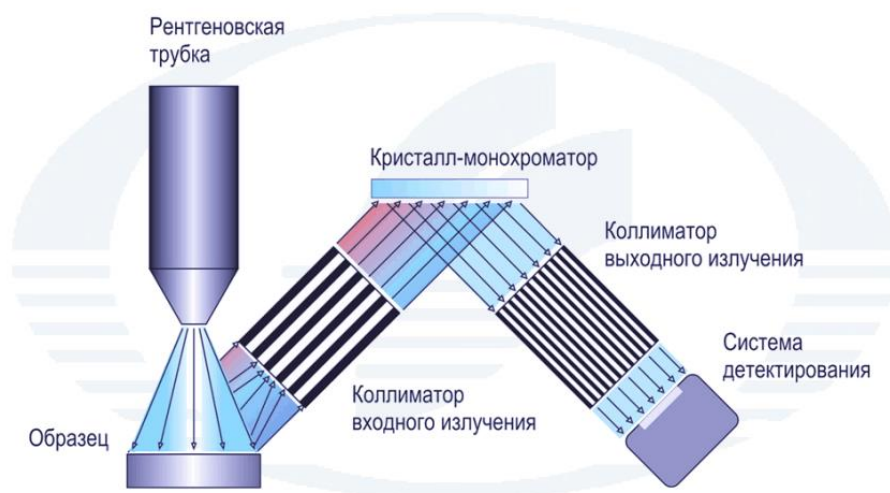
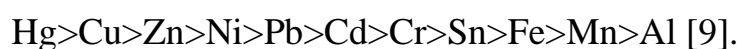


Рисунок 4 – Схема рентгенофлуоресцентного анализа [9]

2 Комплексообразование тяжелых металлов и их флуорометрические свойства

2.1 Комплексообразование тяжелых металлов с замещенными азагетероциклами

«Способность тяжелых металлов катализировать многие органические и неорганические реакции является одной из главных характеристик данного класса соединений. Многие тяжелые металлы легко соединяются с биомолекулами (например, с белками, пептидами, липидами, аминокислотами), образуя комплексные соединения. Именно через реакции комплексообразования с тяжелыми металлами протекают все основные процессы в живых организмах» [14]. По чувствительности живых организмов к тяжелым металлам их можно расположить в ряд:



«Комплексы металлов – s-элементов. Среди комплексов щелочных элементов наиболее прочные комплексы способен образовывать литий, поскольку в комплексах катионов щелочных элементов взаимодействие центрального иона и лигандов имеет электростатическую природу. Так, например, известен комплекс лития с 2-(2-гидроксифенил) бензоксазолом – Li(PBO) (рисунок 5), который обладает люминесценцией в синей области видимого спектра и уже используется как ЭЛ материал» [8].

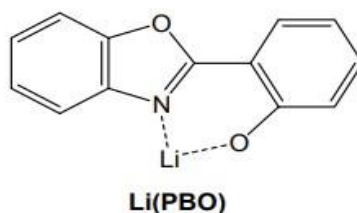


Рисунок 5 - Структурная формула комплекса лития с 2-(2-гидроксифенил) бензоксазолом (Li(PBO)).

«Атомы всех элементов 2-ой группы имеют электронную оболочку благородного газа, поэтому в их комплексных соединениях связь металл-лиганд преимущественно ионная. Самым сильным комплексообразователем среди них является ион Be^{2+} . Необычайно высокая плотность положительного заряда Be^{2+} делает возможным образование комплексов практически со всеми существующими лигандами. Более прочными при этом оказываются связи Be^{2+} с кислород-донорными, а не с азотдонорными лигандами. Ионное взаимодействие “жесткого” Be^{2+} и “жесткого” кислорода дает большой энергетический выигрыш (в соответствии с теорией жестких и мягких кислот и оснований Льюиса). Среди элементов 2-ой группы наиболее устойчивые комплексы с монодентатными лигандами у бериллия, при переходе от Be к Ba их устойчивость понижается. Среди комплексов с полидентатными лигандами такой зависимости не наблюдается; только хелатный эффект делает эти соединения устойчивыми, кроме того, чем выше дентатность лиганда, тем более устойчивым будет образующийся комплекс. Поскольку для практического применения необходимы устойчивые к окислению, воздействию температуры и влажности соединения, то наибольшее количество работ, посвященных исследованию фотолюминесцентных свойств комплексов с элементами 2-ой группы – это комплексы бериллия» [5].

«На рисунке 6 приведены примеры комплексов бериллия – электролюминесцентных материалов (HPOP = 2-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил) фенол; HQ = 8-оксихинолин)» [7].

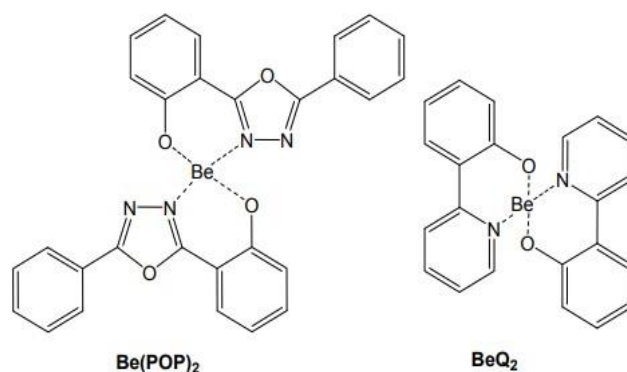


Рисунок 6 - Комплексы бериллия $\text{Be}(\text{POP})_2$ и BeQ_2

«Комплексы металлов – р-элементов. Элементы 13 группы, бор и алюминий, имеют несколько отличающиеся друг от друга координационные возможности. Так, атом бора, используя вакантную $2p$ -орбиталь, образует комплексные соединения с лигандами, имеющими неподеленные электронные пары. Химические связи во всех комплексных соединениях бора являются ковалентными, то есть ион B^{3+} в них отсутствует. В отличие от бора, алюминий, выполняя при комплексообразовании роль центрального атома, находится в координационном соединении в форме положительно заряженного иона Al^{3+} , координирующего лиганды главным образом за счет ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия, хотя с той или иной долей ковалентной (донорно-акцепторной связи) составляющей, в некоторых случаях довольно значительной» [18]. Среди элементов 13 группы именно алюминий является самым сильным комплексообразователем, поскольку его ионный радиус мал и плотность положительного заряда на нем велика. Алюминий образует устойчивые комплексы практически со всеми органическими лигандами. «Так же, как и другие, сильно поляризующие катионы, имеющие малodeформирующуюся электронную оболочку благородных газов (например, Be^{2+} , Mg^{2+}), катион Al^{3+} в координационных соединениях в большей мере тяготеет к образованию связей с “жестким” кислородом, чем с “мягким” азотом или серой. Алюминий является “диагональным” аналогом бериллия и уступает ему в комплексообразующей

способности только в случае монодентатных лигандов, но превосходит его при координации полидентатных лигандов» [20]. На рисунке 7 приведены примеры ЭЛ материалов – комплексов бора [9].

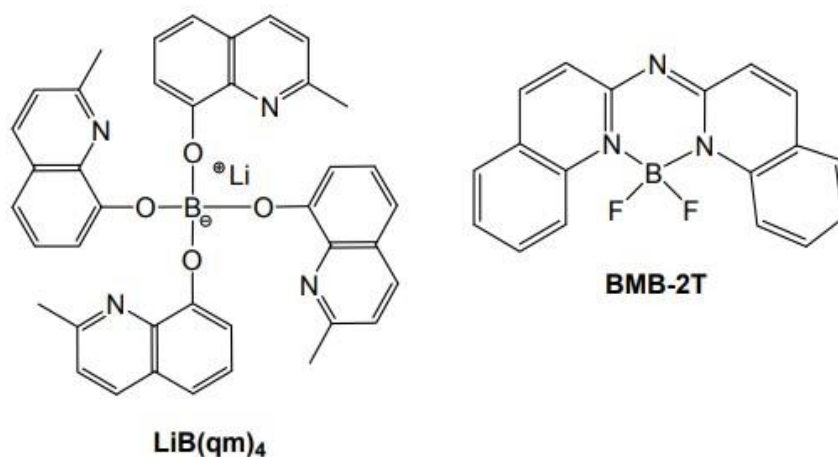


Рисунок 7 - Комплексы бора $\text{LiB}(\text{qm})_4$ и BMB-2T

« $\text{LiB}(\text{qm})_4$ (литий тетра(2-метил-8-оксихинолинато) борат) имеет максимум излучения при 470 нм и является источником белого излучения, тогда как комплекс BMB_2T (5,5'-бис(димеситилборил)-2,2'-битифен) источник синего излучения ($\Phi\text{F} = 86\%$)» [7].

«Комплексы металлов – d-элементов Ионы всех элементов 12 группы проявляют ярко выраженную тенденцию к образованию координационных соединений с преимущественно ковалентными связями, причем устойчивость комплексов с различными лигандами максимальна для ртути. Из-за существенного ковалентного вклада координационные соединения этой группы гораздо более устойчивы, чем аналогичные по составу соединения элементов 2-ой группы. Двухзарядные ионы элементов 12 группы имеют полностью заполненную d^{10} электронную оболочку, поэтому у образуемых ими комплексов отсутствует эффект стабилизации кристаллическим полем. Стереохимия этих комплексов определяется размерами образующих их атомов, электростатическими силами и ковалентностью связей. Размер иона

увеличивается при переходе от цинка к кадмию, в соответствии с этим изменяются их координационные возможности. Так, для Zn^{2+} наиболее характерными являются координационные числа (КЧ) 4 и 5 (хотя есть примеры некоторых комплексов с КЧ = 6), для Cd^{2+} - КЧ = 6. Для Hg^{2+} характерно КЧ = 2 при образовании линейных комплексов и 4 в тетраэдрических комплексах. Октаэдрическая координация лигандов для ртути менее типична, хотя ртуть имеет максимальные размеры атома и иона в 12 группе» [7].

«Примеры источников красного (BDPMB-Zn; ФФ = 67%) и белого света ($Zn(BTZ)_2$) приведены на рисунке 8. В заключении к этому разделу отметим, что среди всех комплексов металлов наибольшее распространение и применение в структуре ОЭЛУ получили комплексы алюминия, бериллия и цинка с лигандами, содержащими донорные атомы кислорода и азота, и сопряженные ароматические фрагменты» [16].

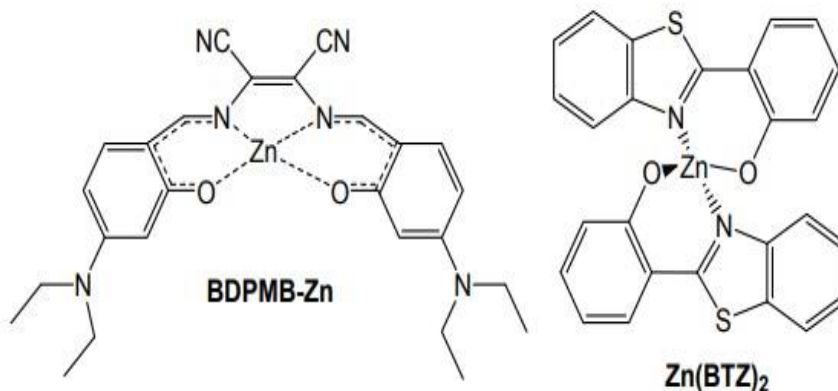


Рисунок 8 - Комплексы цинка BDPMB-Zn и $Zn(BTZ)_2$

2.2 Комплексы тяжелых металлов, на основе замещенных пиразольных лигандов

В последние десятилетия металлокомплексы привлекли широкий интерес из-за их потенциального применения в терапии рака. В настоящее время много усилий направлено на исследование новых металлокомплексов с

повышенной безопасностью и противораковым профилем. Противораковые средства на основе металлов включают аналоги цисплатина, неклассические комплексы платины и комплексы неплатиновых металлов. По сравнению с другими комплексами, комплексы неплатиновых металлов, полученные из важнейших микроэлементов в организме человека, таких как медь, кобальт, никель и цинк, могут иметь более высокую биосовместимость и меньшую токсичность. Эти преимущества делают комплексы неплатиновых металлов одними из наиболее перспективных противораковых средств на основе металлов. При разработке и синтезе металлопрепаратов подбор органического лиганда в металлокомплексах играет важную роль в модуляции терапевтической активности препарата. Пиразол и его производные привлекли большое внимание из-за их превосходной фармакологической активности, такой как противораковая, противомикробная, противовоспалительная, противомаларийная и противовирусная активность. Характерным примером является Антипириин (2,3-диметил-1-фенил-3-пиразолин-5-он), известный как нестероидный противовоспалительный препарат (НПВП). Кроме того, соединения пиразола способны образовывать многие металлокомплексы, обладающие значительной биологической активностью. Например, Матада и др. сообщили, что комплексы азометалла(II) на основе пиразола могут связываться с СТ-ДНК и расщеплять ДНК pUC18 и проявлять более выраженную противомикробную активность, чем свободный лиганд. Пелли и др. сообщили о комплексах Cu(II) с бис(пиразол-1-ил)ацетатным лигандом, которые показали превосходную цитотоксичность в отношении клеточных линий карциномы человека H157 и MCF-7. Яна и др. сообщили о двудерных комплексах Cu(II) с нафтилпиразольным лигандом, которые показали эффективную активность расщепления ДНК и высокую противораковую активность.[11] На рисунке 9 приведена схема методики синтеза комплексов на примере 2,4,6-три(1H-пиразол-1-ил)-1,3,5-триазины (ТпзТ).

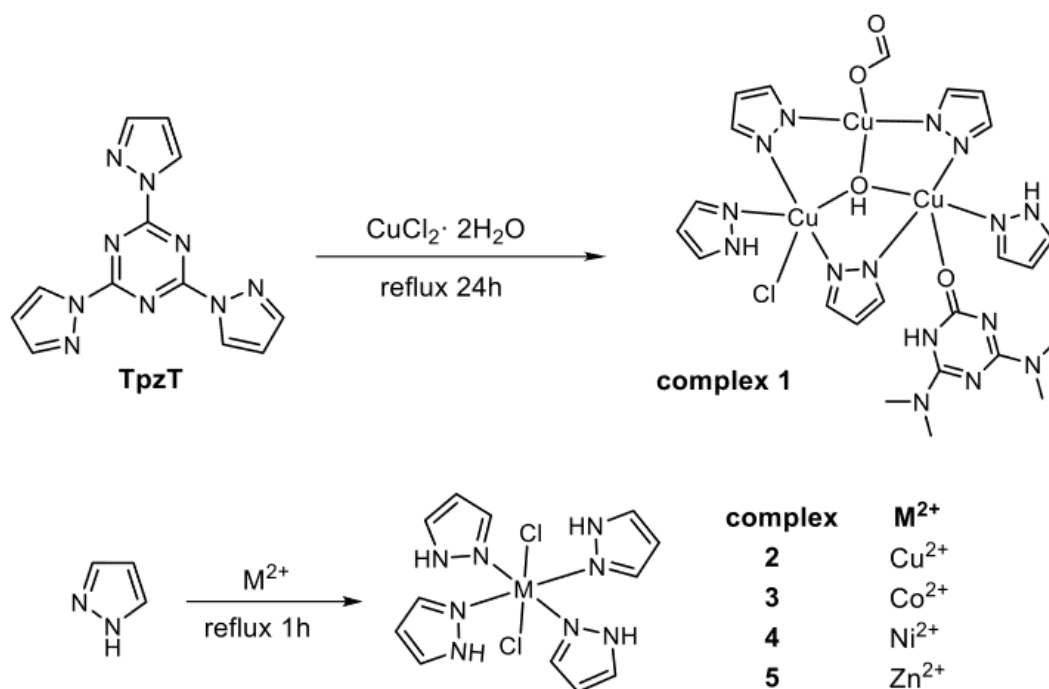


Рисунок 9 – Схема методики синтеза комплексов с 2,4,6-три(1H-пиразол-1-ил)-1,3,5-триазином (ТпзТ) [11]

2.3 Теоретические основы эмиссии комплексов тяжелых металлов

«Комплексы редкоземельных металлов с органическими лигандами представляют собой класс эмиссионных материалов. Согласно определению ИЮПАК, редкоземельные металлы представляют собой совокупность семнадцати химических элементов периодической таблицы Менделеева, а именно скандия, иттрия и пятнадцати лантаноидов. Большинство исследований этих электролюминесцентных комплексов были ограничены соединениями лантаноидов благодаря их уникальной способности испускать узкие линейчатые полосы излучения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Эти свойства ионов Ln^{3+} обусловлены существованием электронов 4f, которые эффективно защищены от внешних воздействий наложенными орбиталями $5s^2$ и $5p^6$. Хорошо известно, что лиганды в первой и второй координационных сферах возмущают электронную структуру конфигурации ионов лантаноидов только в ограниченной степени.

f–f переходы являются четными и, иногда, спин-запрещенными и состоят в основном из слабых магнитных дипольных и индуцированных электрических дипольных частей. На интенсивности первого типа практически не влияет координационное окружение иона, тогда как интенсивности второго типа весьма чувствительны к нему» [14]. Поэтому подбор органических лигандов для люминесцентных комплексов лантаноидов особенно важен. В большинстве случаев эту роль играют O,O- или O, N-хелатные группы с расширенными сопряженными системами. В таких соединениях люминесценция ионов лантаноидов обычно объясняется передачей энергии от лиганда к металлу с самого низкого триплетного уровня лигандов на резонансный уровень иона лантаноида. Недавно также были начаты усилия по использованию других редкоземельных металлов, которые не имеют f-электронов. (Sc, Y, La) или полностью заполненную оболочку f (Lu).

«Металлокомплекс может претерпевать радиационный переход из синглетного состояния S^1 в основное состояние S^0 (молекулярная флуоресценция). Возбужденное состояние S^1 может быть дезактивировано безызлучательно до триплета T^1 , а затем излучательно до основного состояния S^0 (молекулярная фосфоресценция). Комплекс может претерпевать безызлучательные переходы из синглетного или триплетного состояний в возбужденное состояние иона металла (в случае лантаноида). Кроме того, недавние теоретические расчеты показывают, что передача энергии от лиганда к металлу также включает перенос заряда от лиганда к металлу (LMCT). Из-за конкуренции излучательных и безызлучательных переходов можно наблюдать некоторую комбинацию излучений, центрированных лигандом и металлом. В целом, для редкоземельных соединений рассматриваются три основных типа электронных переходов» [18]. Первый, металлоцентрированные f–f переходы ионов лантаноидов, были частично описаны выше. Блок этих металлов можно разделить на две части: флуоресцентные (например, Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III) и Yb(III),

излучающие в ближней инфракрасной области) и фосфоресцирующие (например, оранжевый Sm(III), красный Eu(III), ультрафиолетовый Gd(III), зеленый Tb(III), желтый Dy(III) и синий Tm(III)).¹³ Обратите внимание, что в соответствии с правилами IUPAC термин “флуоресценция” относится к процессам, которые происходят без изменения спина (например, для Yb ($2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$)), а “фосфоресценция” относится к переходам, включающим изменение спина (например, для Eu ($5D_4 \rightarrow 7F_J$)). «Второй, также металлоцентрированный, f-d переход включает продвижение 4f электрона в 5d подболочку, что означает, что все переходы становятся разрешенными по спину. Как правило, они происходят при энергиях, которые намного выше, чем у f-f переходов. Их энергия в значительной степени зависит от металлического окружения, поскольку 5d-орбитали являются внешними и непосредственно взаимодействуют с орбиталями лиганда. Кроме того, было указано (для комплексов Ce^{3+}), что металлоцентрированный f-d переход можно рассматривать также как переход с переносом заряда металл–лиганд (MLCT)» [18]. Наконец, лиганд-центрированные переходы или переходы с переносом заряда представляют собой третий тип электронных преобразований. Как правило, состояния LMCT рассматриваются для комплексов ионов лантаноидов, обладающих высоким сродством к электрону, с органическими лигандами, которые обладают низким потенциалом окисления. Недавно было установлено, что состояния LMCT также играют важную роль в люминесценции комплексов Sc. Эти переходы допустимы, и поскольку орбиталь p^* лиганда в основном делокализована над лигандом-акцептором, состояния переноса заряда могут вызывать минимальные структурные искажения и способствовать эффективности передачи энергии от лигандов к иону металла.

«Смешение различных переходов в комплексах со сложными молекулярными структурами является обычным явлением и может играть решающую роль в обеспечении достойной эффективности люминесценции.

Относительный порядок этих переходов может быть изменен несколькими способами: выбором металла, выбором лиганда, модификацией лиганда или изменением геометрии комплекса. Вообще говоря, для достижения эффективного излучения редкоземельным ионам необходима тщательно подобранная среда, состоящая из органических лигандов, которые одновременно обеспечивают жесткую и защитную координационную оболочку для минимизации безызлучательной дезактивации и обеспечения эффективного заселения возбужденных состояний ионов металлов посредством передачи энергии» [21].

Однако люминесцентная эффективность металлокомплексов является единственной обязательной частью, но этого недостаточно для проектирования органических светоизлучающих устройств. Основным различием между электролюминесценцией и фотолюминесценцией является метод возбуждения: излучение путем рекомбинации электронов и дырок под воздействием электрического поля в отличие от излучения после возбуждения путем облучения электромагнитным излучением.

Под действием возбуждающего напряжения электроны инжектируются с металлического катода с низкой работой выхода в электронное состояние, соответствующее LUMO материала соседнего слоя. Далее электроны перемещаются через LUMO-состояния молекул к аноду. Тем временем дырки инжектируются с анода в ГОМО соседнем слое. И еще дальше дырки перемещаются через ГОМО-состояния молекул к катоду. В эмиссионном слое электроны и дырки рекомбинируют и образуют экситоны. В подходящих случаях это приводит к совокупности возбужденных состояний излучателя, который впоследствии излучает свет. Следовательно, для проектирования эффективных электролюминесцентных устройств необходимо оценить такие требования, как хорошая регулировка рабочих функций электродов относительно НОМО/LUMO соседних органических слоев, хорошее выравнивание уровней НОМО и LUMO различных органических слоев

относительно друг друга, высокая и сбалансированная подвижность переноса электронов и дырок и т.д. [23]

2.4 Флуоресценция комплексов

«Для возникновения флуоресценции вещество должно быть оптически возбуждено. При оптическом возбуждении вещество переходит из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией. В физике состояние с меньшей энергией обычно предпочтительнее, поэтому вещество через некоторое время переходит обратно в это состояние. Этот переход может, но не обязательно должен, происходить с испусканием фотонов. Если такой излучательный переход происходит очень быстро (примерно за 10^{-8} секунд), то речь идет о флуоресценции» [5].

«Но как можно оптически возбудить вещество? В зависимости от вещества для этого нужно электромагнитное излучение с разной длиной волны. Это связано с тем, что вещество может поглощать электромагнитное излучение только в том случае, если энергия излучения по крайней мере равна разнице энергий между основным состоянием и другим энергетическим уровнем» [4].

Флуоресценция обладает несколькими очень важными свойствами. Прежде всего, она обладает тем свойством, что излучение не зависит от направления (изотропно), т. е. излучается с одинаковой высокой интенсивностью во всех направлениях. Более того, энергетический уровень, с которого происходит переход в основное состояние, всегда является самым низким возбужденным состоянием, независимо от длины волны возбуждающего света. Это наблюдение известно, как правило Каши.

«Правило Каши — эмпирическое правило в фотохимии, согласно которому для органических молекул в конденсированной фазе (в кристалле, стекле или жидкости, а также в растворе) излучение фотона (люминесценция) всегда происходит с низшего возбуждённого уровня данной

мультиплетности. Названо в честь американского спектроскописта и химика Майкла Каши, который предложил это правило в 1950 году» [14].

В большинстве случаев испускаемое флуоресцентное излучение имеет большую длину волны, чем возбуждающее излучение. Большая длина волны сопровождается меньшей энергией излучения. Это явление называется сдвигом Стокса (также правилом Стокса). Это свойство может быть вызвано различными причинами.

«Одна из возможных причин заключается в том, что и основное состояние, и возбужденное состояние состоят не только из определенного энергетического уровня, но и разделены на несколько так называемых колебательных состояний. При оптическом возбуждении электроны могут переходить в колебательное возбужденное состояние» [24].

«Вследствие быстрого безызлучательного распада возбужденные электроны переходят в низшее колебательное состояние возбужденного состояния, при этом энергия излучения при излучательном переходе в основное состояние уменьшается по сравнению с энергией возбуждения. Кроме того, электроны стремятся перейти в высшее колебательное состояние основного состояния, что также снижает энергию излучения, испускаемого при этом» [22].

При всем этом есть еще флуорометрические методы определения, которые используются крайне редко и почти не упоминаются в научных статьях.

Предполагается, что 1,5-диарил-3-стирил-1Н-пиразолы являются двухстадийными синтез из предварительно доступных кроссконъюгированных ениноны и арилгидразины. Первую стадию можно представить, как конденсацию арилгидразинов с енинонами в подкисленном спирте. Второй – селективная циклизация, образующихся арилгидразонов при кипячении в полярных растворителях (ДМФ и этиленгликоль) с высокими температурами кипения. Несмотря на сложность процедуры, в целом основные продукты были получают с хорошими выходами (64–80%). Синтез

в граммах метод флуоресцентных зондов 1-(пиридин-2-ил)пиразолов также был разработан тип. Для некоторых уже известных соединений полученные выходы выше, чем описаны в данных литературы.

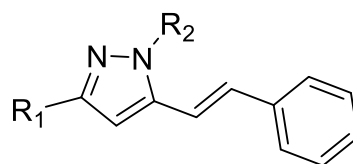
Из экспериментов и соответствующих расчетов DFT мы подтвердили, что циклизация арилгидразонов кросс-сопряженных енинонов с двойным углеродом–углеродной связи (т.е. с образованием в результате соответствующих 3-арилэтинил-4,5-дигидро-1H-пиразолов) является достаточно термодинамически невыгодным процессом по сравнению с циклизацией с тройной углерод-углеродной связью. Другими словами, в реакции некоторых кросс-сопряженных енинонов с арилгидразинами, процессы образования арилгидразонов и пиразолинов оказались параллельными, а не последовательными событиями.

Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных производных пиразола. Мы также исследовали некоторые 1(пиридин-2-ил)-5-стирилпиразолы, образующие комплексы с ионами Hg^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} . Как мы выяснили, флуоресценция спектры образующихся 1(пиридин-2-ил)-5-стирилпиразолов комплексы с Hg^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} сдвинуты батохромно (по сравнению с зондами), лишь выходя за пределы площадь флуоресценции соответствующих зондов. Соответственно, полученные вещества рассматриваются как флуоресцентные зонды и может применяться для обнаружения и количественной оценки соответствующих ионов

3 Результаты и обсуждения экспериментальной части

3.1 Подборка универсального органического вещества

В качестве объектов исследования выбраны пиридинзамещенные стирилпиразолины (рисунок 10).



1a-c

- a: R₁ = Phenyl, R₂ = Benzo[d]thiazole
- b: R₁ = Phenyl, R₂ = Pyrido[3,2-g]quinoline
- c: R₁ = 4-Methoxyphenyl, R₂ = Pyridine

Рисунок 10 – Общая формула пиридинзамещенных стирилпиразолинов

Выбор данных соединений обусловлен прежде всего тем что в их структуре присутствуют два гетероцикла с пиридиновым атомом азота. Из литературы известно, что комплексообразование происходит в том числе за счет донорноакцепторного механизма между не поделённой парой электронов гетероатома циклических соединений и вакантной орбиталью лиганда. Согласно данным РСА расположение пиридиновых атомов азота оптимально для более полного комплексообразования (рисунок 11).

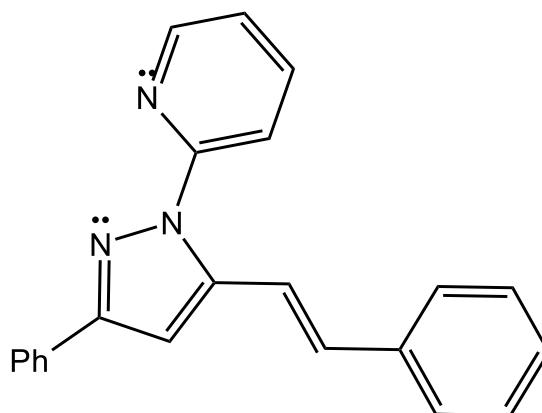


Рисунок 11 – Структура (E)-2-(3-фенил-5-стирил-1H-пиразол-1-ил)пиридина

Основным критерием выбора вещества комплексообразователя является его ярковыраженная флуоресценция в комплексе с различными металлами, в качестве лигандов использовались нитраты и ацетаты Ag, Cu, Hg, La, Pb.

Отобранные вещества подвергались комплексообразованию с тяжелыми металлами: Cd, Hg, Pb, Cu, Ag, La.

По окончании работ составили таблицу выбранных веществ-зондов с ионами тяжелых металлов.

Таблица 1 – Вещества-зонды с ионами тяжелых металлов

Металл	Вещество	Длина волны возбуждения	Длина волны флуоресценции
Ag	1a	305	613
Cu	1a	288	580
Hg	1a	288	869
La	1a	278	560
Pb	1a	292	587
Ag	1a	347	697
Hg	1a	347	697
La	1a	290	584
Pb	1a	350	703
Ag	1b	305	614
Cu	1b	284	571
Hg	1b	284	857
La	1b	284	571
Pb	1b	305	613

Для подтверждения флуоресцирующих свойств данных комплексов рассмотрим несколько графиков (рисунок 12).

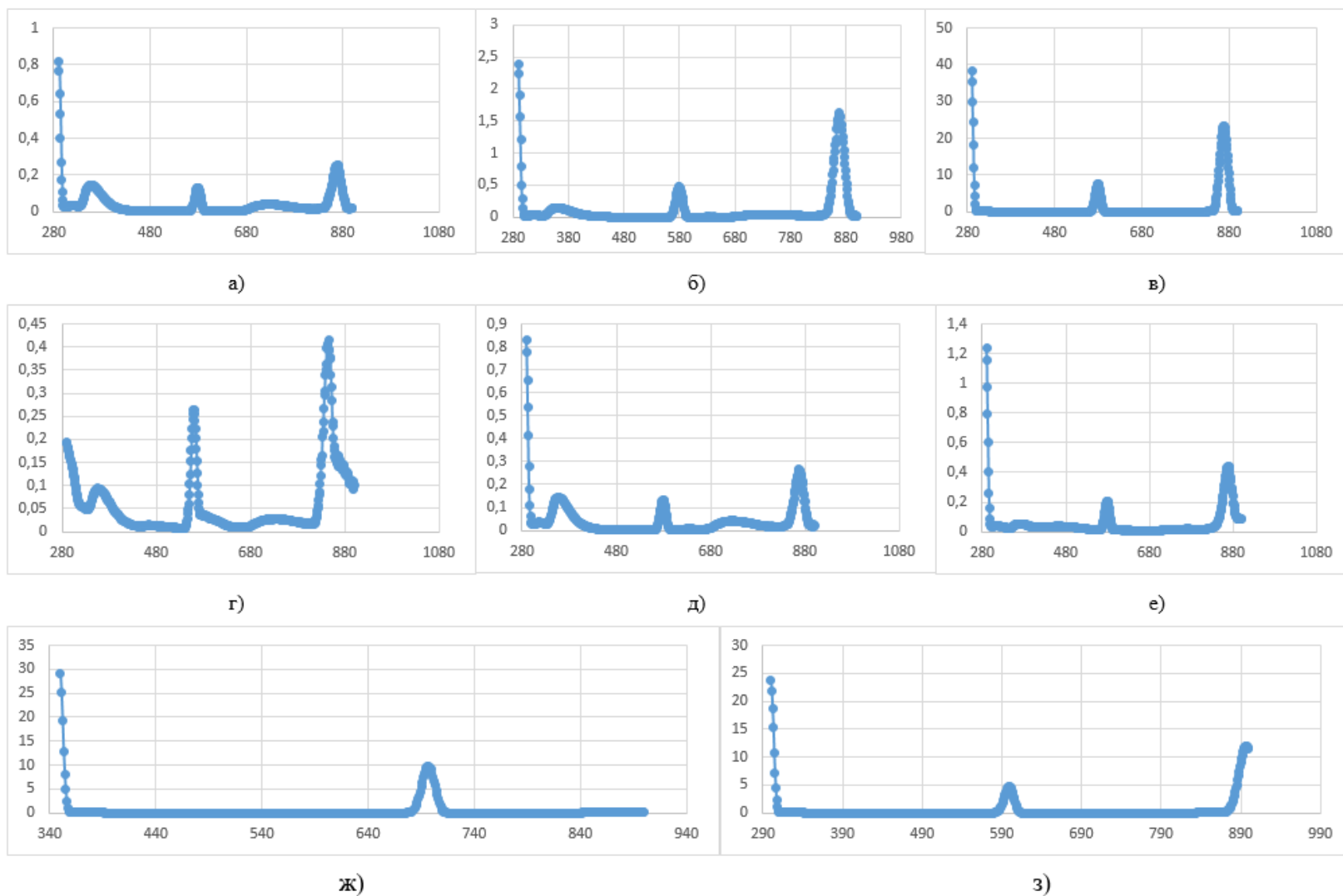


Рисунок 12 – Спектры флуоресценции комплексов металлов с веществами 1а и 1б

а – вещество 1а с ионом Ag; б – вещество 1а с ионом Hg; в – вещество 1а с ионом Cu; г – вещество 1а с ионом La; д – вещество 1а с ионом Pb; е – вещество 1б с ионом Cu; ж – вещество 1б с ионом Hg; з – вещество 1б с ионом Pb.

На всех представленных графиках присутствует полосы флуоресценции. При этом, в случае комплексов 1a с ионами Ag, Hg, Cu полосы флуоресценции имеют одну длину волны, в то время как комплекс 1a с ионом La имеет отличную длину волны испускания (584). В свою очередь комплексы соединения 1b с перечисленными ионами металлов имеют различную длину волны испускания. Ввиду такой большой различности в Стоксовом сдвиге для комплексов соединений 1b и ионов тяжелых металлов, можно предложить использовать соединения 1b как универсальный комплексообразователь для дальнейшего определения содержания ионов тяжелых металлов в объектах окружающей среды.

В качестве универсального вещества для дальнейшего изучения комплексообразования будет использоваться (E)-2-(3-фенил-5-стирил-1H-пиразол-1-ил)пиридин.

3.2 Оценка влияния pH на комплексообразование

Пиридиновый атом азота является основанием Бренстеда. Согласно теории Бренстеда, кислота представляет собой молекулу или ион, имеющий тенденцию отдавать ионы водорода в данной среде. Основание – это молекула или ион, способные в данной среде присоединить ион водорода.[12]

В связи с этим было необходимо проверить флуоресценцию растворов при различных pH (рисунок 13).

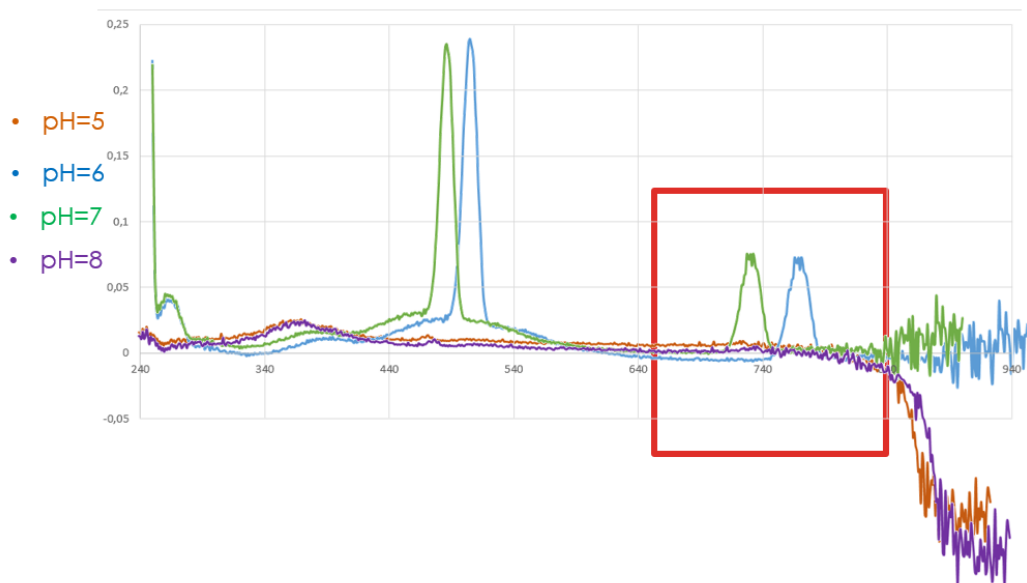


Рисунок 13 – Спектры флуоресценции при разном рН

По результатам экспериментальной части можно сделать вывод, что для определения полос флуоресценции комплексов необходимо, чтобы растворы имели рН = 6 - 7.

3.3 Оценка применимости метода на большем количестве ионов металлов

В данном пункте представлены результаты флуоресценции (Е)-2-(3-фенил-5-стирил-1Н-пиразол-1-ил)пиридина (рисунок 14) с большим количеством металлов, такими как Hg, Ag, Nd, Cd, La, Sm, Pb, Mg.

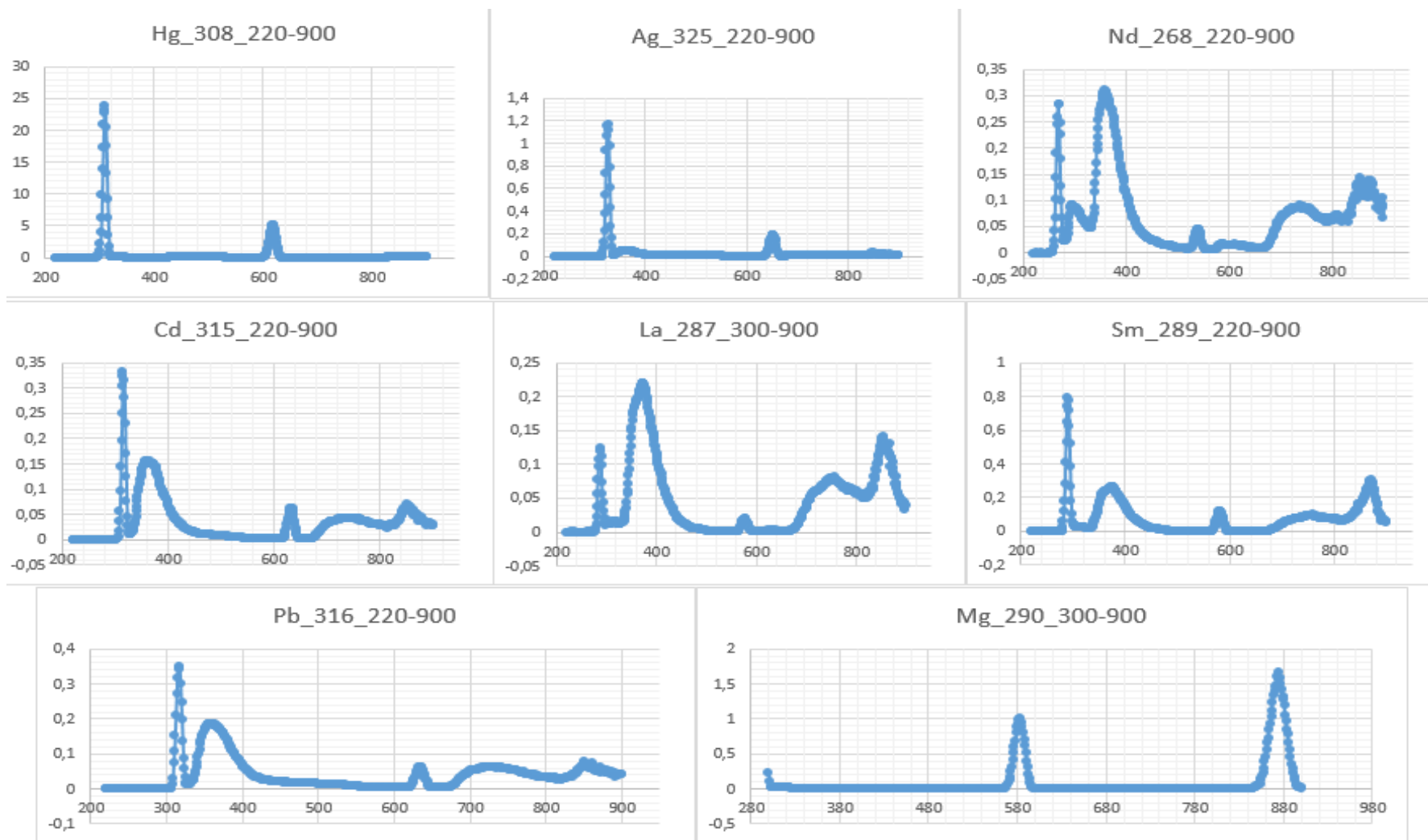


Рисунок 14 - Спектры флуоресценции комплексов металлов с (Е)-2-(3-фенил-5-стирил-1Н-пиразол-1-ил)пиридином

3.4 Оценка метеорологических характеристик предлагаемого метода

В данной работе основной метеорологической характеристикой, является чувствительность метода и минимальная концентрация.

Чувствительность метода является производной отклика детектора (интенсивности флуоресценции) по концентрации и показывает во сколько раз интенсивность флуоресценции увеличится/уменьшится при изменении концентрации.

Чувствительность рассчитывалась по формуле:

=

где Δy - прирост интенсивности флуоресценции, Δx - прирост концентрации. (1)

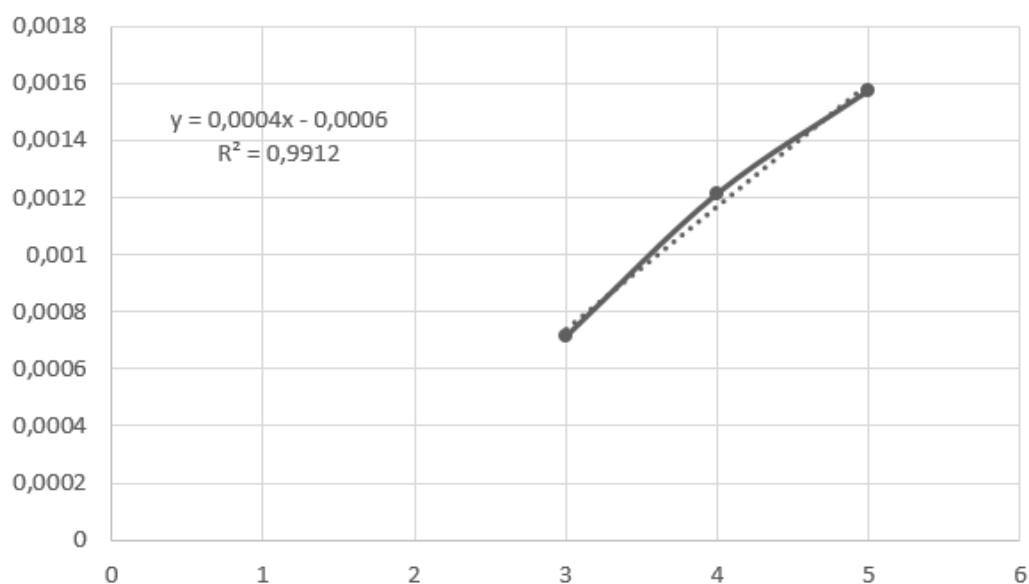


Рисунок 15 – Градуировочный график для определения чувствительности метода

Предел обнаружения (LOD) – это минимальная концентрация, которую можно определить данным методом и вычисляется по формуле 2:

$$LOD = \frac{3\delta_{\phi}}{H}, \quad (2)$$

где δ_{ϕ} - интенсивность флуоресценции растворителя при подобранной длине волны.

Таким образом полученная чувствительность метода равна $0,0004 \frac{A.u}{\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}}$, а минимальная концентрация $6,19 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Чувствительность метода можно повысить, заменив пробоподготовку и растворители ввиду того, что фоновый сигнал изначально достаточно высокий.

4 Расчеты технологических процессов

Задачи расчетной части:

- составить материальный баланс синтеза исходного пиразолина производительностью 100 кг/ч;

4.1 Расчет материального баланса

Синтез протекает по следующей реакции (рисунок 16):

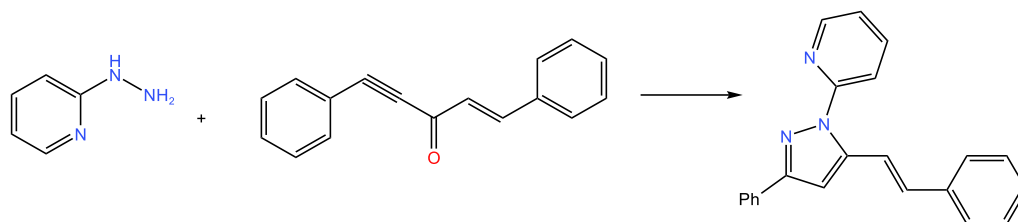


Рисунок 16 – Синтез получения ((E)-2-(3-фенил-5-стирил-1Н-пиразол-1-ил)пиридин

По данным ГЖХ конверсия кетона 91% побочные продукты не обнаружены. Таким образом селективность приравниваем к 100%.

$$m_{\text{продукта}} = 100,000 \text{ кг}$$

По формуле (3) ищем количество вещества продукта синтеза ((E)-2-(3-фенил-5-стирил-1Н-пиразол-1-ил)пиридин):

$$n = \frac{m}{M} \quad (3)$$

где m – масса продукта, M – молярная масса продукта.

$$n_{\text{продукта}} = \frac{100 \text{ кг}}{323,39 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}} = 0,309 \text{ кмоль}$$

$$n_{\text{продукта}} = n_{\text{ениона}} = 0,309 \text{ кмоль}$$

Так как конверсия кетона 91%, найдем количество вещества загруженного кетона:

$$\frac{0,309 \text{ кмоль}}{n_{\text{ениона загружено}}} \cdot 100\% = 91\%$$

$$n_{\text{ениона загружено}} = 0,339 \text{ кмоль}$$

По формуле (4) находим массу загрузки кетона:

$$m = n \cdot M \quad (4)$$

где n – количество вещества, M – молярная масса.

$$m_{\text{ениона на загрузку}} = 0,339 \text{ кмоль} \cdot 232,09 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 78,678 \text{ кг}$$

Далее рассчитываем количество вещества кетона, оставшегося после реакции:

$$n_{\text{ениона расход}} = 0,339 \text{ кмоль} - 0,309 \text{ кмоль} = 0,030 \text{ кмоль}$$

По формуле (3), (4) находим массу и количество вещества загрузки уксусной кислоты:

$$m_{\text{уксусной кислоты}} = 0,014 \text{ м}^3 \cdot 1,0492 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 0,015 \text{ кг}$$

$$n_{\text{уксусной кислоты}} = \frac{0,015 \text{ кг}}{60,05 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}} = 0,007 \text{ кмоль}$$

По формуле (3), (4) находим массу и количество вещества загрузки этанола:

$$m_{\text{этанола}} = 0,678 \text{ м}^3 \cdot 0,7893 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 0,535 \text{ кг}$$

$$n_{\text{этанола}} = \frac{0,535 \text{ кг}}{46,069 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}} = 0,007 \text{ кмоль}$$

Далее находим массу и количество вещества загрузки 2-гидразинпиридина, как на входе, так и на выходе:

$$n_{2\text{-гидразинпиридина на входе}} = \frac{0,339}{10} \cdot 11 = 0,373 \text{ кмоль}$$

$$m_{2\text{-гидразинпиридина на входе}} = 0,373 \cdot 119,966 = 44,747 \text{ кг}$$

При синтезе (Е)-2-(3-фенил-5-стирил-1Н-пиразол-1-ил)пиридина выделяется вода, в сводке данных о материальном балансе учитываем массу и количество вещества воды.

Таблица 2 - Материальный баланс производства (Е)-2-(3-фенил-5-стирил-1Н-пиразол-1-ил)пиридина

Приход			Расход		
наименование	кг	кмоль	наименование	кг	кмоль
2-гидразинпиридин	44,747	0,373	2-гидразинпиридин	10,895	0,092
Енион	78,678	0,339	Енион	6,963	0,030
Этанол	0,535	0,012	Этанол	0,535	0,012
Ледяная уксусная кислота	0,015	0,007	Ледяная уксусная кислота	0,015	0,007
			Продукт	100,000	0,309
			Вода	5,567	0,309
Итого:	123,975	0,731		123,975	0,759

4.2 Технологическая схема малотоннажного производства

Исходные вещества (2-гидразинпиридин,енион, этанол, ледяная уксусная кислота) поступают в реактор с рубашкой (5), после чего смесь поступает на фильтр (6) откуда отходы поступают в емкость (10) для дальнейшей регенерации, а продукт поступает в кристаллизатор (8), где кристаллизуется, далее продукт поступает на фильтр (7), где промывается метанолом, далее метанол поступает в емкость (12) на регенерацию, а готовый продукт в емкость (9). Предложенная схема приведена на рисунке 17:

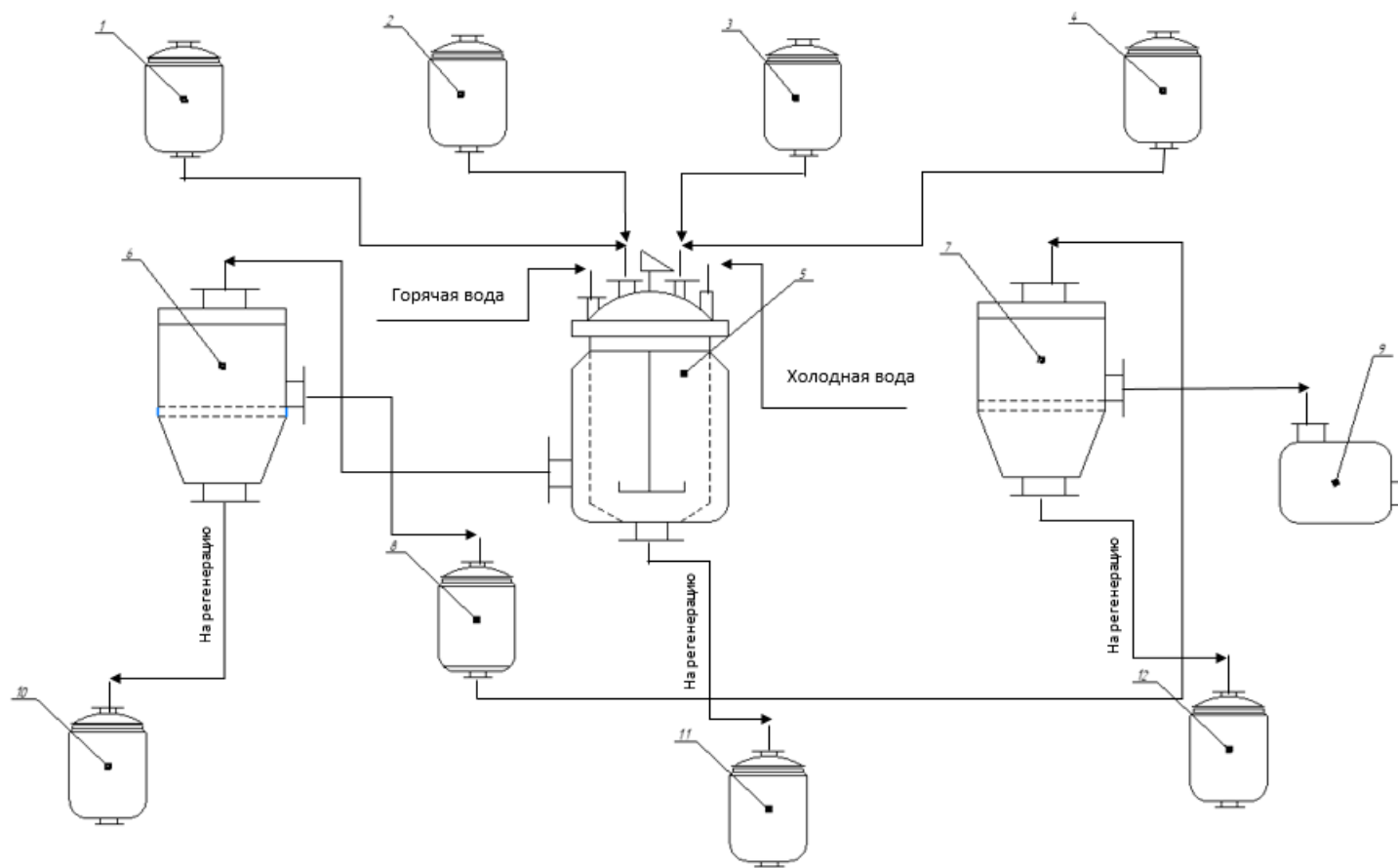


Рисунок 17 - Принципиальная технологическая схема малотоннажного производства
 1,2,3,4,10,11,12 – мерники, 5 –реактор, 6,7– фильтры, 8– кристаллизатор, 9 – емкость

5 Экспериментальная часть

5.1 Синтез (E)-2-(3-фенил-5-стирил-1H-пиразол-1-ил)пиридина

Синтез проводился в лабораторных условиях по следующей методике: «2-гидразинпиридин (1,20 г, 11 ммоль) к горячему раствору (10 ммоль) в EtOH (20мл). Раствор кипятим на водяной бане 3 часа. После охлаждения добавляем 0,4 мл ледяной AcOH. Оставить до кристаллизации, отфильтровать и промыть 4 мл MeOH» [25].

5.2 Пробоподготовка для определения флуоресценции комплексов на примере комплексообразования (E)-2-(3-фенил-5-стирил-1H-пиразол-1-ил)пиридина с металлами

Берем навеску (E)-2-(3-фенил-5-стирил-1H-пиразол-1-ил)пиридина и разбавляем метанолом так, чтобы концентрация исходных соединений составляла $5 \cdot 10^{-5}$, а концентрация раствора нитрата соли металла, $5 \cdot 10^{-2}$.

Далее образы комплексов проверяю на спектрофотометре, чтобы зафиксировать длину волн каждого раствора с целью определения максимума поглощения, данная длина волны в дальнейшем будет использоваться, как длина возбуждения.

Затем с целью определения длины волны флуоресценции растворы разбавляем до концентрации $5 \cdot 10^{-6}$. И проверяем на флуориметре, далее обработали результаты, построили графики и свели полученные данные в таблицу.

5.3 Пробоподготовка для определения необходимого значения pH

Эксперимент проводился аналогично описанному в 4.2, на примере исходного вещества 1b в комплексе с ионом Pb. Среду раствора изменяли путем добавления в растворы щелочь NaOH и кислоту HNO₃, с шагом в 1 pH.

5.4 Получение данных для определения чувствительности метода

Для определения чувствительности метода необходимо проверить флуоресценцию чистого пиразола, исходного пиразола с нитратом металла при разных концентрациях и определить фон (метанол-вода).

Для определения флуоресценции исходного пиразола подготавливаем раствор с концентрацией $4 \cdot 10^{-6}$. Так же подготавливаем растворы исходного вещества с нитратом металла в концентрациях $4 \cdot 10^{-6}$, $3 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$. Для определения фона подготавливаем раствор метанол-вода с содержанием 9:1. Проводим исследование на флуориметре и обрабатываем результаты.

5.5 Перегонка метанола

Метанол (метиловый спирт) CH_3OH — это один из важнейших по значению и масштабам производства органический продукт, выпускаемый химической промышленностью.

Для перегонки метанола (рисунок 18) в колбу с обратным холодильником помещаем загрязненный метиловый спирт и нагреваем до полного испарения жидкости.

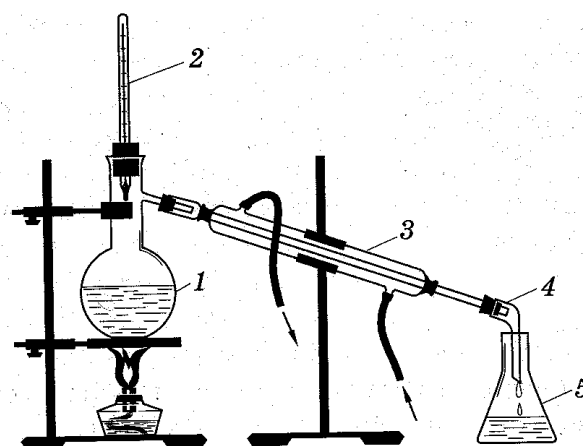


Рисунок 18 - Схема установки для перегонки метанола.

1 - колба с жидкой смесью, 2- термометр, 3 – обратный холодильник, 4 – аллонж, 5 - колба с продуктом.

Заключение

Основными задачами, стоящими перед органами, обеспечивающими экологическую безопасность, является снижение концентрации и повышение эффективности метода определения тяжелых металлов. Проблема воздействия тяжелых металлов на окружающую среду и организм человека решается за счет усовершенствования существующих и внедрения новых методов определения тяжелых металлов.

В данной работе продемонстрирована применимость метода определения ионов тяжелых металлов (Ag, Hg, Cu, La, Pb, Nd, Cd, Sm, Mg) путем их комплексобразования с пиридинзамещенными стирилпиразолинами.

При выполнении выпускной квалификационной работы были достигнуты следующие результаты:

- Установлено, что комплексы металлов с пиридинилпиразолом обладают люминесцентными свойствами.

- Показано, что комплексы различных металлов проявляют флуоресценцию при разных длинах волн, что позволяет селективно определять ионы металлов.

- Показано, что наибольшими флуоресцирующими свойствами комплексы обладают при рН среды 6-7.

- Был разработан прототип методики определения ионов свинца в почве флуорометрическим методом. Установлена чувствительность метода и минимальная концентрация ионов металла, определяемая данным методом.

- Разработана принципиальная технологическая схема получения вещества зонда.

Таким образом данное исследование необходимо для того, чтобы в каждой лаборатории могли быстро определить концентрацию тяжелых металлов в том или ином объекте окружающей среды, без дорогостоящего оборудования и специально обученных специалистов.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Беляцкий, В. Н. Б43 Основы методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии : учеб.-метод. пособие / В. Н. Беляцкий. – Минск : БГМУ, 2015. – 40 с. ISBN 978-985-567-240-2.
2. «ГОСТ Р 17.4.3.07-2001. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений» (принят и введен в действие Постановлением Госстандарта РФ от 23.01.2001 N 30-ст)
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства. 16-е изд., перераб., испр. и доп. Москва: Новая Волна. 1216 с.
4. Оаз С. Химия органических соединений. Москва: Химия, 1975. 512 с.
5. Определение элементов: Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr и Pb, а также оксидов элементов: MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃ в почвах (ФР.1.31.2016.25423).
6. Соколовский А. Е., Радион Е. В.. Физико-химические методы анализа: Тексты лекций по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения /– Минск.: БГТУ, 2007. – 128 с. ISBN 985-434-763-9.
7. Землянкина А.С., Коркина Д.А., Гринштейн И.Л.. Комплексный подход к элементному анализу пробы с неизвестным составом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. No 11. – С 44-47.
8. Харчева А.В. Люминесценция органо- и водорастворимых комплексов европия с N-гетероциклическими лигандами: Диссертация. Москва: Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 2019. 150 р.

9. Ahari-Mostafavi M.M. et al. Novel and versatile methodology for synthesis of β -aryl- β -mercapto ketone derivatives as potential urease inhibitors // *J. Iran. Chem. Soc.* 2014. Vol. 11, № 4. P. 1113–1119.
10. Batty D., Crich D., Fortt S.M. Acyl radical cyclizations in synthesis. Part 3. Synthesis of (\pm)-trans-3,5-bis-(t-butyldimethylsiloxy)-2-methylenecyclohexanone, an 'A' ring model for 1α , 25-dihydroxyvitamin D₃ // *J. Chem. Soc. Perkin 1.* 1990. № 11. P. 2875–2879.
11. Behringer H., Fackler E. Eine einfache Synthese der racemischen Mercaptursäuren // *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1949. Vol. 564, № 1. P. 73–78.
12. Bochkarev M. N. and Katkova M. A., in *Handbook of Light Emitting and Schottky Diode Research*, ed. N. P. Chen, Nova Science Publishers, Inc, (US), 2009, 1.
13. Danda H., Hansen M.M., Heathcock C.H. Acyclic stereoselection. 48. Reversal of stereochemistry in the aldol reactions of a chiral boron enolate // *J. Org. Chem.* 1990. Vol. 55, № 1. P. 173–181.
14. Evans R. C., Douglas P. S. and Winscom C. J., *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 2093. 4 A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, 2007, 2229. 5 Z. Q. Bian and C. H. Huang, in *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, ed. H. Yersin, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008, 391.
15. Golovanov Alexander A., Odin Ivan S., Gusev Dmitry M., Vologzhanina Anna V., Sosnin Ilya M., and Grabovskiy Stanislav A.. Reactivity of Cross-Conjugated Enynones in Cyclocondensations with Hydrazines: Synthesis of Pyrazoles and Pyrazolines // *This: J. Org. Chem.* 2021, 86, 7229–7241
16. Jose J., Kumar R., Harilal S., Mathew G.E., Parambi D.G.T., Prabhu A., Uddin M.S., Aleya L., Kim H., Mathew B. Magnetic nanoparticles for hyperthermia in cancer treatment: an emerging tool // *Environ Sci Pollut Res Int.* 2020. Vol. 27, No 16. P. 19214–19225.

17. Kaczmarek A.M., Maegawa Y., Abalymov A., Skirtach A.G., Inagaki S., Van Der Voort P. Lanthanide-Grafted Bipyridine Periodic Mesoporous Organosilicas (BPyPMOs) for Physiological Range and Wide Temperature Range Luminescence Thermometry // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2020. Vol. 12, No 11. P. 13540–13550.
18. Kido J. and Okamoto Y., Chem. Rev., 2002, 102, 2357. 2 M. A. Katkova, A. G. Vitukhnovsky and M. N. Bochkarev, Russ. Chem. Rev., 2005, 74, 1089;
19. Kumar A. et al. Design and synthesis of 1,3-biarylsulfanyl derivatives as new antibreast cancer agents // Bioorg. Med. Chem. 2011. Vol. 19, № 18. P. 5409–5419.
20. Lee D., Seo J., Jeong H. chan, Lee H., Lee S.B. The Perspectives of Early Diagnosis of Schizophrenia Through the Detection of Epigenomics-Based Biomarkers in iPSC-Derived Neurons // Frontiers in Molecular Neuroscience. 2021. Vol. 14. P. 756613.
21. Merkel P.B., Kearns D.R. Radiationless decay of singlet molecular oxygen in solution. Experimental and theoretical study of electronic-to-vibrational energy transfer [Electronic resource] // ACS Publications. American Chemical Society, 2002. URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00776a003..>
22. Nakazawa T., Itabashi K. A facile synthesis of 1-alkylthio and acylthio-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,1-b]thiopyrans and 4-alkylthio and acylthio-3,4-dihydro-2H-naphtho[1,2-b]thiopyrans // J. Heterocycl. Chem. 1988. Vol. 25, № 1. P. 301–304.
23. Reichardt C. et al. Synthesen mit aliphatischen Dialdehyden, XLI. Benzylidenmalonaldehyd — Herstellung, Struktur und Reaktionen // Liebigs Ann. Chem. 1985. Vol. 1985, № 10. P. 1987–1996.

24Sinha S., Chowdhury B. Ghosh and P., A Highly Sensitive ESIPT-Based Ratiometric Fluorescence Sensor for Selective Detection of Al³⁺, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 9212–9220.

25. Wu W.-L. et al. Structure activity relationship studies of tricyclic bispyran sulfone γ -secretase inhibitors // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2013. Vol. 23, № 3. P. 844– 849.