



طراحی و سنتز حس گر رنگ‌سنجی جدید بر پایه کینازولینون برای تشخیص سریع و انتخابی یون مس (II)

اسداله محمدی^{۱*}، شیما یعقوبی^۲

۱- اسنادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۳۸۳۳۶۹۷

۲- کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۳۸۳۳۶۹۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۷/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۷/۲۳

چکیده

در این مطالعه، یک حس گر شیمیایی رنگ‌سنجی جدید بر پایه کینازولینون برای تشخیص یون‌های مس (II) طراحی و سنتز شد. ساختار حس گر سنتز شده (C) بوسیله روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (1H NMR) و رزونانس مغناطیسی هسته کربن (^{13}C NMR) بررسی و تایید شد. حس گر شیمیایی C حساسیت و گزینش پذیری عالی برای تشخیص یون مس (II) در میان تمام کاتیون‌ها و آنیون‌های بررسی شده در محلول استونیتریل-آب نشان داد. برهم‌کنش حس گر C با یون مس (II)، تغییر رنگ قابل توجهی از بی‌رنگ به زرد پررنگ را ایجاد می‌کند که با چشم غیر مسلح بدون نیاز به هر نوع دستگاه طیف‌سنج قابل تشخیص است. همچنین جزئیات سنجش با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis مورد ارزیابی قرار گرفت. علاوه بر این، منحنی جاب بر پایه داده‌های طیف‌سنجی UV-Vis، استوکیومتری ۱:۱ برای برهم‌کنش کاتیون مس با حس گر C را نشان داد. با توجه به منحنی کالیبراسیون حد تشخیص حس گر C برای کاتیون مس، ۶۷٫۵ میکرومولار به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: سنجش یون، حس گر شیمیایی، تشخیص چشمی، کینازولینون.

Design and Synthesis of a New Colorimetric Sensor Based on Quinazolinone for Rapid and Highly Selective Recognition of Cu(II) Ion

A. Mohammadi*, Sh. Yaghoobi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Guilan University, P.O. Box: 41635-1914, Rasht, Iran

Received: 01-10-2016

Accepted: 23-01-2017

Available online: 15-10-2017

Abstract

In this study, a novel colorimetric chemosensor based on quinazolinone was designed and synthesized for the detection of Cu^{2+} ions. The structure of synthesized chemosensor (C) was confirmed by Fourier Transform Infrared (FT-IR), Proton Nuclear Magnetic Resonance (1H NMR) and Carbon Nuclear Magnetic Resonance (^{13}C NMR) spectroscopies. The chemosensor C showed a high selectivity and sensitivity for the detection of Cu^{2+} ion over the other tested anions and cations in acetonitrile-water solution. Interaction of C with Cu^{2+} provides remarkable colorimetric change from colorless to yellow, enabling naked-eye detection without any spectroscopic instrumentation. Also, the sensing details were evaluated using UV-Vis spectroscopy. Furthermore, Job's plot based on spectroscopic data showed one-to-one stoichiometry for the interaction of chemosensor of Cu^{2+} cation with chemosensor C. Furthermore, the detection limit of chemosensor C towards Cu^{2+} ions was found to be $67.5 \mu M$. J. Color Sci. Tech. 11(2017), 153-162©. Institute for Color Science and Technology.

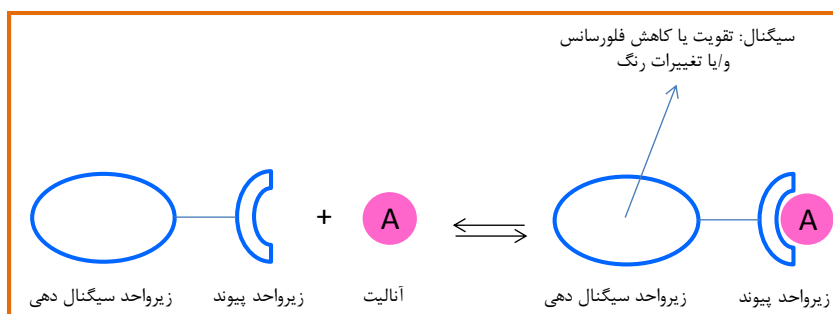
Keywords: Ion sensing, Chemosensor, Naked eye detection, Quinazolinone.

۱- مقدمه

الکترون می‌باشد. از حس‌گرهای نوری به صورت‌های مختلف نظیر اندازه‌گیری جذب، فلورسانس و لومینسانس در گستره وسیعی از طول موج‌ها استفاده می‌شود. در شکل ۱ شمایی از عملکرد یک حس‌گر نوری ارائه شده است [۱۶]. توسعه حس‌گرهای نوری برای شناسایی یون‌ها به خصوص یون‌های سمی در محیط‌های آبی و یا آبی-آلی، دستاوردهای بزرگ و چالش برانگیز برای پژوهشگرها به شمار می‌رود. حس‌گرهای شیمیایی نوری در دو دسته حس‌گرهای شیمیایی فلورسانسی و حس‌گرهای شیمیایی رنگ‌سنجی قابل مطالعه هستند. در نوع اول برهم‌کنش بین گیرنده (حس‌گر) و یون (آنالیت) به صورت تغییراتی در فلورسانس قابل مشاهده است اما در حس‌گرهای شیمیایی رنگ‌سنجی، سیگنال‌های منتشر شده از برهم‌کنش بین گیرنده و آنالیت به صورت تغییر رنگ می‌باشد. در واقع این حس‌گرها با تغییر در محیط حاوی یون‌های خاص، با تغییر رنگ خود یک پاسخ رنگ‌سنجی انتخابی را به نمایش می‌گذارند. در سال‌های اخیر، حس‌گرهای رنگ‌سنجی زیادی برپایه ترکیبات مختلف معدنی و آلی برای تشخیص کاتیون‌ها و آنیون‌ها در زمینه‌های مختلف توسعه یافته‌اند [۱۸، ۱۷]. اما مطالب و مقالات کمی در زمینه حس‌گرهای رنگ‌سنجی دارای بخش زیست‌فعال گزارش شده است [۲۰، ۱۹].

کینازولینون‌ها دسته‌ای از ترکیبات هتروسیکل هستند که به دلیل طیف وسیعی از خواص زیستی، توجه بسیاری از پژوهشگرها را به خود جلب کرده است. نتایج نشان داده است که این ترکیبات دارای طیف گسترده‌ای از فعالیت‌های بیولوژیکی از قبیل: فعالیت ضد میکروبی، ضد سرطان، ضد قارچ، ضد ویروس، ضد مالاریا، ضد التهاب و بسیاری دیگر از فعالیت‌های زیستی می‌باشند در سال‌های اخیر در مورد سنتز و تولید مواد شیمیایی برپایه کینازولین برای کاربردهای زیستی و دارویی، پژوهش‌های متنوعی انجام شده است [۲۳-۲۱]. ولی تاکنون مطالعات کمی در زمینه سنتز حس‌گرهای شیمیایی بر پایه کینازولین صورت گرفته است [۲۴]. با توجه به ساختار شیمیایی مناسب کینازولین‌ها برای طراحی حس‌گرهای شیمیایی و در ادامه پژوهش‌های گروه

امروزه کاتیون‌ها نقش مهمی در فرآیندهای شیمیایی، زیستی و زیست‌محیطی ایفا می‌کنند. در میان یون‌های فلزی، مس یک عنصر اساسی در سیستم‌های زیستی و فرآیندهای صنعتی است با این حال فرم کاتیونی آن در غلظت‌های بالا سمی بوده و منجر به بیماری‌های مغز مانند آلزایمر، ویلسون، پارکینسون و پریون در مقادیر ناچیز می‌شود [۶-۱]. بنابراین تشخیص و اندازه‌گیری یون‌های مس (II) از موضوعات پژوهشی ضروری در علوم شیمی و زیست‌شناسی و سایر علوم مرتبط بوده و در سال‌های اخیر توجه چشمگیری را به خود جلب کرده است [۸، ۷]. روش‌های تجزیه‌ای مختلفی مانند الکتروشیمیایی، کروماتوگرافی و جذب اتمی و غیره برای اندازه‌گیری و تشخیص یون‌های فلزی در مقالات ارائه شده است [۱۲-۹]. در میان این روش‌ها، اندازه‌گیری‌های نوری با حس‌گرهای شیمیایی مناسب اعم از رنگ‌سنجی و فلورسانسی، به دلیل هزینه پایین، حساسیت و گزینش‌پذیری بالا برای آنالیت و غیرمخرب بودن، در تشخیص یون‌ها ترجیح داده می‌شوند [۱۴، ۱۳]. استفاده از حس‌گرهای شیمیایی یکی از پیشرفته‌ترین روش‌ها در شیمی و علوم مرتبط محسوب می‌شود که تشخیص و اندازه‌گیری کمی گونه‌های مختلف را به صورت آنی ممکن می‌سازد. این وسیله اطلاعات مربوط به ترکیب شیمیایی محیط عمل خود را با دقت و گزینش‌پذیری بالا و در زمان کم، جمع‌آوری و به صورت سیگنال نوری یا الکتریکی به پردازش‌گر منتقل می‌کند. یکی از ویژگی‌های مهم این حس‌گرها، امکان ساخت آنها در اندازه‌های بسیار کوچک است که امکان اندازه‌گیری گونه‌های مختلف را حتی در سلول‌های بدن موجودات زنده فراهم می‌کند [۱۵]. حس‌گرهای شیمیایی براساس مبدل به کار رفته برای تبدیل تغییر شیمیایی به سیگنال قابل پردازش، به چهار دسته حس‌گرهای گرمایی، حس‌گرهای جرمی، حس‌گرهای الکتروشیمیایی و از همه مهم‌تر حس‌گرهای نوری طبقه‌بندی می‌کنند. حس‌گرهای شیمیایی نوری از جمله جوان‌ترین حس‌گرهای شیمیایی هستند. عملکرد این حس‌گرها از طریق فرآیندهای انتقال



شکل ۱: تصویر شمایی برهم‌کنش آنالیت با حس‌گر شیمیایی همراه با تغییرات نوری.

محیط، رسوب حاصل با کاغذ صافی جمع آوری و با استفاده از حلال های هگزان/دی متیل فرمامید تبلور مجدد و خالص سازی شد. محصول نهایی رسوب سفید رنگ با محدوده ذوب $237-239^{\circ}\text{C}$ و بازده 96% به دست آمد. روش سنتز و ساختار حس گر C در شمای ۱ ارائه شده است.

۲-۳- مطالعه خواص حس گری ترکیب سنتز شده

در این پژوهش خواص حس گری ترکیب C ابتدا در حضور آنیون های مختلف و سپس در حضور کاتیون های مختلف در حلال های استونیتریل- آب ($v/v, 10/90$) مورد بررسی قرار گرفت. جهت آماده سازی نمونه ها، محلول هایی با غلظت 10^{-2} M از حس گر C در حلال استونیتریل تهیه شد و همچنین محلول هایی با غلظت $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ از نمک های سدیم آنیون های NO_3^- , NO_2^- , AcO^- , I^- , Br^- , Cl^- , F^- , CN^- , H_2PO_4^- و HSO_4^- و نمک های کلرید کاتیون های مختلف Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ و K^+ و Na^+ در آب مقطر تهیه گردید.

جهت بررسی ویژگی های رنگ سنجی حس گر و توانایی تشکیل کمپلکس آن با کاتیون ها و آنیون های مذکور، محلول رقیق شده از حس گر C ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) در حلال های استونیتریل- آب ($v/v, 10, 90$) تهیه شد و سپس 10 اکی والان از محلول آبی یون های مختلف به این محلول ها اضافه گردید. شناسایی یون ها ابتدا با چشم غیر مسلح صورت گرفت سپس برای بررسی بیشتر و اندازه گیری شدت جذب، از طیف سنج UV-Vis استفاده شد. در بررسی های طیف سنجی UV-Vis، بعد از کالیبره کردن دستگاه، طیف UV-Vis هر یک از نمونه های آماده شده در محدوده طول موج $200-800 \text{ nm}$ ثبت شد.

در ادامه جهت بررسی اثر غلظت در تشخیص انتخابی C نسبت به یون Cu^{2+} ، محلول هایی با غلظت ثابت ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$) از حس گر تهیه شد و تیتراسیون محلول با نسبت $10-1$ اکی والان از یون مورد نظر انجام شد و طیف UV-Vis آنها با اسپکتروفوتومتر UV-Vis در محدوده طول موج $200-800 \text{ nm}$ ثبت شد.

تحقیقاتی ما در زمینه توسعه حس گرهای رنگ سنجی، یک حس گر رنگ سنجی جدید برپایه ترکیب زیست فعال کینازولینون برای تشخیص و اندازه گیری کمی یون مس (II) طراحی و سنتز شد. سنتز آسان و هزینه پایین، پایداری شیمیایی مناسب و گزینش پذیری عالی برای یون مس (II) از ویژگی های حس گر سنتز شده در این تحقیق می باشد.

۲-۱- بخش تجربی

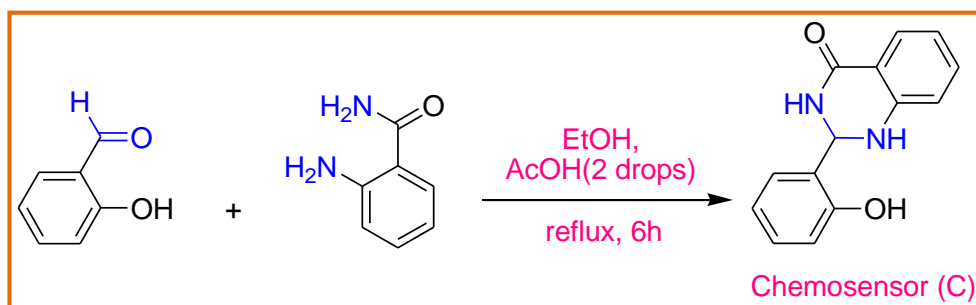
۲-۱-۱- مواد و دستگاه ها

تمامی مواد شیمیایی معدنی و آلی به کار رفته در این مطالعه از شرکت های شیمیایی مرک و سیگما تهیه شده و بدون هیچگونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف زیر قرمز به وسیله دستگاه طیف سنج Shimadzu 8400, FT-IR ثبت گردید. طیف های $^{13}\text{C NMR}$ و $^1\text{H NMR}$ با استفاده از دستگاه FT-NMR, Bruker (400 MHz) در دمای 25°C ثبت شد به طوری که جابجایی شیمیایی (δ) بر حسب ppm با استفاده از تترامتیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی و مقادیر ثابت کوپلاژ بر حسب هر تز (Hz) داده شده است. طیف های UV-Vis با استفاده از طیف سنج Cary 100 Scan در ناحیه $200-800 \text{ nm}$ ثبت شده است. نقطه ذوب حس گر سنتز شده به وسیله دستگاه ذوب الکتریکی IA9000 به دست آمد.

۲-۲- روش سنتز حس گر ۲-(۲-هیدروکسی فنیل)-۳-۲-

دی هیدروکینازولین-۴-(۱H)-ان (C)

در یک بالن 50 ml مجهز به همزن مغناطیسی، 0.5 mmol از ۲-آمینوبنزامید با 0.5 mmol از ۲-هیدروکسی بنزالدهید در 15 ml حلال اتانل حل و $2-3$ قطره اسید استیک گلاسیال به محلول اضافه شد محلول حاصل به مدت 6 ساعت در شرایط تقطیر برگشتی هم زده شد. پیشرفت واکنش از طریق کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و با استفاده از حلال های پترولیوم اتر- اتیل استات ($1:1$) بررسی شد. پس از کامل شدن واکنش و سرد شدن محلول تا دمای



شمای ۱: سنتز حس گر شیمیایی C.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شیمی حس گر C

حس گر C از واکنش بین ۲- آمینو بنزآمید با ۲- هیدروکسی بنزآلدئید در حلال اتانل و در شرایط تقطیر برگشتی به صورت رسوب سفید رنگ با بازده ۹۶٪ به دست آمد. در این واکنش از اسید استیک به عنوان کاتالیزور اسیدی برای تشکیل حلقه کینازولینون از مواد اولیه ۲- آمینو بنزآمید با ۲- هیدروکسی بنزآلدئید استفاده شد. ساختار حس گر سنتز شده بوسیله طیف‌های FT-IR (شکل ۲)، $^1\text{H NMR}$ (شکل ۳) و $^{13}\text{C NMR}$ (شکل ۴) بررسی و تایید شد.

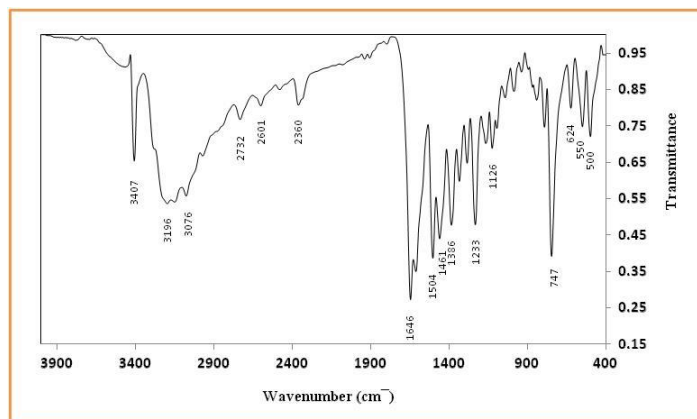
طیف زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR) حس گر C نشان می‌دهد که ارتعاش کششی N-H آمیدی در ناحیه 3407 cm^{-1} ، ارتعاشات کششی گروه‌های O-H و N-H در محدوده 3196 cm^{-1} بصورت هم‌پوشانی شده و ارتعاش کششی گروه C=O آمیدی به صورت نوار قوی در ناحیه 1646 cm^{-1} ظاهر شده است. طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ($^1\text{H NMR}$) حس گر C در حلال $\text{DMSO-}d_6$ (شکل ۳)، جابجایی شیمیایی (δ) پروتون H_a را به صورت یکتایی در $6,01\text{ ppm}$ ، پروتون H_e را به صورت سه‌تایی در محدوده $6,66\text{--}6,69\text{ ppm}$ ، پروتون H_m را به صورت سه‌تایی در محدوده $6,77\text{--}6,83\text{ ppm}$ ، پروتون گروه آمینی (N-H) را به صورت یکتایی در $6,83\text{ ppm}$ ، پروتون H_k را به صورت دوتایی در محدوده $6,86\text{--}6,88\text{ ppm}$ ، پروتون H_i را به صورت سه تایی در محدوده $7,14\text{--}7,18\text{ ppm}$ ، پروتون H_f را به صورت سه‌تایی در محدوده $7,21\text{--}7,25\text{ ppm}$ ، پروتون H_g را به صورت دوتایی در محدوده $7,34\text{--}7,36\text{ ppm}$ ، پروتون H_d را به صورت دوتایی در محدوده $7,62\text{--}7,64\text{ ppm}$ ، پروتون گروه آمیدی (N-H) را به صورت یکتایی در $7,95\text{ ppm}$ و پروتون گروه هیدروکسی (O-H) را به صورت یکتایی در $9,87\text{ ppm}$ نشان می‌دهد. همچنین در طیف $^{13}\text{C NMR}$ حس گر C (شکل ۴)، جابجایی شیمیایی (δ) کربن گروه کربونیل آمیدی (C=O) در $164,5\text{ ppm}$ و کربن حلقه کینازولینونی در $61,6\text{ ppm}$ مشاهده می‌شود و جابجایی شیمیایی سایر کربن‌ها با ساختار کلی حس گر C مطابقت دارد.

۳-۲- بررسی خواص حس گری ترکیب C در حضور آنیون‌ها

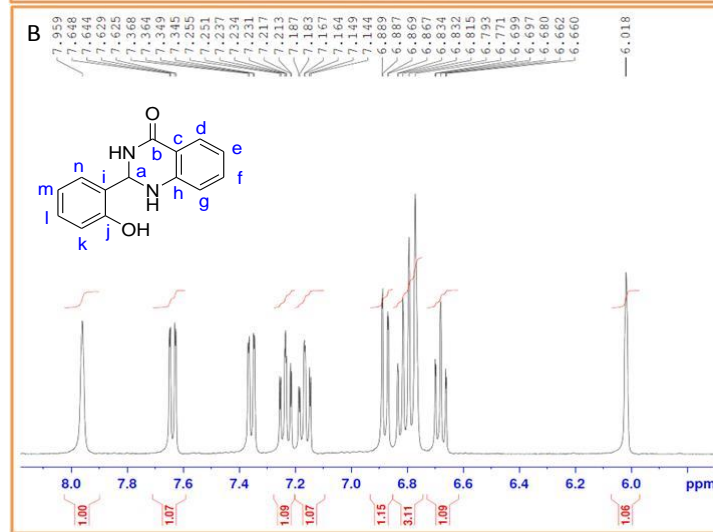
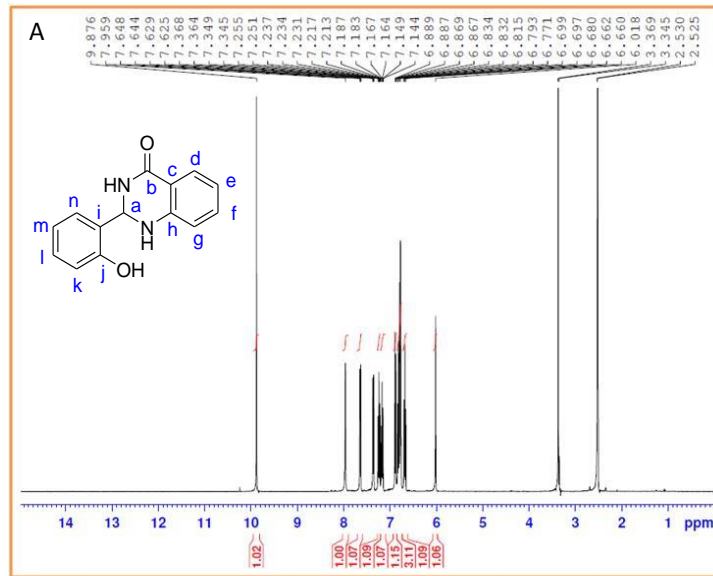
خواص حس گری ترکیب C در حضور آنیون‌های مختلف بررسی شد و نتایج نشان داد که برخلاف حس‌گرهای مشابه گزارش شده [۲۰، ۱۹]، که حاوی واحدهای کروموفری به ویژه کروموفر آزو هستند حس گر C، هیچ گونه تغییر رنگی در حضور آنیون‌ها نشان نداد. به نظر می‌رسد جایگاه فعال حس گر سنتز شده در برهم‌کنش با آنیون‌ها، گروه هیدروکسی فنلی باشد و از آنجایی که در ساختار این حس گر گروه‌های رنگ‌ساز مانند آزو، آنتراکینون حضور نداشته و یا عوامل ایجاد سیستم رزونانسی در برهم‌کنش با آنیون‌ها وجود ندارد. بنابراین برهم‌کنش آنیون‌ها با گروه هیدروکسی موجود در ساختار حس گر سنتز شده، منجر به تغییر رنگ خاصی در ناحیه مرئی نمی‌شود. در صورتی که در ترکیبات مشابه حاوی گروه‌های کروموفوری، این برهم‌کنش و تغییر رنگ بخوبی مشاهده می‌شود [۲۶، ۲۵].

۳-۳- بررسی خواص رنگ‌سنجی حس گر C در حضور کاتیون‌ها

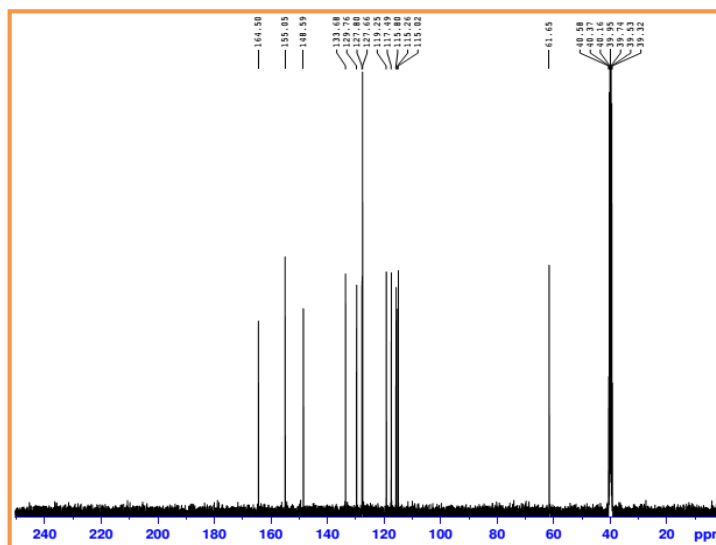
جهت بررسی خواص حس گری، ترکیب C و توانایی تشکیل کمپلکس آن با کاتیون‌های مختلف، ابتدا ویژگی‌های رنگ‌سنجی با چشم غیرمسلح و سپس با طیف‌سنج UV-Vis در حلال‌های استونیتریل- آب (۱۰،۹۰ v/v) مورد مطالعه قرار گرفت. جهت تشخیص کیفی کاتیون‌های مختلف به وسیله حس گر C با روش رنگ‌سنجی، محلول‌هایی با غلظت $5 \times 10^{-2}\text{ M}$ از نمک‌های کلرید کاتیون‌های مختلف در آب مقطر تهیه گردید و به مقدار ۱۰ اکی‌والان از کاتیون‌های مختلف به محلول شامل حس گر C ($4 \times 10^{-5}\text{ M}$) اضافه شد. در میان ۱۵ کاتیون بررسی شده، حس گر C فقط در حضور کاتیون Cu^{2+} تغییر رنگ قابل مشاهده‌ای از بی‌رنگ به زرد نشان می‌دهد این در حالی است که حس گر C در حضور دیگر کاتیون‌ها هیچ پاسخ رنگ‌سنجی از خود نشان نمی‌دهد. تغییر رنگ ایجاد شده برای Cu^{2+} در زمانی کمتر از صدم ثانیه رخ می‌دهد (شکل ۵).



شکل ۲: طیف زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) حس گر C.



شکل ۳: (A) طیف ^1H NMR و (B) طیف ^1H NMR حس گر C.



شکل ۴: طیف ^{13}C NMR حس گر C.



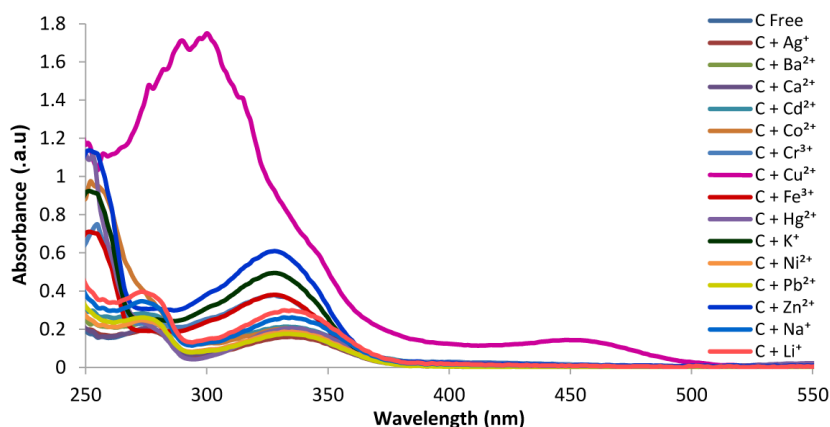
شکل ۵: تغییرات رنگ حس گر C (4×10^{-5} M) در حضور 10 eq از کاتیون‌های مختلف در محلول استونیتریل-آب (v/v, 10, 90).

محدوده 312 nm و 460 nm تشکیل می‌شود که ناشی از برهم‌کنش حس گر C با کاتیون مس (II) می‌باشد. متناسب با افزایش غلظت یون مس (II)، افزایش قابل مشاهده‌ای در شدت جذب در طول موج‌های 312 nm و 460 nm پدید می‌آید و با تغییر رنگی از بی‌رنگ به زرد همراه است که این تغییرات را می‌توان به تشکیل کمپلکس بین حس گر و یون فلزی Cu^{2+} نسبت داد. این در حالی است که در همان شرایط آزمایشگاهی، برای کاتیون‌های دیگر، تغییر قابل توجهی در طیف جذبی حس گر C مشاهده نشد.

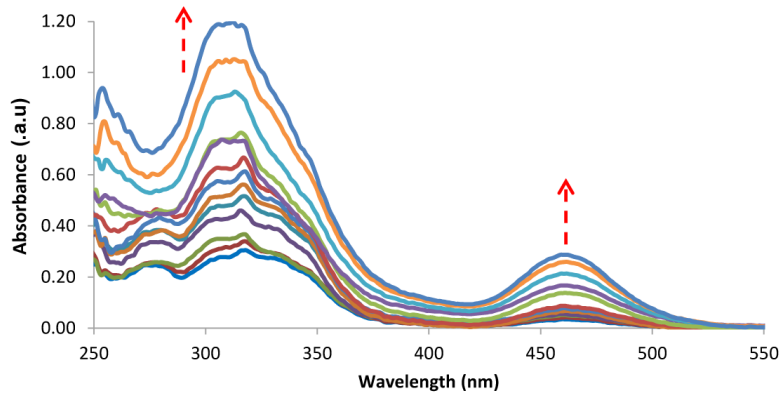
در ادامه تیتراسیون حس گر C (4×10^{-5} M) با غلظت‌های مختلف از یون‌های Cu^{2+} در محلول استونیتریل-آب (v/v, 10, 90) مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است بعد از افزایش تدریجی محلول Cu^{2+} (۱۰-۱۰۰ اکوی‌والان)، باند جذبی جدید در دو ناحیه 312 nm و 460 nm رو به گسترش است. با این حال شدت باند جذبی در 333 nm که مربوط به حس گر C می‌باشد، در حضور Cu^{2+} تقریباً ثابت باقی می‌ماند.

حس گر C با داشتن گروه‌های OH و NH در ساختار خود، به عنوان یک لیگاند دو دندانه عمل می‌کند و در اثر تفکیک پروتون اسیدی گروه هیدروکسیل و پروتون گروه NH آمینی در محلول، زمینه تشکیل کمپلکس با کاتیون فلزی Cu^{2+} فراهم می‌شود [۲۴]. نکته جالب توجه درباره حس گر C، حساسیت و گزینش پذیری بالای آن برای یون مس (II) در میان آنیون‌ها و کاتیون‌های آزمایش شده است این در حالی است که حس گرهای ارائه شده قبلی از چنین انتخاب پذیری برخوردار نیستند.

در ادامه این مطالعه، طیف جذبی UV-Vis حس گر C با غلظت 4×10^{-5} M در حلال‌های استونیتریل-آب (v/v, 10/90) در محدوده طول موج $200 - 800 \text{ nm}$ ثبت شد. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، در طیف جذبی UV-Vis حس گر C یک پیک جذبی در ناحیه 333 nm مشاهده می‌شود که مربوط به انتقال الکترونی از نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ یا $n \rightarrow \pi^*$ است. با اضافه شدن 10 اکوی‌والان از محلول حاوی Cu^{2+} ، طیف جذبی جدیدی با طول موج‌های بیشینه (λ_{max}) در

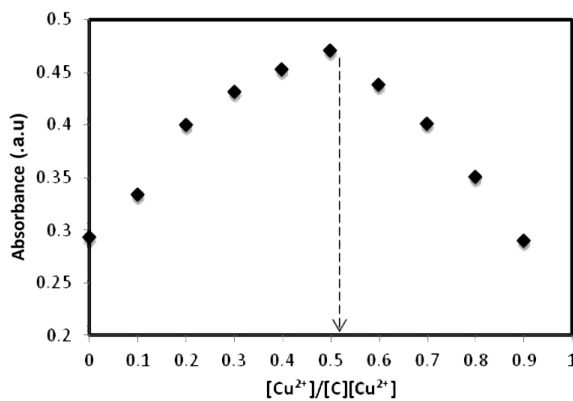


شکل ۶: طیف جذبی UV-Vis حس گر C (4×10^{-5} M) بعد از اضافه شدن 10 eq از کاتیون‌های مختلف در محلول استونیتریل-آب (v/v, 10, 90).



شکل ۷: طیف UV-Vis تیتراسیون حس گر C در برابر غلظت‌های مختلف Cu^{2+} (۱۰-۰) در محلول استونیتریل-آب (۱۰,۹۰ v/v).

رسم منحنی جاب با استفاده از مقادیر جذب برحسب کسر مولی یون Cu^{2+} (شکل ۸) نشان داد که ماکزیمم جذب در کسر مولی حدوداً ۰,۵ به دست می‌آید که نشان‌دهنده تشکیل یک کمپلکس ۱:۱ بین حس گر C و کاتیون Cu^{2+} می‌باشد.



شکل ۸: منحنی جاب بین حسگر B و Cu^{2+} در محلول استونیتریل-آب (۱۰,۹۰ v/v).

همچنین با توجه به نسبت استوکیومتری ۱:۱، سازوکار برهم‌کنش حس گر C با کاتیون Cu^{2+} به صورت شمای ۲ پیشنهاد می‌شود.

۳-۵- تعیین حد تشخیص حسگر C برای یون Cu^{2+}

به منظور ارزیابی حساسیت حس گر C، منحنی کالیبراسیون در محدوده ۰-۱۰ اکس‌والان با توجه به شدت جذب UV-Vis در ۴۶۰ nm مقابل غلظت مس (II) رسم شد (شکل ۹). مطابق شکل، حد تشخیص^۱ (LOD) حس گر C جهت شناسایی یون مس با استفاده از رابطه ۱ و انحراف استاندارد $\sigma = 0,009$ ، معادل $67,5 \mu M$ محاسبه شد. حد تشخیص یک روش، پایین‌ترین مقدار از یک تجزیه شونده است که یک روش می‌تواند با درجه اطمینان مشخصی آن را تشخیص دهد.

۳-۴- تعیین نسبت استوکیومتری بین حس گر C و Cu^{2+} با استفاده از روش جاب یا تغییرات پیوسته

روش جاب یا روش تغییرات پیوسته که به طور گسترده در شیمی تجزیه و آنالیزهای صنعتی استفاده می‌شود اغلب برای تعیین استوکیومتری واکنش‌ها به کار می‌رود. در بسیاری از موارد نمی‌توان اجزای تشکیل دهنده یک محلول را جدا کرده و به بررسی آنها پرداخت. یک روش موجود برای تعیین تعداد مولکول‌های متصل شده از یک گونه به گونه دیگر در محلول‌ها، استفاده از منحنی جاب است. در این روش گونه‌هایی با غلظت تجزیه‌ای یکسان به طریقی مخلوط می‌شوند که غلظت مولی کل گونه‌های اولیه ثابت نگه داشته شود اما کسر مولی آنها تغییر کند. سپس جذب هر محلول در طول موج مورد نظر اندازه‌گیری می‌شود.

در همین راستا برای تعیین نسبت استوکیومتری بین حس گر و یون با استفاده از منحنی جاب، محلولی با غلظت ثابت از حس گر C و یون Cu^{2+} به طور جداگانه تهیه شد و با نسبت‌های مولی متفاوت مطابق با جدول ۱ با هم ترکیب شدند سپس شدت جذب آنها در طول موج بیشینه ۴۶۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱: مقادیر جذب حس گر C برای رسم منحنی جاب.

مقادیر جذب در ۴۶۰ نانومتر	حجم حس گر C (μl)	حجم یون Cu^{2+} (μl)
۰,۲۹۸	۱۰۰	۰
۰,۳۳۳	۹۰	۱۰
۰,۴۰۰	۸۰	۲۰
۰,۴۳۱	۷۰	۳۰
۰,۴۵۲	۶۰	۴۰
۰,۴۷۰	۵۰	۵۰
۰,۴۳۸	۴۰	۶۰
۰,۴۰۱	۳۰	۷۰
۰,۳۵۰	۲۰	۸۰
۰,۲۸۹	۱۰	۹۰

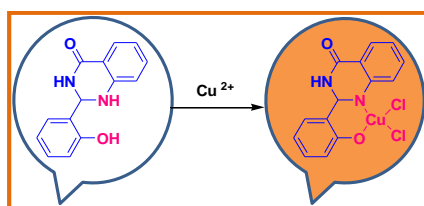
ترکیب فعال زیستی کینازولینون می‌توان به حساسیت بالا، حد تشخیص پایین در سطح میکرومولار، تشخیص چشمی، سنتز آسان و هزینه پایین آن اشاره کرد.

1- Limit of Detection

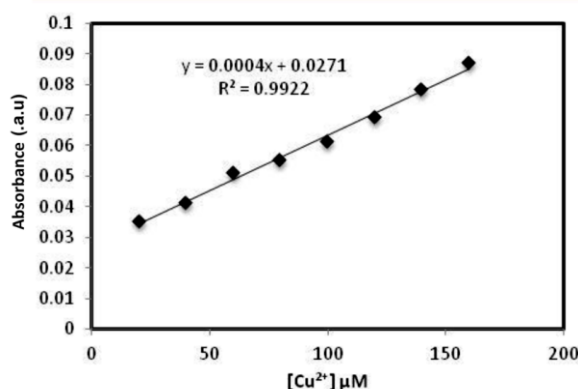
$$LOD = 3\sigma/m \quad (1)$$

در این رابطه σ معادل انحراف استاندارد و m حساسیت کالیبراسیون که برابر با شیب منحنی کالیبراسیون می‌باشد.

در جدول ۲ حد تشخیص حس گر سنتز شده با سایر حس گرهای مولکولی مقایسه شده است. از امتیازات حس گر سنتز شده برپایه



شمای ۲: سازوکار پیشنهادی حس گر C با Cu^{2+} .



شکل ۹: منحنی کالیبراسیون حس گر C در حضور مس در حلال استونیتریل - آب (۱۰،۹۰،۱۰ v/v).

جدول ۲: مقایسه حس گر سنتز شده (C) با سایر حسگرهای شیمیایی رنگ‌سنجی در تشخیص یون مس (II).

منبع	حد تشخیص (LOD)	نسبت استوکیومتری	حساسیت یونی	حلال	ساختار حس گر
[۲۷]	۲۰,۰۰۰ nM	۱:۱	Cu^{2+}	دی متیل سولفوکسید-آب (۱۰،۹۰،۱۰ v/v)	
[۲۴]	۱,۶۲۰ nM	۱:۱	Cu^{2+}	دی متیل فرم آمید	
[۲۸]	۰,۰۱۹ μM	۲:۱	Cu^{2+}	استونیتریل - بافر (۸۰،۲۰،۴ v/v/pHV)	
کار حاضر	۶۷,۵۰۰ μM	۱:۱	Cu^{2+}	استونیتریل - آب (۱۰،۹۰،۱۰ v/v)	

روش‌های طیف‌سنجی FT-IR، ^1H NMR و ^{13}C NMR تأیید شد. سپس ویژگی‌های حس گر سنتز شده در برابر کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف، ابتدا با چشم غیرمسلح سپس با طیف‌سنج UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حس گر سنتز شده نسبت به یون مس در میان انواع یون‌های بررسی شده از حساسیت و گزینش‌پذیری بالایی برخوردار است. همچنین نسبت استوکیومتری ۱:۱ با استفاده از منحنی جاب برای برهم‌کنش حس گر با یون Cu^{2+} تعیین شد. علاوه بر این حد تشخیص حسگر برای یون مس (II) در سطح میکرومولار ($67.5 \mu\text{M}$) به دست آمد.

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به مطالعه انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که در میان انواع مختلفی از حس‌گرها، حس‌گرهای شیمیایی رنگ‌سنجی دارای آینده بسیار روشن و امیدوارکننده‌ای هستند. از آنجا که کاتیون‌ها و یا آنیون‌های مختلف قسمت عمده‌ای از محیط زیست، آب و غذای بشر را تشکیل می‌دهد، بنابراین تشخیص و حذف انتخابی با حساسیت بالا بخش مهمی از تحقیقات شیمیایی را تشکیل می‌دهد. در این پژوهش، یک حس‌گر شیمیایی رنگ‌سنجی جدید برپایه ترکیب زیست‌فعال کینازولینون برای تشخیص و اندازه‌گیری انتخابی یون مس طراحی و سنتز شد. ساختار ترکیب سنتز شده ابتدا به وسیله

۵- مراجع

- R. Kramer, Fluorescent chemosensors for Cu^{2+} ions: fast, selective, and highly sensitive. *Angew. Chem., Int. Ed.* 37(1998), 772-773.
- N. Kaur, S. Kumar, Colorimetric metal ion sensors. *Tetrahedron.* 67(2011), 9233-9264.
- E. L. Que, D. W. Domaille, C. J. Chang, Metals in neurobiology: probing their chemistry and biology with molecular imaging. *Chem. Rev.* 108(2008), 1517-1549.
- K. J. Barnham, C. L. Masters, A. I. Bush, Neurodegenerative diseases and oxidative stress. *Nat. Rev. Drug Discov.* 3(2004), 205-214.
- E. Gaggelli, H. Kozlowski, D. Valensin, G. Valensin, Copper homeostasis and neurodegenerative disorders (Alzheimer's prion, and Parkinson's diseases and amyotrophic lateral sclerosis). *Chem. Rev.* 106(2006), 1995-2044.
- Y. H. Hung, A. I. Bush, R. A. Cherny, Copper in the brain and Alzheimer's disease. *J. Biol. Inorg. Chem.* 15(2010), 61-76.
- T. Gunnlaugsson, J. P. Leonard, N. S. Murray, Highly selective colorimetric naked-eye Cu(II) detection using an azobenzene chemosensor. *Org. Lett.* 6(2004), 1557-1560.
- R. Sheng, P. Wang, Y. Gao, Y. Wu, W. Liu, J. Ma, H. Li, S. Wu, Colorimetric Test Kit for Cu^{2+} Detection. *Org. Lett.* 10(2008), 5015-5018.
- A. Safavi, N. Maleki, H. R. Shahbaazi, Indirect determination of cyanide ion and hydrogen cyanide by adsorptive stripping voltammetry at a mercury electrode. *Anal. Chim. Acta.* 503(2004), 213-221.
- D. Shan, C. Mousty, S. Cosnier, Subnanomolar cyanide detection at polyphenol oxidase/clay biosensors. *Anal. Chem.* 76(2004), 178-183.
- T. T. Christison, J. S. Rohrer, Direct determination of free cyanide in drinking water by ion chromatography with pulsed amperometric detection. *J. Chromatogr. A* 1155(2007), 31-39.
- J. Yoon, S. K. Kim, N. J. Singh, K. S. Kim, Imidazolium receptors for the recognition of anions. *Chem. Soc. Rev.* 35(2006), 355-360.
- A. Kundu, P. S. Hariharan, K. Prabakaran, S. P. Anthony, Developing new Schiff base molecules for selective colorimetric sensing of Fe^{3+} and Cu^{2+} metal ions: Substituent dependent selectivity and colour change. *Sens. Actuators B.* 206(2015), 524-530.
- X. Cheng, R. Tang, H. Jia, J. Feng, J. Qin, Z. Li, New fluorescent and colorimetric probe for cyanide: Direct reactivity, high selectivity, and bioimaging application. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4(2012), 4387-4392.
- Y. Jiang, L. L. Sun, G. Z. Ren, X. Niu, Z. Q. Hu, A novel colorimetric and fluorescent iminocoumarin-based chemosensor for acetate ion and its application to living cell imaging. *Talanta.* 146(2016), 732-736.
- R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. *Chem. Rev.* 103(2003), 4419-4476.
- S. Goswami, D. Sen, N. K. Das, A new highly selective, ratiometric and colorimetric fluorescence sensor for Cu^{2+} with a remarkable red shift in absorption and emission spectra based on internal charge transfer. *Org. Lett.* 12(2010), 856-859.
- P. Alaei, Sh. Rouhani, K. Gharanjig, A dual colorimetric and fluorometric anion sensor based on polymerizable 1,8-naphthalimide dye. *Prog. Color Colorants Coat.* 6(2013), 87-96.
- A. Mohammadi, J. Jabbari, Simple naked-eye colorimetric chemosensors based on Schiff-base for selective sensing of cyanide and fluoride ions. *Can. J. Chem.* 94(2016), 631-636.
- A. Mohammadi, Z. Dehghan, M. Rassa, N. Chaibakhsh, Colorimetric probes based on bioactive organic dyes for selective sensing of cyanide and fluoride ions. *Sens. Actuators B* 230(2016), 388-397.
- S. Kashaw, V. Gupta, V. Kashaw, P. Mishra, J. Stables, N. Jain, Anticonvulsant and sedative-hypnotic activity of some novel 3-[5-(4-Substituted) phenyl-1,3,4-oxadiazole-2yl]-2-styrylquinazoline-4(3H)-ones. *Med. Chem. Res.* 19(2010), 250-261.
- K. Yamaguchi, T. Noda, Y. Higuchi, N. Aoki, R. Yamaguchi, M. Kubo, K. Harada, Y. Fukuyama, H. Hioki, Solid-phase synthesis of benzazoles, quinazolines, and quinazolinones using an alkoxyamine linker. *Tetrahedron Lett.* 55(2014), 5793-5797.
- G. Monika, S. Sarbjot, M. Chander, Benzimidazole: An emerging scaffold for analgesic and anti-inflammatory agents. *Eur. J. Med. Chem.* 76(2014), 494-505.
- A. Paul, A. J. L. Pombeiro, A. Sellamuthu, G. Sharma, M. L. Kuznetsov, M. F. C. Guedes da Silva, B. Koch, Intracellular detection of Cu^{2+} and S^{2-} ions through a quinazoline functionalized benzimidazole-based new fluorogenic differential chemosensor. *Dalton Trans.* 44(2015), 16953-16964.
- A. K. Mahapatra, S. K. Manna, P. Sahoo, Color response of

- tri-armed azo host colorimetric sensors and test kit for fluoride. *Talanta*. 85(2011), 2673-2680.
26. H. Khanmohammadi, K. Rezaeian, Naked-eye detection of inorganic fluoride in aqueous media using a new azo-azomethine colorimetric receptor enhanced by electron withdrawing groups. *RSC Adv.* 4(2014), 1032-1038.
27. T. Anand, G. Sivaraman, D. Chellappa, Quinazoline copper (II) ensemble as turn-on fluorescence sensor for cysteine and chemodosimeter for NO. *J. Photochem. Photobiol. A.* 281(2014), 47-52.
28. D. Udhayakumari, S. Velmathi, Azo Linked Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-Based Dual Chemosensor for Cu²⁺ and Hg²⁺ Ions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54(2015), 3541-3547.