

УДК 535.34+541.13

Белько Н. В.¹, Мальтанова А. М.², Луговский А. П.¹, Гурский А. Л.¹,
Позняк С. К.², Самцов М. П.¹

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕНСОРА НА ОСНОВЕ СПИРОЦИКЛИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДНОГО РОДАМИНА Б

¹НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь

Исследованы электрохимические превращения гидразида родамина Б при помощи комбинации спектроскопии электронного поглощения, циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Показано, что лимитирующей стадией процесса электроокисления гидразида родамина Б является диффузия молекул красителя к поверхности электрода. Установлено, что в результате электроокисления при 0,9 В (относительно насыщенного каломельного электрода) образуются продукты с полосами поглощения при 435, 559 и 702 нм. Полученные данные свидетельствуют о возможности применения гидразида родамина Б в качестве флуоресцентного сенсора электрического потенциала.

Электрохимические методы являются эффективным инструментом исследования органических флуорофоров. Циклическая вольтамперометрия является наиболее простым экспериментальным методом определения окислительно-восстановительных потенциалов органических молекул, на основании которых могут быть рассчитаны уровни энергии молекулярных орбиталей [1]. Спектроэлектрохимия позволяет одновременно исследовать как процессы электрохимических превращений, так и их продукты [2].

Спиروциклические родамины перспективны для создания флуоресцентных сенсоров, которые демонстрируют включение флуоресценции в ответ на присутствие различных химических веществ [3], электрический потенциал [4] или оптическое излучение [5]. К часто применяемым спироциклическим соединениям относят гидразид родамина Б (ГРБ) и его производные [3]. В данной работе исследуются превращения ГРБ (структурная формула данного соединения представлена на Рисунке 1) в процессе электроокисления при помощи комбинации электрохимических методов и спектроскопии электронного поглощения.

В качестве фонового электролита для электрохимических измерений использовали раствор тетрабутиламмония тетрафторбората концентрации 0,1 М в ацетонитриле. Деаэрирование исследуемых растворов производилось путем многократного (25 раз) вакуумирования электрохимической ячейки с последующим ее наполнением аргоном. В процессе измерений внутри ячейки поддерживалось избыточное давление аргона для исключения контакта растворов с кислородом. Для измерения спектров электронного поглощения растворы подавали по тефлоновым трубкам в проточную кварцевую кювету в бескислородных условиях. Исследование электрохимических превращений ГРБ в деаэрированных ацетонитрильных растворах обеспечивает контролируемые условия, а также исключает эффекты взаимодействия с кислородом и реактивными интермедиатами, которые могут образовываться в водных электролитах [7]. Далее все потенциалы даны относительно насыщенного каломельного электрода.

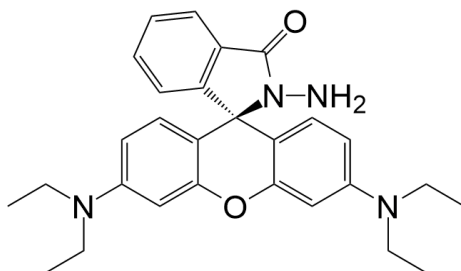


Рисунок 1 – Структурная формула ГРБ.

В анодных циклических вольтаммограммах для ГРБ, зарегистрированных при скорости развертки 100 мВ/с, проявляются две волны электроокисления с пиками при 0,83 и 0,95 В. При увеличении скорости развертки волны окисления становятся более интенсивными и смещаются в сторону более положительных потенциалов. Сопряженные волны восстановления не проявляются даже при скорости развертки 1 В/с, что свидетельствует о быстрых превращениях, образующихся при окислении интермедиатов. Поскольку амплитуды волн окисления линейно зависят от квадратного корня из скорости развертки, лимитирующей стадией окислительного процесса можно считать диффузию молекул ГРБ к электродной поверхности.

Раствор ГРБ в фоновом электролите не обладает электронным поглощением в видимой области. При приложении потенциала 0,9 В в спектре поглощения проявляются полосы при 435, 559 и 702 нм (Рисунок 2, а). Интенсивность этих постепенно растет со временем и выходит на постоянное значение спустя ~60 мин (Рисунок 2, б). После прекращения поляризации форма спектров поглощения не изменяется в течение длительного времени.

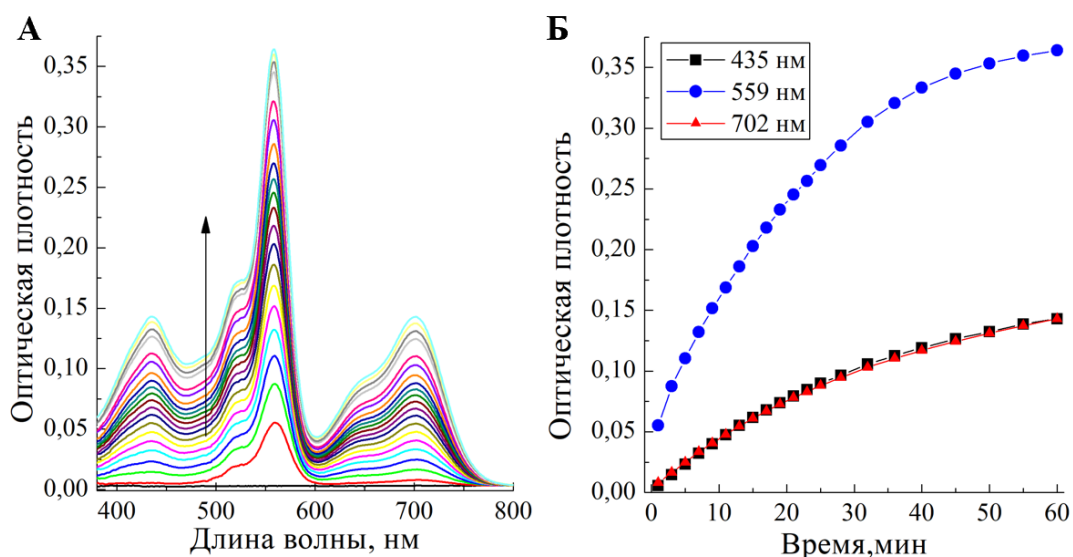


Рисунок 2 – Изменение спектра поглощения (А) и оптической плотности в основных максимумах поглощения (Б) раствора ГРБ концентрации 0,1 мМ в фоновом электролите в процессе электролиза при 0,9 В.

Таким образом, в результате электроокисления ГРБ при 0,9 В образуется ряд продуктов с поглощением в широком спектральном диапазоне, включая ближнюю ИК область. Длинноволновая полоса поглощения продуктов электроокисления ГРБ расположена в области прозрачности биологических тканей, что указывает на возможность применения красителя в качестве биосенсора электрического потенциала.

Данная работа выполнена при поддержке ГПНИ «Конвергенция – 2025» (задание 3.03.6) и проекта БРФФИ № X21М-073.

Список литературы

1. Structure and redox properties of polymethine dyes: Electrochemical and DFT/TD-DFT study / A. V. Kulinich [et al.] // *Dyes Pigm.* – 2019. – Vol. 161. – P. 24–33.
2. Kaim, W. Spectroelectrochemistry: the best of two worlds / W. Kaim, J. Fiedler // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – Vol. 38, №. 12. – P. 3373–3382.
3. A new trend in rhodamine-based chemosensors: application of spirolactam ring-opening to sensing ions / H. N. Kim [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – Vol. 37, №. 8. – P. 1465–1472.
4. Reversible bond/cation-coupled electron transfer on phenylenediamine-based rhodamine B and its application on electrochromism / X. Wang [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol. 9, №. 23. – P. 20196–20204.
5. Rhodamines N. N: a novel class of caged fluorescent dyes / V.N. Belov [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49, №. 20. – P. 3520–3523.