

Свойства колориметрического и флуоресцентного сенсора на основе гидразида родамина Б

Н. В. Белько¹⁾, А. М. Мальтанова^{1, 2)}, А. П. Луговский¹⁾, С. К. Позняк²⁾,
М. П. Самцов¹⁾

¹⁾ *Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, e-mail: samtsov@bsu.by*

²⁾ *Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Исследованы электрохимические превращения гидразида родамина Б при помощи комбинации электрохимических и оптических методов. Показано, что электроокисление гидразида родамина Б является электрохимически и химически необратимым. Электролиз при 0,9 В (относительно насыщенного каломельного электрода) приводит к образованию продуктов с полосами поглощения при 435, 559 и 702 нм. Полученные данные свидетельствуют о возможности применения гидразида родамина Б в качестве колориметрического и флуоресцентного сенсора.

Ключевые слова: родамины; электроокисление; циклическая вольтамперометрия; электролиз; спектроскопия электронного поглощения.

Studying the properties of a colorimetric and fluorescent sensor based on rhodamine B hydrazide using electrochemical methods

N. V. Belko¹⁾, N. M. Maltanova^{1, 2)}, A. P. Lugovski¹⁾, S. K. Poznyak²⁾,
M. P. Samtsov¹⁾

¹⁾ *A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: samtsov@bsu.by*

²⁾ *Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus*

The electrochemical transformations of rhodamine B hydrazide are investigated using a combination of electrochemical and optical methods. The electrooxidation of rhodamine B hydrazide is shown to be electrochemically and chemically irreversible. Electrolysis at 0.9 V (versus saturated calomel electrode) leads to the formation of products with absorption bands at 435, 559 and 702 nm. The obtained data indicate that rhodamine B hydrazide is a promising colorimetric and fluorescent sensor.

Keywords: rhodamines; electrooxidation; cyclic voltammetry; electrolysis; absorption spectroscopy.

Введение

Электрохимические методы являются высокоинформативными для исследования свойств органических красителей. С помощью циклической вольтамперометрии можно определять потенциалы окисления и восстановления органических молекул, что позволяет определить уровни энергии высшей заполненной и низшей вакантной молекулярных орбиталей соответственно. Данная информация позволяет прогнозировать поведение исследованных молекул в различных средах, в том числе при ее взаимодействии с эндогенными окислителями и восстановителями.

Применение электролиза совместно с оптической спектроскопией позволяет исследовать продукты электрохимических и химических превращений органических красителей.

Одним из наиболее перспективных классов соединений, перспективных для создания колориметрических и флуоресцентных сенсоров рН, химических веществ, электрического потенциала и оптического излучения, являются спироциклические производные родаминов [1–4]. К часто применяемым спироциклическим соединениям можно отнести гидразид родамина Б (ГРБ) и его производные [1, 4]. ГРБ может подвергаться разнообразной функционализации с целью обеспечения чувствительности к желаемому аналиту.

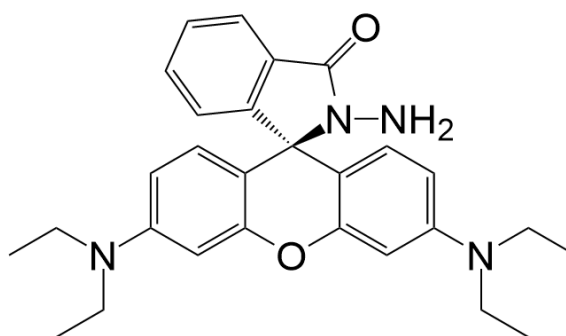


Рис. 1. Структурная формула ГРБ

В данной работе исследуются электрохимические превращения ГРБ (структурная формула данного соединения показана на рис. 1) в инертной среде (деаэрированные ацетонитрильные растворы) при помощи комбинации электрохимических методов и спектроскопии электронного поглощения.

1. Материалы и методы

Фоновым электролитом для электрохимических измерений являлся 0,1 М раствор тетра-*n*-бутиламмония тетрафторбората в ацетонитриле. Перед измерениями производилось деаэрирование исследуемых растворов путем многократного (25 раз) вакуумирования электрохимической ячейки с последующим ее наполнением аргоном. В процессе измерений ячейки находилась под избыточным давлением аргона. Концентрация красителя в растворах составляла 1 мМ для циклической вольтамперометрии и 0,2 мМ для электролиза. Циклическая вольтамперометрия и электролиз производились при помощи потенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT302N. Спектры поглощения растворов в процессе электролиза периодически регистрировали при помощи спектрофотометра SOLAR PV1251. Все потенциалы в данной работе приводятся относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ).

2. Результаты и их обсуждение

В вольтамперограммах для ГРБ, зарегистрированных в области отрицательных потенциалов, отсутствуют выраженные волны. При скорости развертки

100 мВ/с в области положительных потенциалов присутствуют две близко расположенные анодные волны с пиками при 0,83 и 0,95 В (рис. 2).

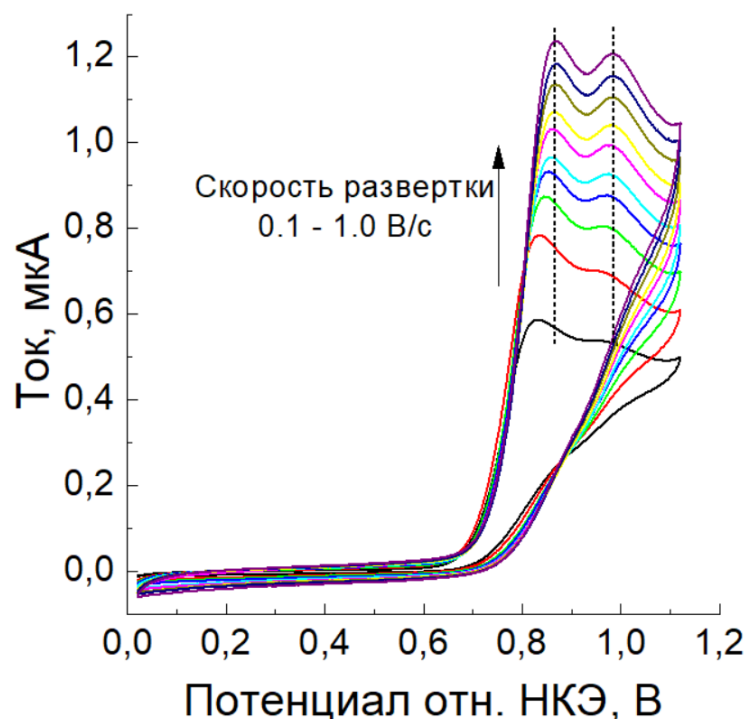


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы раствора ГРБ концентрации 1 мМ в фоновом электролите, зарегистрированные при разных значениях скорости развертки (скорость развертки варьировалась от 0,1 до 1,0 В/с с шагом 0,1 В/с)

При увеличении скорости развертки анодные волны становятся более интенсивными и смещаются в сторону более положительных потенциалов. Сопряженные катодные волны отсутствуют в вольтамперограммах даже при скорости развертки 1 В/с. Отсутствие катодных волн и зависимость положения пиков анодных волн от скорости развертки свидетельствует о необратимом характере электроокисления ГРБ. Амплитуды обеих анодных волн линейно зависят от квадратного корня из скорости развертки, следовательно, лимитирующей стадией процесса электроокисления является диффузия молекул ГРБ к электродной поверхности, а адсорбция не играет значительной роли в данном процессе.

Необратимость процесса электроокисления ГРБ объясняется высокой реактивностью гидразидной группы (при ее окислении могут образовываться реактивные интермедиаты, такие как азо-соединение, катионы диазония и ацилия).

До проведения электролиза ГРБ в растворе не обладает электронным поглощением в видимой области. При приложении потенциала 0,9 В наблюдается возникновение полос поглощения при 435, 559 и 702 нм (рис. 3), интенсивность которых постепенно растет с течением времени и выходит на постоянное значение спустя ~60 мин. После прекращения поляризации форма спектров поглощения не изменяется в течение длительного времени (~10 дней), полосы поглощения продуктов электроокисления ГРБ распложены во всей видимой области и в ближнем ИК диапазоне.

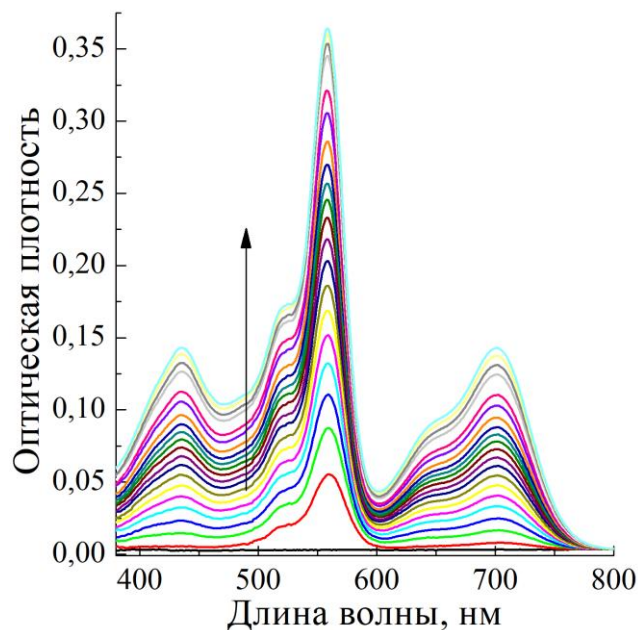


Рис. 3. Изменение спектра поглощения раствора ГРБ концентрации 0,2 мМ в фоновом электролите в процессе электролиза при 0,9 В

Заключение

Исследованы электрохимические превращения ГРБ при помощи циклической вольтамперометрии, электролиза и спектроскопии электронного поглощения. Показано, что электроокисление ГРБ является необратимым процессом, лимитирующей стадией которого является диффузия молекул красителя к поверхности электрода. В результате электроокисления ГРБ при 0,9 В образуется ряд продуктов с поглощением в широком спектральном диапазоне. Длинноволновая полоса поглощения продуктов электроокисления ГРБ соответствует области прозрачности биологических тканей в ближнем ИК диапазоне, что указывает на возможность применения исследованного красителя в качестве биосенсора электрического потенциала.

Благодарности

Данная работа выполнена при поддержке ГПНИ «Конвергенция – 2025» (задание 3.03.6) и ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (задание 2.1.04.02).

Библиографические ссылки

1. 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.
2. Rhodamines NN: a novel class of caged fluorescent dyes / V. N. Belov [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49, №. 20. P. 3520–3523.
3. pH-Sensitive fluorescent sensor for Fe (III) and Cu (II) ions based on rhodamine B acylhydrazone: Sensing mechanism and bioimaging in living cells / N. Belko [et al.] // *Microchem. J.* 2023. Vol. 191. P. 108744.
4. Recent developments in rhodamine-based chemosensors: A review of the years 2018–2022 / Y. Wang [et al.] // *Chemosensors.* 2022. Vol. 10, №. 10. P. 399.