



ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИХ ТА ПРОТОЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ 8-ГІДРОКСИХІНОЛІН-АЗО-ФЕНІЛБОРОНАТУ

М.В.Фершал, Т.О.Чонтош.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, Ужгород, вул. Підгірна 46; e-mail: maksym.ferschal@uzhnu.edu.ua

Дослідження нових аналітичних реагентів із прогнозованими хімічними властивостями є одним з основних та перспективних напрямів аналітичної хімії. Молекулярні сенсори - молекулярні або супрамолекулярні системи, які завдяки високій чутливості, універсальності, легкості виконання аналізу та можливості одночасного використання ряду спектральних параметрів для зчитування сигналу, знаходять все більше використання в біології, медичній діагностиці, а також при оцінці стану навколишнього середовища. Пошук нових сполук та підходів до генерування аналітичного сигналу залишається актуальним завданням, яке можна вирішити використанням молекул структура яких містить декілька функціональних груп різної природи

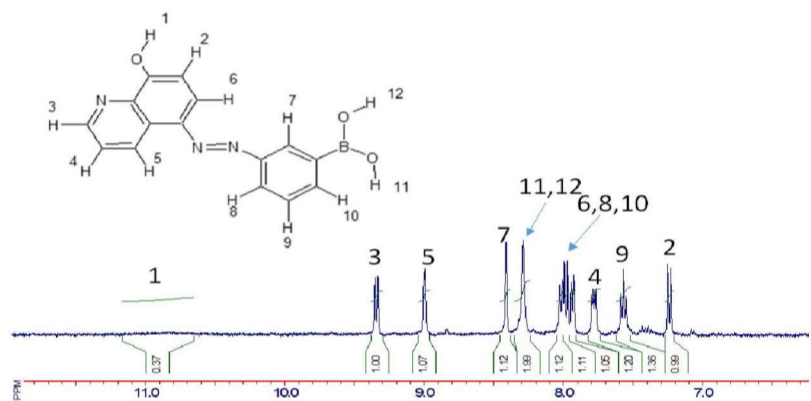


Рис. 1. ¹H-ЯМР спектр 8-гідроксіхінолін-азо-фенілборонату (8ОХФБ)

З допомогою реакції діазосполучення нами синтезовано 8-гідроксіхінолін-азо-фенілборонат (8ОХФБ) з використанням 8-оксихіноліну та 3-амінофенілборної кислоти. Структуру отриманої молекули підтверджено методами ¹H-ЯМР спектроскопії (див. рис. 1) та хроматомас-спектрометрії.

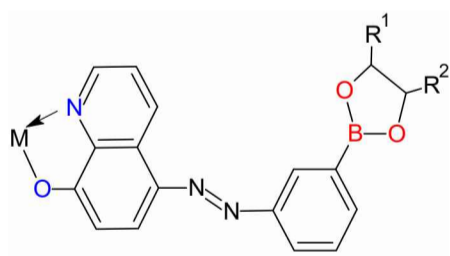


Рис. 2. 8ОХФБ – молекула з двома аналітичними групуваннями.

Молекула 8ОХФБ містить реакційні групи 8-гідроксіхіноліну котрі схильні до утворення координаційних зв'язків із іонами металів та фрагмент фенілборонової кислоти - перспективного аналітичного угруповання для визначення глюкози, фруктози та інших органічних аналітів здатних утворювати боронатні естери.

Форма існування молекул реагента у розчинах є обмежуючим фактором його використання у аналізі, тому нами досліджено протолітичні властивості 8ОХФБ у присутності цитратних, аміачних, фосфатних та гліцинових буферних сумішей спектrophотометричним методом (див. рис. 3а). Не залежно від природи використаного буфера отримані значення рК гідроксилювання по заміснику боронової кислоти відрізняються не значно, що може свідчити про відсутність комплексоутворення із компонентами буфера (цитрат, гліцин). Тому дані буферні системи можна використувувати при розробці методик з 8ОХФБ. Як видно з рис. 3а спектри світлопоглинання 8ОХФБ при різному рН не мають чітко вираженої ізобестичної точки, що пов'язано із утворенням твердої фази у межах рН 4-6 і як наслідок сильним впливом розсіювання світла.

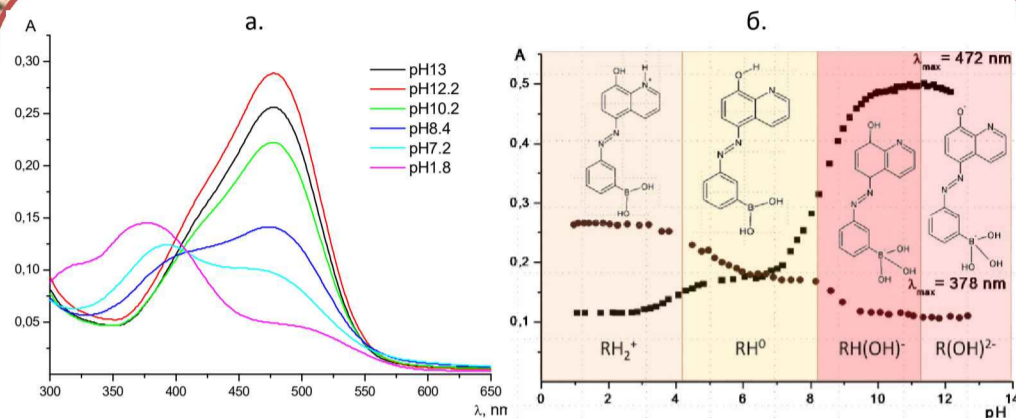


Рис. 3. Спектри 8ОХФБ на фосфатних буферних розчинах (а.) ($C_{8OHFB} = 10^{-5}$ М, $l = 1$ см.) та залежність оптичної густини розчинів від рН при різних λ_{max} У кольорових секторах представлено ймовірні домінуючі форми 8ОХФБ (б.).

На основі отриманих залежностей оптичної густини від рН розчину при λ_{max} світлопоглинання (див. рис. 3б) запропоновано механізм протолітичних перетворень 8ОХФБ за участю чотирьох форм: протонованої RH_2^+ ($\lambda_{max} = 375,0$ нм, $\epsilon = 14500$), нейтральної малорозчинної RH^0 , гідрокисльованої по боронової групі $RH(OH)^-$ ($\lambda_{max} = 478,0$ нм, $\epsilon = 26000$), та депротонованої по фенольному гідроксилу $R(OH)^2-$. Розрахунок значення $pK_{a1} = 4,1$ (див.рис. 4) відповідає депротонуванню оксимного нітрогену, що узгоджується з літературними даними для азо-похідних 8-оксихіноліну. Протолітичний процес у області рН 7-10 відповідає гідроксилюванню атома бору із утворенням боронату із $pK_{a2} = 8,35$ (для ФБК $pK_a = 8,7$).

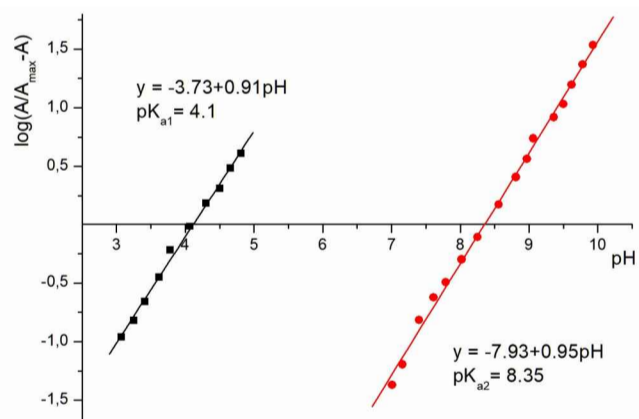


Рис. 4. Визначення констант протонування та гідроксилювання 8ОХФБ.

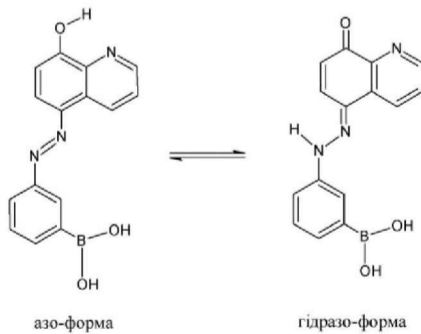


Рис. 5. Таутомери 8ОХФБ.

Таблиця 1. Сольватохромні властивості 8ОХФБ.

Розчинник	λ_{max}	ϵ
Етанол	384	20000
Бутанол	384	18000
Метанол	382	19000
ДМФА	391	19000
ДМСО	511	8000

Синтезований реагент володіє сольватохромними властивостями в ряді органічних розчинників, що може бути пояснено таутомерними переходами азо- та гідрозо-форм 8ОХФБ (див. рис. 5 та таблицю 1).

Таким чином протолітичні властивості 8ОХФБ, а також його сольватохромні характеристики вказують на перспективність подальших досліджень даного барвника та його комплексів із металами як аналітичного реагента (молекулярного сенсора) для визначення органічних сполук здатних до утворення ефірів за боронової замісником.