

XII-23

РАСПОЗНАВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНА С ПОМОЩЬЮ СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНА**С. И. Гайнанова, И. А. Абрамов, Л. Р. Загитова***Бакирский государственный университет, 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32*

E-mail: svetlanaga07@gmail.com

Хиральное распознавание и определение энантиомеров лекарственных препаратов является актуальной задачей аналитической химии, особенно в фармацевтической и медицинской промышленности. Для экспрессной и относительно недорогой идентификации оптических изомеров всё чаще используются вольтамперометрические сенсоры [1].

В данной работе представлен новый сенсор на основе хитозана, функционализированного N-тозилпролином (Хтз/Т-Про) и восстановленного оксида графена (ОГ) для вольтамперометрического распознавания энантиомеров Напроксена (Нап). Каждый компонент модифицирующего покрытия вносит свой вклад в энантиоселективность по отношению к энантиомерам Нап. Для оценки способности к хиральному распознаванию энантиомеров Нап проводилась регистрация аналитического сигнала в дифференциально-импульсном режиме в диапазоне потенциалов от + 0.3 В до +1,6 В. Пики анодного окисления R- и S-Нап на голом стеклоуглеродном электроде (СУЭ) практически не отличаются друг от друга. Экспериментальным путем было установлено, что необходимое повышение эффективности распознавания происходило за счет послойного нанесения на поверхность СУЭ электрохимически восстановленного ОГ и функционализированного N-тозилпролином хитозана в качестве хирального селектора. В этом случае коэффициент энантиоселективности (I_R/I_S) составил 1,6, а разность потенциалов ($E_R - E_S$) – 40 мВ, что указывает на разные межмолекулярные взаимодействия селектора с оптическими изомерами аналита. Это явление может объясняться стерическим эффектом, возникающим между Хтз/Т-Про и энантиомерами Нап. Напроксен способен протонировать свободные аминогруппы функционализированного хитозана, что приводит к электростатическому взаимодействию. Более того, высокоароматическое метоксиафтильное кольцо Нап может прочно связываться с толуольным фрагментом тозилной группы посредством π - π стекинг-взаимодействий. В результате квантово-химических расчетов было выяснено, что энергия связи хирального селектора выше с R-Нап, чем с S-Нап, на 9,5 ккал/моль.

Сенсор позволяет проводить количественный анализ энантиомеров Нап в линейном диапазоне концентраций 20–500 μ М с пределом обнаружения 0,4 и 0,9 μ М для R- и S- Нап, соответственно. При анализе смеси получены линейные зависимости содержания R-Нап от потенциала ($R^2 = 0.992$) и тока пика окисления ($R^2 = 0.996$). Предложенный сенсор правильно определил концентрации энантиомеров Нап в моче и плазме крови человека с *RSD* менее 4,7%. Следует отметить, что в ранее опубликованных исследованиях хиральное распознавание осуществлялось за счет взаимодействия энантиомеров Нап с различными окислительно-восстановительными зондами, что увеличивает сложность и время анализа из-за необходимости инкубирования сенсора в растворе аналита. Преимуществом предложенного сенсора является прямое окисление энантиомеров Нап на границе электрод/раствор, что облегчает анализ и приводит к более экспрессному распознаванию.

Библиографический список

1. Voltammetric chiral recognition of naproxen enantiomers by N-tosylproline functionalized chitosan and reduced graphene oxide based sensor / L.R. Zagitova, Yu A. Yarkaeva, V.V. Zagitov [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry.-2022.- Vol. 922.- Article ID 116744.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00169, <https://rscf.ru/project/21-13-00169/>