

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук**

На правах рукописи

Ощепкова Маргарита Владимировна

**НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ
ПЛЕНОЧНЫЕ И ГЕЛЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Специальность: 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
профессор
Владимир Иосифович Лозинский

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1. Производные 1,8-нафталимида и его сополимеры	7
1.1.1. Полимерные нафталимидсодержащие сенсоры на различные ионы.....	11
1.1.2. Флуоресцентные маркеры на примере полимерных ингибиторов солеотложения.....	36
1.2. Оптические сенсоры на основе поливинилхлорида и органических сенсорных молекул	42
ГЛАВА 2. Обсуждение результатов	59
2.1. Флуоресцентные криогели на основе сополимеров N,N-диметилакриламида и аллилпроизводных 1,8-нафталимида	59
2.2. Сополимеризация N,N-диметилакриламида с аллильными производными 1,8-нафталимида в среде формамида	68
2.3. Оптические хемосенсорные полимерные материалы на основе поливинилхлорида и краунсодержащего стирилфенантролина	87
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	99
3.1. Материалы	99
3.2. Методы получения полимеров	99
3.3. Методы исследования	101
ВЫВОДЫ	103
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	106

ВВЕДЕНИЕ

В начале 21-го столетия проблема мониторинга химических соединений с помощью малогабаритных устройств индивидуального контроля стала формироваться как одна из актуальных задач в настоящее время. Наряду с проблемой контроля окружающей среды и технологических производств, возникла проблема использования таких детекторов для диагностики заболеваний человека, оценки состояния природных объектов и технических сооружений, задач персональной и коллективной безопасности и т.д. Все эти проблемы требовали разработки высокоселективных и высокочувствительных сенсоров, работающих в реальном времени и позволяющих производить сети детекторов с удаленным контролем сигналов и датчиков [1; 2]. Непрерывный прогресс в создании новых миниатюрных источников света и фотодетекторов на базе нанотехнологий делают такие методики все более перспективными с практической точки зрения. Однако, в настоящее время флуоресцентные хемосенсоры не выпускаются в промышленном масштабе, хотя разработки соответствующих систем ведутся довольно широко. Одним из основных преимуществ разрабатываемых оптических сенсорных материалов является возможность изготовления на их основе портативных сенсорных устройств, работающих в реальном масштабе времени. Из современных достаточно миниатюрных источников света и фотодетекторов можно сконструировать компактные устройства, имеющие встроенные средства обработки выходных сигналов. В настоящее время существует два основных подхода в получении оптических сенсорных полимерных материалов: 1) ковалентное введение сенсорной молекулы на стадии синтеза полимера; 2) получение композиционного материала с использованием готового полимера, как правило, поливинилхлорид (ПВХ), поливиниловый спирт (ПВС) [3-7]. Ранее в Лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ЛФСМС ИНЭОС РАН) были разработаны функционирующие в водных и органических средах эффективные молекулярные оптические сенсоры на катионы металлов. Такие молекулы содержат в своем составе две связанные функциональные группы: краун-эфирную группу, отвечающую за селективное связывание с катионом металла, и хромофорную или флуорофорную группировку, обеспечивающую изменение оптического сигнала при взаимодействии ионофорной группы с аналитом [8; 9]. В то же время в Лаборатории криохимии (био)полимеров ИНЭОС РАН ведутся активные работы по созданию современных полимерных материалов, которые могут обеспечить интенсивный и быстрый оптический отклик, а также имеют высокую проницаемость для раствора аналита [10; 11]. Исходя из опыта научных работ двух лабораторий, была предложена и разработана

методология получения новых оптических хемосенсорных материалов, в первую очередь разработка велась в области флуоресцентных материалов.

Как известно, методики аналитической химии, основанные на флуоресцентном анализе, являются одними из самых простых (требуется источник света и фотодетектор, функцию которого может в некоторых случаях выполнять глаз), и в то же время очень чувствительных (в настоящее время возможна регистрация флуоресценции даже одной молекулы). В Лаборатории ФСМС ИНЭОС РАН была синтезирована серия производных 1,8-нафталимида, содержащих аллильную группу, которая может участвовать в реакции радикальной сополимеризации. Данный класс соединений относится к высоко эффективным флуорофорам, оптические свойства которых могут меняться под действием внешних факторов (полярность растворителя, рН среды, комплексообразование и т.д.).

Ранее в Лаборатории криохимии (био)полимеров (ЛКБ) ИНЭОС РАН была показана возможность получения полимерных гелей, способные сорбировать и удерживать большое количество жидкости. Невысокая стоимость гелевых материалов, их доступность, возможность простыми приемами варьировать свойства – все это делает их перспективными объектами для создания химических датчиков. Также интересным и перспективным направлением является использование полимерных криогелей, которые обладают особыми осмотическими свойствами, химической и механической устойчивостью. Уникальная макропористая структура криогелей, получаемых полимеризацией соответствующих мономеров в среде умеренно замороженного растворителя, формируется при протекании химических процессов в объеме так называемой «незамерзшей жидкой микрофазы». Несмотря на имеющиеся работы по синтезу и спектральным свойствам люминофор-содержащих полимеров, люминесцирующие криогели были синтезированы лишь на основе неорганических соединений [6].

Для получения полимерных сенсорных материалов применяется еще один подход, позволяющий нековалентно ввести сенсорную молекулу в состав готовой полимерной матрицы. Данный подход существенно расширяет спектр используемых органических лигандов, исчезает необходимость в проведении реакции полимеризации, выделении сенсорного полимера и его очистке от мономеров. Для получения плёнок, в состав которых входит органический краситель, необходимо подбирать количество, природу пластификатора, ионообменника, а также последовательность их введения для получения оптически прозрачного композиционного материала, что также является объектом настоящей диссертационной работы.

Наконец, необходимо было получить информацию о прикладном потенциале разрабатываемых оптических полимерных материалов. Ответы на эти вопросы определяли актуальность исследований, представляющих предмет настоящей диссертационной работы.

Таким образом, **целью диссертационной работы** являлось: 1) разработка оптимальных условий синтеза новых гелевых материалов на основе сополимеров N,N-диметилакриламида (ДМА) и производных 1,8-нафталимида, изучение влияния условий образования сшитых сеток на их осмотические и оптические свойства; 2) разработка условий формирования хемосенсорного композитного материала на основе ПВХ и краун-содержащего органического красителя; 3) оценка применимости полученных материалов в качестве оптических сенсоров на катионы металлов в органических и водных средах.

Научная новизна результатов. Синтезированы новые флуоресцирующие сополимерные криогели на основе ДМА и аллил-производных 1,8-нафталимида. Установлено, что полимеризация при минус 20°C позволяет получать криогели с максимальным выходом гель-фракции и минимальной степенью набухания сополимерного криогеля. Показано, что флуоресценция сополимерных криогелей зависит как от исходной концентрации ДМА, так и от концентрации аллил-производных 1,8-нафталимида.

Изучено влияние природы растворителя на осмотические и оптические свойства сополимерных гелей на основе ДМА и аллил-производных 1,8-нафталимида. Впервые продемонстрирована возможность получения краун-флуоресцентного полимерного геля. Оптические исследования влияния природы и концентрации солей металлов в среде ацетонитрила показали, что такой гель проявляет селективное комплексообразование с катионами кальция и бария.

Проведен подбор компонентов, методов нанесения на подложку, условий подготовки и регенерации при создании хемосенсорного композиционного материала для определения катионов металлов в водных средах на основе ПВХ и краун-содержащего стирилового красителя.

Исследования подобного рода ранее не проводились, что подтверждается отсутствием в доступной научной литературе соответствующей информации, относящейся к данному направлению химии высокомолекулярных соединений.

Практическая значимость. Совместно с сотрудниками Лаборатории ФСМС ИНЭОС РАН продемонстрированы возможности применения полученных гелевых материалов в качестве флуоресцентных сенсоров на щелочно-земельные металлы в среде ацетонитрила, а также создан хемосенсорный композиционный материал для определения катионов меди (II) в водных средах на основе ПВХ и краун-содержащего стирилового красителя.

Личный вклад автора состоит в обсуждении целей и задач исследований, проведении экспериментов по синтезу и изучению оптических свойств полученных полимерных материалов, обобщении, анализе и трактовке экспериментальных данных, формулировке

положений и выводов работы, а также в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня.

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 15 печатных работах, включающих 4 статьи в научных журналах, из них 2 в журналах, включенных в перечень ВАК, 2 патента и 9 тезисов докладов.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: Международный Конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ» (2013 и 2015); Молодежная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (2013, 2014 и 2017); Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры» (2014 и 2017); Молодежная конференция ИОХ РАН, (2014 и 2017), IX Молодежная конференция «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2018».

Автор выражает особую благодарность д.х.н. Ю.В. Федорову, д.х.н. О.А. Федоровой, к.х.н. Н.Э. Шепель, к.х.н. А.С. Ощепкову (Лаборатория ФСМС ИНЭОС РАН), д.х.н. И.В. Благодатских (Лаборатория ФХП ИНЭОС РАН), к.х.н. О.Ю. Колосовой, к.х.н. О.Е. Степновой (ЛКБ ИНЭОС РАН) за участие в обсуждении и организации экспериментальной работы на разных ее этапах.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 123 страницах машинописного текста и включает в себя введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературы из 208 ссылок. Работа содержит 27 таблиц и 71 рисунок.

Работа выполнена в ИНЭОС РАН в лаборатории криохимии (био)полимеров в соответствии с планами научно-исследовательских работ.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Одними из наиболее интересных и перспективных из химических сенсоров являются оптические сенсоры. Оптические хемосенсоры – это системы, состоящие из двух принципиально важных частей: рецептора, который способен селективно связываться с субстратом, и сигнального фрагмента, который меняет свои спектральные характеристики при комплексообразовании [12; 13]. Высокий интерес к этому типу сенсоров обусловлен, прежде всего, высокой чувствительностью и скоростью отклика, возможностью бесконтактного обнаружения.

Принцип работы оптических химических сенсоров включает в себя ключевые процессы химического распознавания требуемых аналитов и последующее формирование, регистрацию, обработку аналитических сигналов. Создание и применение различных оптических хемосенсоров для селективного обнаружения ионов металлов привлекают значительный интерес исследователей вследствие важной роли селективных чувствительных материалов в медицине, живых системах и окружающей среде [14; 15].

Химические сенсоры на основе оптического, абсорбционного или флуоресцентного отклика имеют некоторые преимущества, такие как простота использования, низкая стоимость, хорошая селективность и чувствительность, отсутствие необходимости в отдельных эталонных устройствах [16; 17]. По этой причине широкое применение получили оптические химические датчики (оптоды) для определения нескольких ионов металлов. Применение оптических химических датчиков в качестве метода для обнаружения ионов основано на селективном комплексообразовании ионофора и конкретного иона, поэтому в конструкции оптических химических датчиков ионофор является неотъемлемой частью оптода.

Среди оптических сенсоров разработка флуоресцентных зондов является особенно актуальной, поскольку флуоресцентные хемосенсоры имеют ряд преимуществ, таких как высокая селективность, чувствительность и возможность мониторинга в реальном времени [18-21].

Весьма перспективной платформой для создания молекулярных оптических сенсоров на катионы металлов является хромофорная система на основе 1,8-нафталимида [22]. Совмещение фотоактивной составляющей с краун-эфирной группой, способной специфически связывать катионы металлов, делает этот класс соединений привлекательными для создания флуоресцентных молекулярных сенсоров [23].

1.1. Производные 1,8-нафталимида и его сополимеры

Нафталимиды представляют собой универсальные флуорофоры с уникальными фотофизическими свойствами, которые находят широкое применение в различных областях в современном мире [24]. Ароматическое ядро и N-имидный фрагмент могут быть сравнительно

легко модифицированы различными структурными элементами и функциональными группами. Поскольку ароматическое ядро нафталимида имеет электроноакцепторную природу, то введение донорных фрагментов, таких как амино- или гидроксигрупп, приводит к длинноволновому «красному» сдвигу (электронные спектры поглощения и флуоресценции) внутримолекулярного переноса заряда с выраженным сольватохромным эффектом. Энергии поглощения и флуоресценции этого соединения расположены в видимой области спектра и могут быть переведены в ближнюю инфракрасную (ИК) область, что может быть использовано в создании платформы для проведения анализа микросреды живых систем, в разработке новых терапевтических средств, а также в красильной промышленности для получения ярких, насыщенных красителей [25]. Нафталимид и его производные обладают значительным потенциалом для использования в таких областях как оптоэлектронные материалы, флуоресцентные сенсоры, лазерные красители, биомаркеры и т.д. ввиду их уникальных свойств: термической и химической устойчивости в сочетании с высокими квантовыми выходами [24; 26]. Также известна и противоопухалевая активность некоторых нафталимидов, продемонстрированная на клетках мышей и человека [27]. Модификация ароматического кольца тиазольными и политиазольными группами привела к созданию ряда фото-нуклеаз и противораковых антибиотиков [28]. Сообщается также, что сульфированные производные нафталимида обладают противовирусной активностью с селективной (*in vitro*) активностью по отношению к вирусу иммунодефицита человека (ВИЧ-1) [29; 30]. Производные нафталимида также являются мощными фото-реагентами (фото-реакторами) и могут быть фотоактивированы для уничтожения клеток опухоли [31]. Это открывает широкие возможности для применения фототерапии в онкологии. Ядро нафталимида можно также модифицировать противораковыми агентами и ДНК-связывающими центрами.

При разработке универсальных флуоресцентных материалов на первый план часто выходит фотофизический феномен, называемый ACQ (*aggregation caused quenching* – тушение вследствие агрегации), который ограничивает их потенциальное применение [32]. В твердом состоянии или в плохом растворителе (неправильно подобранном) флуоресцентные свойства классических флуорофоров нарушаются вследствие образования агрегатов. Большинство обычных (традиционных) органических флуорофоров обладают плоской структурой, в следствии чего имеют сильное сродство друг к другу и формируют плотную упаковку посредством межмолекулярных π - π взаимодействий. Данная упаковка приводит к безызлучательной дезактивации и тушению флуоресценции. Это, в основном, связано с агрегацией H-типа флуорофоров, и поэтому явление называется ACQ. Однако, в растворенном состоянии они остаются в молекулярно-дисперсном состоянии и проявляют высокую флуоресцентную эмиссию из-за отсутствия агрегации. Кроме того, необходимо учитывать, что

сенсорные материалы (хемо- и биосенсоры) должны работать в физиологических средах. Хотя полярные функциональные группы, такие как карбоксильные и сульфокислотные группы, могут быть интегрированы с гидрофобными ароматическими ядрами, полученные флуорофоры все еще проявляют некоторую агрегацию в воде из-за высокой гидрофобности ароматических ядер и алкильных цепей, которыми они обычно связаны. Эффект ACQ оказывает большое негативное влияние на устройства органических светодиодов (OLED), где активные материалы обычно применяются в виде тонких пленок, в которых ACQ является отрицательным оптическим эффектом, предотвращающим их широкое применение в качестве светоизлучающих материалов [28].

Таким образом, перед исследователями стоит задача осуществления структурной модификации сенсора с тем, чтобы контролировать (или предотвращать) образование молекулами H-агрегатов посредством их π - π взаимодействий в «плохом» растворителе или в твердом состоянии. Одним из таких методов является включение производных нафталимида в состав полимерных молекул.

Сравнительно легко протекает реакция аминирования исходного 1,8-нафталинового ангидрида, при этом в большинстве случаев вводят неполярные алкильные группы, которые повышают растворимость в органических растворителях. При этом другие реакционные центры остаются незадействованными и могут быть использованы для введения функциональных заместителей (Рисунок 1). В частности, 4 положение в большинстве случаев более предпочтительно вследствие более простого синтеза.

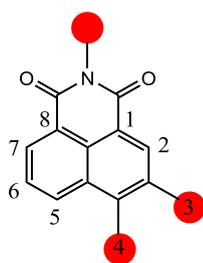


Рисунок 1 – 1,8-Нафталимид. Красным цветом отмечены наиболее реакционноспособные центры

В работе [33] на основе нафталимида **M-1** с тетрафенилэтиновыми заместителями в 4 и 6 положениях был осуществлен синтез сополимеров **П-1А** и **П-1Б** (Рисунок 2). И в мономере, и в сополимере осуществляется процесс внутримолекулярного переноса заряда (ICT). Как у мономера, так и у сополимера, сильно изменяются оптические характеристики в зависимости от растворителя. Тест-полоски с образцами были использованы для определения распространенных органических растворителей.

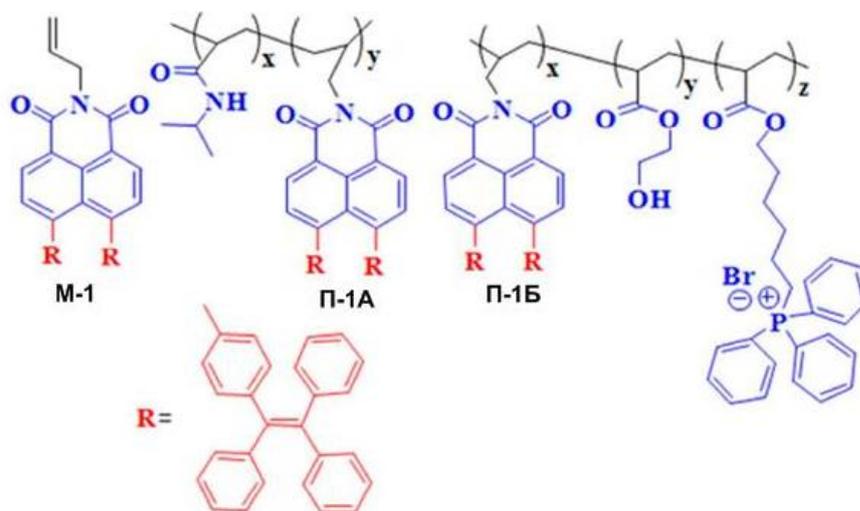
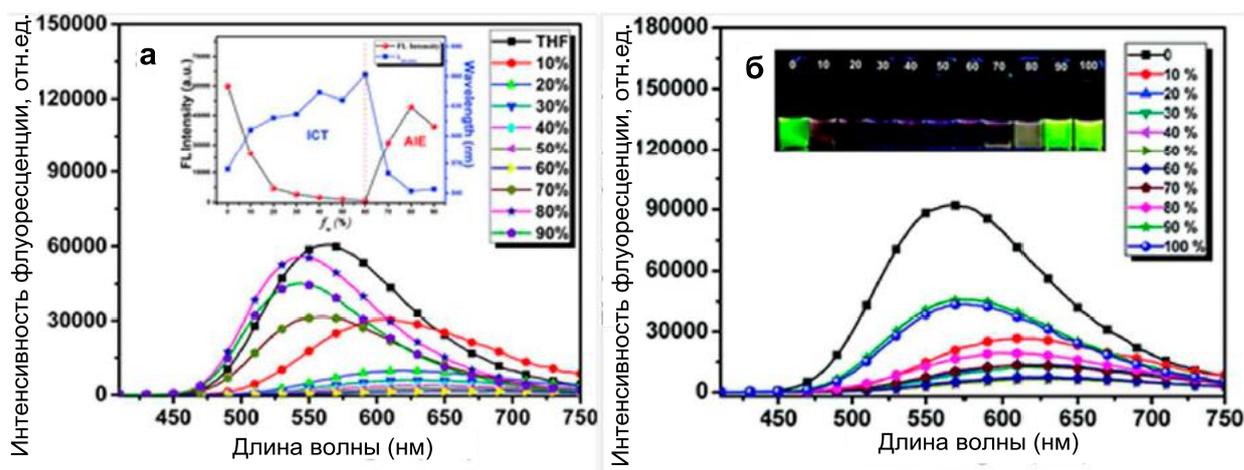


Рисунок 2 – Структуры соединений **М-1**, **П-1А** и **П-1Б**

Как показано на рисунке 3, оптические свойства мономера и полученного сенсорного полимера зависят от полярности среды, в которой они находятся. Спектры флуоресценции **М-1** меняются в зависимости от содержания тетрагидрофурана (ТГФ) в системе ТГФ-вода (Рисунок 3а). Аналогичная ситуация наблюдалась для сополимера **П-1А** (Рисунок 3б), кроме этого данный сополимер обладает термозависимыми свойствами и изменяет интенсивность флуоресценции в зависимости от температуры. Интенсивность флуоресценции неуклонно возрастала от 20 до 34°C, тогда как при повышении температуры от 34°C до 90°C флуоресценция снижалась непрерывно, что связано с повышением подвижности молекулы.



а – спектр флуоресценции **М-1**;
б – спектр флуоресценции соединения **П-1А**

Рисунок 3 – Флуоресценция **М-1** и сополимера **П-1А** в смеси ТГФ-Н₂О при разном их соотношении [33]

Также был синтезирован водорастворимый сополимер **П-1Б** посредством введения в сополимер гидрофильных звеньев. Полученный сополимер обладал хорошей растворимостью в воде, имел высокий квантовый выход и был использован в качестве маркера митохондрий для визуализации их перемещения внутри клетки. Таким образом, описанные соединения являются хорошими кандидатами для использования в качестве маркеров митохондрий, тепловых датчиков, и для детекции растворителей.

1.1.1. Полимерные нафталимидсодержащие сенсоры на различные ионы

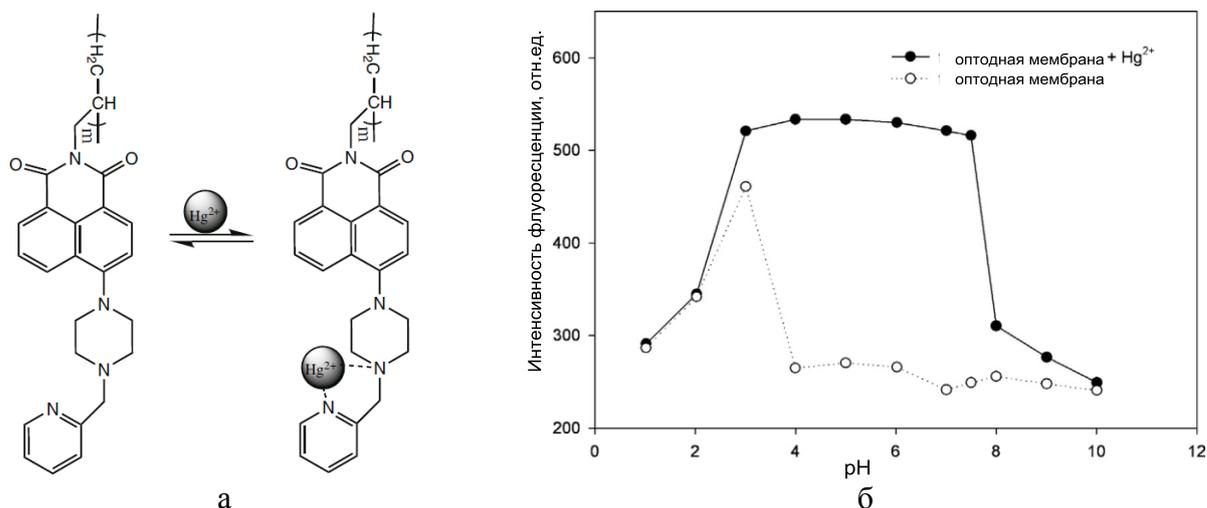
В наши дни актуальным направлением является разработка и совершенствование методов распознавания металлов в экосистемах и биологических средах. Методы, основанные на флуоресцентной спектроскопии, открывают возможности для селективного определения металла и количественной оценки его содержания в различных средах. Металлы как естественные компоненты земной коры обычно присутствуют в следовых концентрациях в большинстве образцов, взятых из различных систем окружающей среды. Часто они являются важными, а иногда и незаменимыми элементами для организма человека, играя важную роль во многих биологических процессах. Однако, нарушение метаболизма приводит как к избыточному, так и недостаточному содержанию ионов металлов, что может спровоцировать нарушение работы жизненно важных органов и привести к серьезным заболеваниям [34]. Поэтому крайне важно проводить своевременный количественный анализ биологических сред.

Нафталимид и его производные часто используются для получения оптических сенсоров, поскольку фотостабильны, поглощают в видимой области спектра и излучают в «зеленой» области, при стоксовых сдвигах порядка 100 нм. В последние годы были разработаны сенсоры на основе нафталимида для обнаружения целого ряда катионов и анионов. Детектируются изменения оптического и/или флуоресцентного сигналов при связывании с аналитом, а именно: $[H^+]$ [35; 36], K^+ [37], Ag^+ [38; 39], Zn^{2+} [40; 41], Cu^{2+} [42; 43], Mg^{2+} [44], Cd^{2+} [45-47], Hg^{2+} [48-53], Pb^{2+} [54], Pd^{2+} [55], Cr^{3+} [56], Ga^{3+} [57], Al^{3+} [58], Fe^{3+} [59-61] и $[F^-]$ [62-64]. Эти исследования дают основу для создания полимерных сенсорных материалов и хемосенсоров, в составе которых находятся производные нафталимида, поэтому необходимо рассмотреть их подробнее.

Сенсоры на катион Hg^{2+} Среди ионов тяжелых металлов катион Hg^{2+} широко распространен в воздухе, воде, почве и в различных материалах [65; 66]. Он является одним из высокотоксичных ионов металлов [67; 68]. Hg^{2+} может легко проникать через кожу, респираторные и желудочно-кишечные ткани человеческого организма [69]. Hg^{2+} считается вездесущим загрязнителем, являясь одним из наиболее токсичных ионов для окружающей среды из-за его высокой активности, летучести паров и относительной растворимости в воде и

живых тканях [70]. Токсичность Hg^{2+} даже при очень низкой концентрации может привести к проблемам со здоровьем, потере зрения, серьезным когнитивным расстройствам, пренатальным повреждениям головного мозга и болезням сердца, почек, желудка и летальному исходу [71].

Был разработан селективный флуоресцентный полимер **П-2** (Рисунок 4) для обнаружения Hg^{2+} в водных растворах, который содержал в своем составе производное нафталимида, ковалентно иммобилизованное к поверхности стекла (Рисунок 4а) [72].



а – строение **П-2** и предполагаемый механизм координации иона ртути;
 б – зависимость интенсивности флуоресценции оптической мембраны **П-2** от pH в отсутствие (пунктирная линия) и в присутствии (сплошная линия) ионов Hg^{2+} (при фиксированной концентрации $2,0 \times 10^{-4} \text{M}$), $\lambda_{\text{взб.}} = 420 \text{ nm}$

Рисунок 4 – Свойства комплекса **П-2** и иона ртути(II) [72]

Для получения полимерного флуоресцентного сенсора было синтезировано нафталимидное производное **М-2** с терминальной двойной связью, которое затем сополимеризовали с 2-гидроксиэтилметакрилатом на поверхности стекла, обработанной силиканизирующим агентом. Что касается использования термо- или фотополимеризации, то фотохимически инициированная иммобилизация сенсорных флуорофоров является относительно простым и эффективным методом, не требующим сложного аппаратного оснащения эксперимента и обладает более высокой скоростью по сравнению с термической полимеризацией [73; 74]. Метод фотополимеризации применяли на поверхности оптода, используя 3-(триметоксисилил) пропилметакрилат, мономер **М-2** и 2-гидроксиэтилметакрилат в качестве соединения, образующего мембранную матрицу. Фотополимеризацию инициировали с использованием этилового эфира бензойной кислоты и бензофенона в качестве фотоинициаторов. Кроме того, был использован триэтаноламин для предотвращения ингибирования данного процесса кислородом воздуха во время процесса отверждения мембраны. Во избежание расслаивания мембраны ее выдерживали под ультрафиолетовым (УФ) облучением не менее 2 часов.

Было изучено влияние рН на интенсивность флуоресценции оптодной мембраны в присутствии/отсутствии иона Hg^{2+} (Рисунок 4б).

Выявлено, что интенсивность флуоресценции была постоянной в диапазоне рН 4,0-7,5 и данный интервал пригоден для работы с образцами. При рН выше 7,5 интенсивность флуоресценции оптической мембраны в присутствии Hg^{2+} снижалась с повышением значения рН, что может быть вызвано образованием и частичным осаждением HgO в щелочном растворе, что приводит к уменьшению фактической концентрации Hg^{2+} в образце раствора. При значениях рН ниже 3,0, интенсивность флуоресценции оптической мембраны в присутствии Hg^{2+} снижалась, что может быть вызвано протонированием мембраны, которое, вероятно, приводит к высвобождению ионов Hg^{2+} . Поэтому, с точки зрения чувствительности, скорости реакции и применения в реальных образцах в качестве оптимального экспериментального условия был выбран буферный раствор Трис-НСI рН 7,0.

Флуоресцентный отклик оптической мембраны **П-2** на различные катионы и ее селективность по отношению к ионам ртути изучались в этом буферном растворе (Рисунок 5). Черные полосы на Рисунке 5 – интенсивность флуоресценции после добавления катиона, а белые полосы – раствор Hg^{2+} в присутствии других ионов металлов.

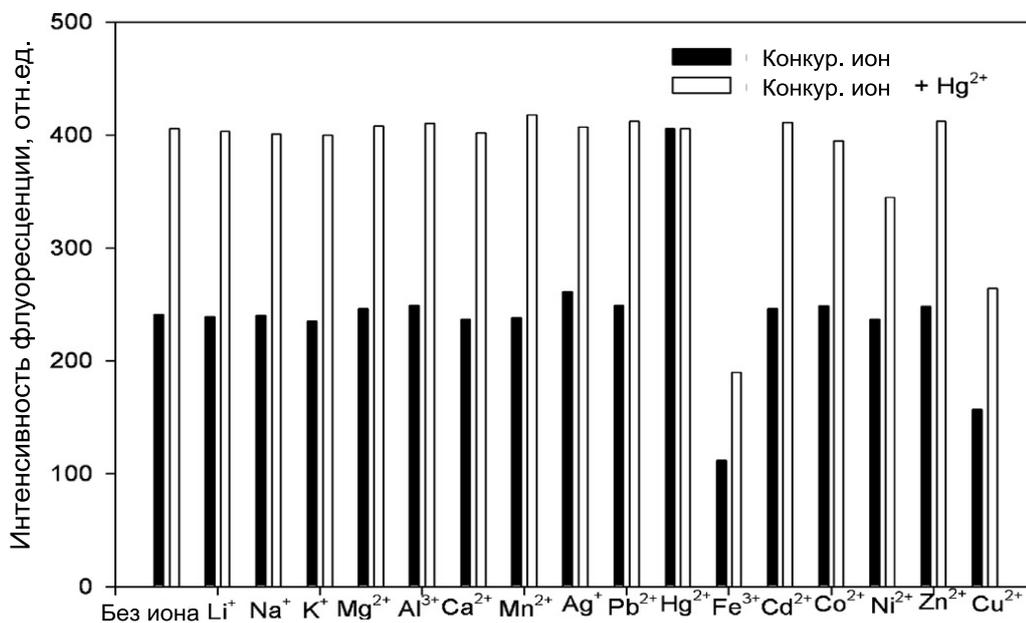


Рисунок 5 – Селективность оптической мембраны **П-2** по отношению к катионам металлов. Концентрация добавленных катионов $1,0 \times 10^{-4} \text{M}$, $\lambda_{\text{взб.}} = 420 \text{ нм}$, $0,05 \text{M}$ Трис/НСI (рН 7,01) при 25°C [72]

Как видно из Рисунка 5 (черные полосы), интенсивность флуоресценции при 520 нм значительно усиливалась при добавлении Hg^{2+} и слегка уменьшалась при связывании с Fe^{3+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} , в то время как добавление других катионов не влияло на интенсивность

флуоресценции оптической мембраны. Также был проведен эксперимент по конкурентному связыванию ионов, в котором раствор $1,0 \times 10^{-4} \text{ M Hg}^{2+}$ в присутствии других ионов металлов добавляли в кювету с оптодной мембраной (белые полосы на Рисунке 5). Проведенные эксперименты продемонстрировали отсутствие значительных изменений интенсивности флуоресценции с различными катионами, за исключением Fe^{3+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} . Влияние Fe^{3+} можно исключить, добавив маскирующий реагент цитрат натрия. В присутствии в растворе ионов ртути оптический сенсор демонстрировал разгорание флуоресценции. Интенсивность флуоресцентного излучения сенсора линейно возрастала с увеличением концентрации Hg^{2+} , что было использовано в качестве основы для селективного обнаружения Hg^{2+} . Усиление флуоресценции было следствием затруднения процесса фотоиндцированного переноса электрона (PET-процесса) с алифатической аминогруппы на карбоксильную, вызванного координацией с ионом Hg^{2+} .

Важно отметить, что такой сенсор предполагает многократное использование и может быть регенерирован раствором HCl . Очевидно, что явление обратимости вызвано протонированием оптической мембраны, что приводит к высвобождению Hg^{2+} при низких значениях pH. Поэтому после каждого измерения оптическую мембрану сначала промывали $0,01 \text{ M}$ раствором HCl , а затем буферным раствором (pH 7,0 Трис- HCl) до тех пор, пока интенсивность флуоресценции не достигала первоначального значения. Установлено, что относительные стандартные отклонения от одиннадцати измерений буферного раствора составляют 1,8%, а относительные стандартные отклонения интенсивности флуоресценции, полученные из пяти повторов растворов $6,0 \times 10^{-5}$ и $2,0 \times 10^{-4} \text{ M Hg}^{2+}$, оценивались как 0,98 и 1,3% соответственно. Все эти результаты показывают удовлетворительную обратимость и воспроизводимость оптода.

Время отклика оптической мембраны зависит от толщины мембраны и концентрации ионов ртути. Поскольку толщина оптической мембраны, составляла около 50 мкм, время отклика сенсора было 50 с и 80 с для растворов $6,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ и $2,0 \times 10^{-4} \text{ M Hg}^{2+}$, соответственно.

Чтобы проверить стабильность подготовленного сенсора, мембрану подвергали воздействию раствора $2,0 \times 10^{-4} \text{ M Hg}^{2+}$ в течение 7 часов. Интенсивность излучения флуоресценции регистрировали с интервалом 30 минут. При этом относительное стандартное отклонение составило 0,68%. Устойчивость сенсора в течение коротких периодов времени является хорошей, поскольку флуоресцентный краситель ковалентно иммобилизован, что препятствует вымыванию красителя из оптической мембраны в раствор аналита. Свежеприготовленная сенсорная мембрана имела относительно большой срок службы – не менее 2 месяцев. Такое время жизни оптической мембраны, несомненно, приемлемо для аналитического применения.

Чтобы проверить применимость предложенного сенсора в практическом анализе проб, сенсор был использован при определении содержания иона ртути в образцах речной воды (Таблица 1).

Таблица 1 – Определение содержания ионов Hg^{2+} в речной воде с помощью оптической мембраны **П-2**

Образец	Добавлено Hg^{2+} (М)	Определено Hg^{2+} (М)	Результат (%)
1	$8,0 \times 10^{-6}$	$(8,15^a \pm 0,09^b) \times 10^{-6}$	101,9
2	$4,0 \times 10^{-5}$	$(4,08^a \pm 0,15^b) \times 10^{-5}$	102,0
3	$1,0 \times 10^{-4}$	$(0,98^a \pm 0,03^b) \times 10^{-4}$	98,0
^a среднее значение после 3 измерений			
^b стандартное отклонение			

Образцы речной воды, отфильтровали и показали, что в них не было найдено Hg^{2+} методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Во все образцы были добавлены стандартные растворы Hg^{2+} , а затем их проанализировали с помощью сенсорной мембраны. Показано, что результаты, полученные с использованием флуоресцентного сенсора, являются приемлемыми.

Таким образом, сенсор **П-2** может быть применен для количественной оценки Hg^{2+} с линейным диапазоном, охватывающим интервал от $6,0 \times 10^{-6}$ до $2,0 \times 10^{-4}$ М, и пределом обнаружения $2,0 \times 10^{-6}$ М. Определение Hg^{2+} в образцах речной воды показало возможность применения данного сенсора на практике.

Сенсоры на катион Fe^{3+} . Железо, вероятно, является самым важным металлом, в живых организмах, поскольку оно участвует во многих метаболических путях, таких как транспортировка кислорода, передача сигналов нервных импульсов, рост клеток и формирование ткани [75]. Этот элемент необходим почти для всех живых клеток, включая бактерии, а также кофактор для многих ферментов, участвующих в самых разнообразных физиологических процессах [76]. Однако, нерегулируемые количества ионов железа могут вызывать или усугублять поражение жизненно важных органов, приводя к прогрессированию болезни или к апоптозу клеток [77]. Чтобы предотвратить эти осложнения, необходимо использовать надежные биохимические маркеры для диагностики дефицита/избытка железа [78]. В связи с этим актуальной задачей является разработка флуоресцентных хемосенсов с оптической обратной связью на катионы железа [79].

В работе Ху и соавт. [80] описано получение и аналитические характеристики полимерных пластинок **П-3** на стеклянной подложке в качестве флуоресцентного сенсора на ион железа (Рисунок 6). Производное нафталимида с терминальной двойной связью было сополимеризовано с 2-гидроксиэтилметакрилатом на активированной поверхности стеклянной пластинки при УФ-облучении. Данный сенсор имеет максимумы возбуждения и испускания при длинах волн 408 нм и 521 нм в отсутствие ионов трехвалентного железа, а

последовательное добавление ионов Fe^{3+} вызывает тушение интенсивности флуоресценции на 98%. Это явление можно использовать в оптическом сенсоре для распознавания ионов трехвалентного железа (0,05М ТРИС/НСI (рН 6,02) при 25°C). При спектрометрическом анализе у сенсора наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом 408 нм, что характерно для производных 1,8-нафталимида с аминогруппой в 4-положении нафталинового ядра. Добавление ионов железа вызывало значительный батохромный сдвиг в спектрах, который свидетельствовал о конформационных изменениях рецептора при связывании железа. При титровании сенсора ионами железа наблюдалась линейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации аналита ($R = 0,9931$), что свидетельствует о стехиометрии 1:1 гость : хозяин. Линейная зависимость наблюдалась в области $[\text{Fe}^{3+}]$ от $1,0 \times 10^{-5}$ до $1,0 \times 10^{-3}$ М. Предел обнаружения по отношению к ионам трехвалентного железа составил $4,5 \times 10^{-6}$ моль/л, а константа тушения флуоресценции составила $1,1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$. Результаты эксперимента показывают, что оптический отклик сенсора на ион Fe^{3+} является рН-независимым в области рН 5,0-8,0. Также была выявлена высокая селективность на ион Fe^{3+} по отношению к катионам щелочных, щелочноземельных и переходных металлов. Было обнаружено, что исследуемая чувствительная мембрана имеет срок службы, по меньшей мере, 2 месяца.

Широкий диапазон рН, селективность, воспроизводимость и быстрый отклик

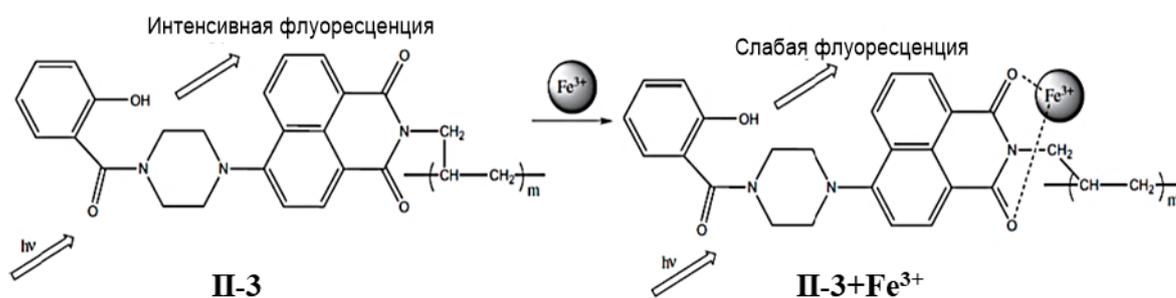


Рисунок 6 – Структура сенсора **II-3** и предполагаемый механизм комплексообразования лиганд-металл

В работе [81] был синтезирован полимерный сенсор на основе 4-(N-метилпиперазин)-N-аллил-1,8-нафталимида **M-4**. Мономер **M-4** был введен в радикальную реакцию сополимеризации со стиролом или метилметакрилатом (Рисунок 7).

Полученные сополимеры обладали интенсивной желто-зеленой флуоресценцией. После четырехкратного осаждения, проводимого для удаления непрореагировавшего мономера, сополимеры сохранили свой цвет и флуоресценцию, что являлось признаком того, что краситель химически связан с полимерной цепью.

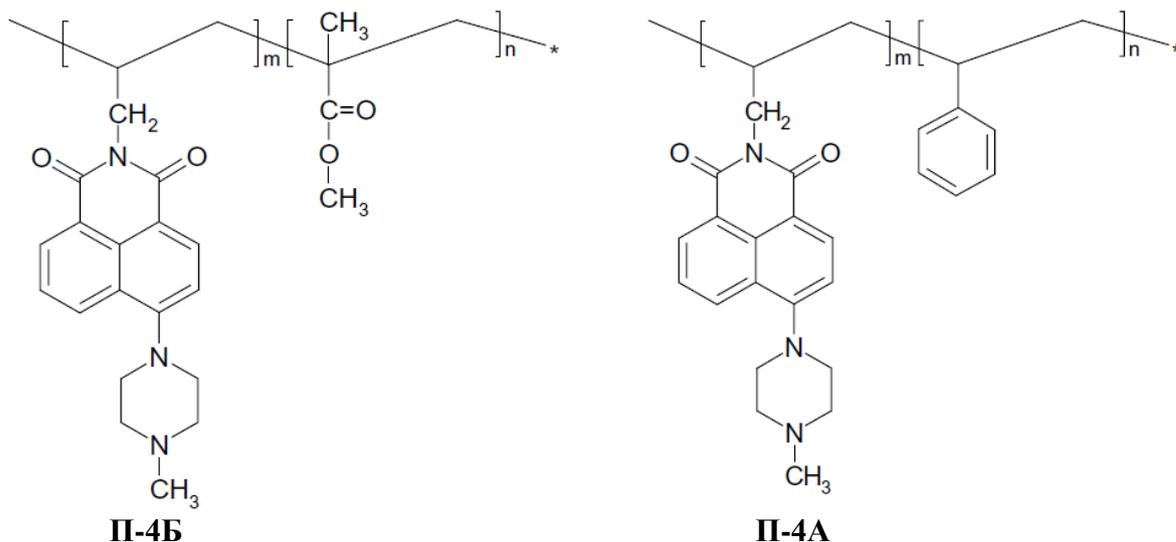


Рисунок 7 – Структуры флуоресцентных сополимеров М-4 с метилметакрилатом (**П-4Б**) и М-4 со стиролом (**П-4А**)

Спектры флуоресценции полученных сополимеров имели максимумы эмиссии, аналогичные максимумам мономера 1,8-нафталимида, показывая тем самым, что его хромофорная система не изменяется ни во время полимеризации, ни после встраивания в полимерную цепь. Количество мономера 1,8-нафталимида, включенного в полимерные цепи, было определено с использованием флуоресцентной спектроскопии. В результате установлено количество связанного мономера 1,8-нафталимида для полистирольного полимера **П-4А** – 1,14 масс%, а для метилметакрилатного **П-4Б** 1,25 масс%. Учитывая, что эти значения получены для многократно осажденных сополимеров, где некоторые фракции с низкой молекулярной массой удалены во время осаждения, полученные результаты являются удовлетворительными и означают, что мономерный краситель подходит для получения зеленого флуоресцентного сополимера, обладающего сенсорными свойствами. Мономер 4-(N-метилпиперазин)-N-аллил-1,8-нафталимида не может образовывать гомополимеры в использованных условиях. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение M_w/M_n подтверждают образование высокомолекулярных полимеров: $M_w = 1,29 \times 10^5$ и $M_n = 0,56 \times 10^5$ для полистирольного (**П-4А**) и $M_w = 2,51 \times 10^5$ и $M_n = 1,47 \times 10^5$ для метилметакрилатного (**П-4Б**) полимеров. Основные молекулярно массовые и спектральные характеристики приведены в Таблице 2.

Таблица 2 – Основные молекулярно массовые и спектральные характеристики полимеров (**П-4А**) и (**П-4Б**) (спектральные характеристики были получены для твердых полимерных пленок)

	$M_w \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-5}$	M_w/M_n	$\lambda_{абс}$ (нм)	$\lambda_{фл}$ (нм)	$\nu_{абс}-\nu_{фл}$ (см ⁻¹)
П-4А	1,29	0,56	2,30	426	476	2460
П-4Б	2,51	1,48	1,70	416	482	3290

Изучение фотофизических характеристик и влияния катионов металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+}) на интенсивность флуоресценции данных сополимеров проводилось в пленках толщиной 40 мкм. Максимумы флуоресценции сополимеров оказались сдвинуты гипсохромно по отношению к максимумам флуоресценции мономерного 1,8-нафталимидного производного, что обусловлено снижением диэлектрической проницаемости окружающей среды – полимерной матрице. Максимумы флуоресценции (**П-4Б**) смещены в более длинноволновую область спектра (батохромно) по сравнению с максимумами флуоресценции (**П-4А**), что, вероятно, связано с повышенной полярности окружающих групп (**П-4Б**). Из спектров возбуждения и флуоресценции обоих сополимеров авторы заключают, что полимерная матрица модифицированного полистирола является более жесткой, чем сополимер на основе полиметилметакрилата (ПММА). Безызлучательные процессы дезактивации из-за возможных конформационных изменений в сополимерах ограничены, поэтому их максимумы флуоресценции гипсохромно сдвинуты.

Для изучения сенсорных свойств твердые сополимеры помещали в буферный водный раствор (CH_3COOH / NaCH_3COO при $\text{pH}=5$), содержащий различные катионы металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+}) с концентрацией 10^{-4} моль/л. О взаимодействии металла с полимером свидетельствовало изменение интенсивности флуоресценции. К сожалению, полимерная структура твердых пленок сополимеров (**П-4А**) и (**П-4Б**) затрудняет диффузию катионов металлов и их контакт с рецепторами флуорофора. Поэтому такие пленки требуют более длительного времени для формирования оптического отклика, чем мономер **М-4**. Вследствие чего изучение изменения интенсивности флуоресцентного излучения в присутствии катионов металлов проводили на протяжении 20 минут. Добавление катионов металлов приводило к уменьшению интенсивности флуоресценции, которая была наиболее выражена в первые 10 минут. После этого периода изменения были не столь значительны. Как видно из Рисунка 8 пленки на основе полистирола (**П-4А**) реагировали только на присутствие ионов железа Fe^{3+} .

В случае катионов Cu^{2+} и Zn^{2+} интенсивность флуоресценции изменялась незначительно (в пределах 2-4%), тогда как в присутствии Fe^{3+} при тех же концентрациях происходило значительное тушение флуоресценции (уменьшение интенсивности флуоресценции около 45%). По мнению авторов, катионы металлов, дополнительно координируются карбонильными группами 1,8-нафталимида, что приводит к увеличению их электроноакцепторносторных свойств, и, как следствие, уменьшению интенсивности флуоресценции. На Рисунке 9 приведена зависимость интенсивности флуоресценции от времени для (**П-4Б**).

Видно, что в присутствии катионов Fe^{3+} интенсивность флуоресценции уменьшается без изменения положения длины волны максимума. Данный факт подтверждает, что катионы Fe^{3+} не взаимодействуют с атомами аминной части рецептора.

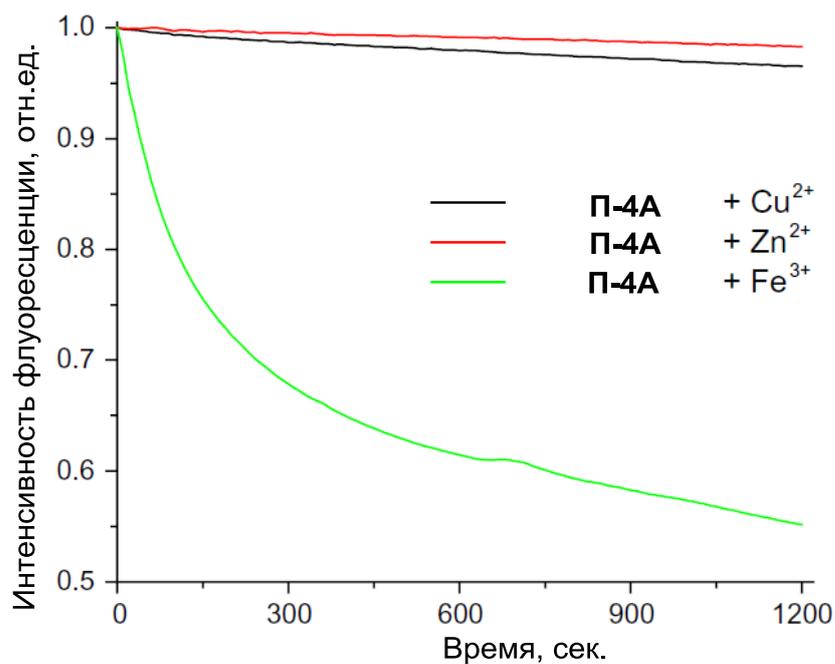
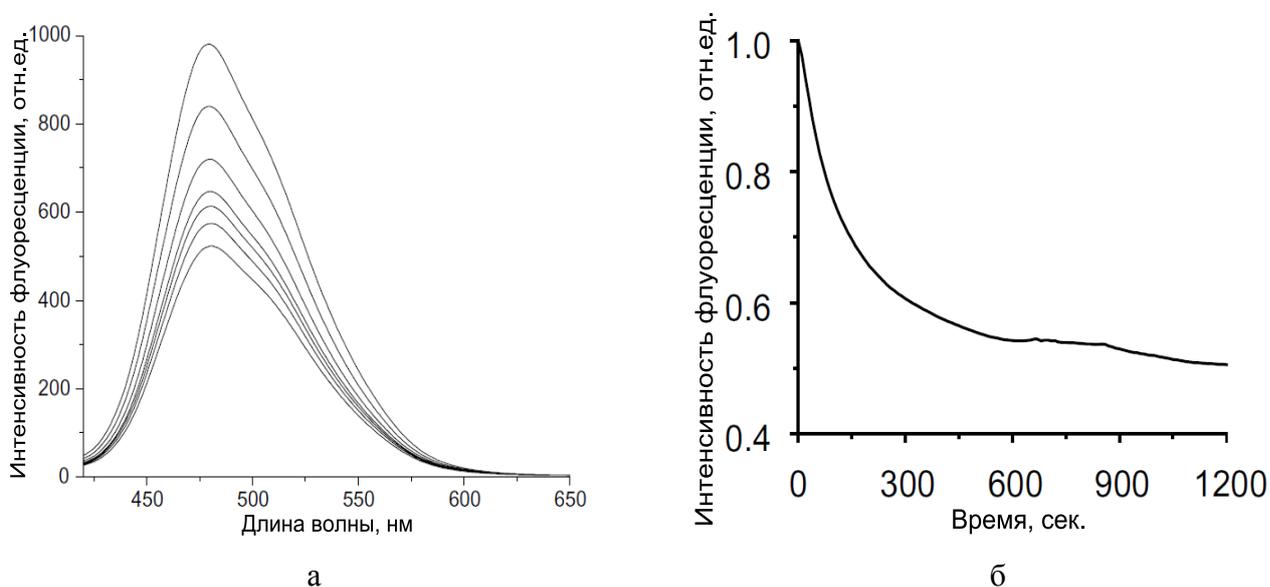


Рисунок 8 – Интенсивность флуоресценции полимерной пленки (П-4А) в присутствии катионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+} в водном буферном растворе ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ при pH 5)



а – уменьшение интенсивности флуоресценции П-4Б в присутствии катионов Fe^{3+} , при постоянной концентрации $1 \times 10^{-5} \text{M}$;
 б – зависимость интенсивности флуоресценции от времени в присутствии катионов Fe^{3+}

Рисунок 9 – Флуоресцентные свойства П-4Б в присутствии катионов Fe^{3+}

На Рисунке 10 показано изменение интенсивности флуоресценции при трех различных концентрациях катионов Fe^{3+} , что приводит к различной степени тушения флуоресценции, при этом формы кривых одинаковы.

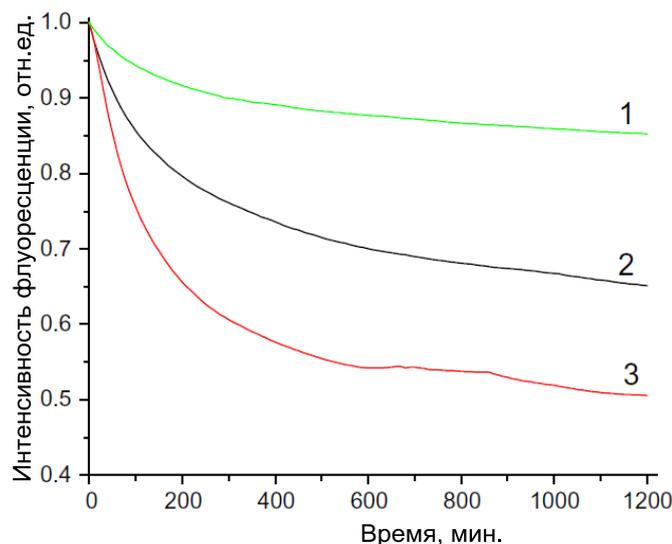


Рисунок 10 – Интенсивность флуоресценции полимерной пленки **П-4Б** в присутствии катионов Fe^{3+} при трех различных концентрациях: (1) 1×10^{-6} М, (2) 1×10^{-5} М, (3) 1×10^{-4} М в водном буферном растворе ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ при pH 5)

Таким образом, тушение флуоресценции в присутствии катионов Fe^{3+} зависит как от времени, необходимого для их проникновения и взаимодействия в пленке, так и от концентрации и природы определяемых катионов.

Авторы работ [82; 83] продолжили исследования, ими были получены флуоресцентные нафталиимид-содержащие сенсоры на основе полистирола.

Синтезированные мономеры **М-5** и **М-6** обладали свойствами РЕТ-сенсоров [83] (Рисунок 11).

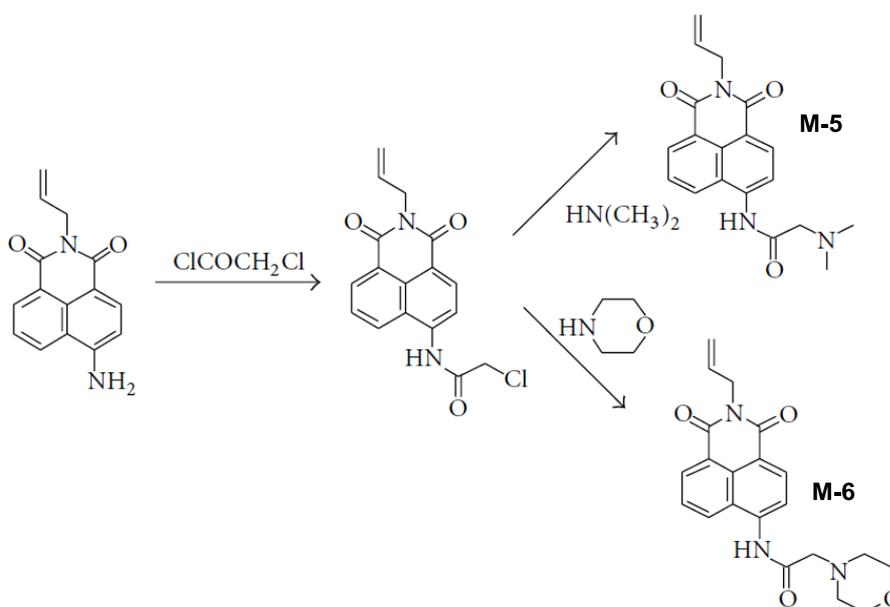


Рисунок 11 – Схема получения производных 1,8-нафталимида **М-5** и **М-6**

Сенсоры, полученные после радикальной сополимеризации мономеров **М-5** и **М-6** со стиролом, были нанесены на стеклянную подложку (толщина пленки составляла 40 мкм), поскольку характеристики полимеров **П-5** и **П-6** в твердом состоянии интересны для оценки этого сополимера в качестве гетерогенного флуоресцентного сенсора. Синтезированный сополимер был прозрачным и бесцветным, излучал синюю флуоресценцию. Измеренные спектральные характеристики показали, что химическая структура хромофорной системы не меняет своей конформации в твердом состоянии. Основные характеристики полимеров приведены в Таблице 3.

Таблица 3 – Основные молекулярно массовые и спектральные характеристики полимеров **П-5** и **П-6**, в растворе ТГФ

	$M_w \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-5}$	M_w/M_n	$\lambda_{абс}$ (нм)	$\lambda_{фл}$ (нм)	$\nu_{абс}-\nu_{фл}$ (см ⁻¹)
П-5	1,11	0,68	1,63	375	421	2914
П-6	1,34	0,75	1,78	373	428	3446

Изменения интенсивности флуоресценции **П-5** в водном растворе, вызванные наличием катионов металлов, и соответствующие флуоресцентные отклики полимерного хромофора представлены на Рисунке 12.

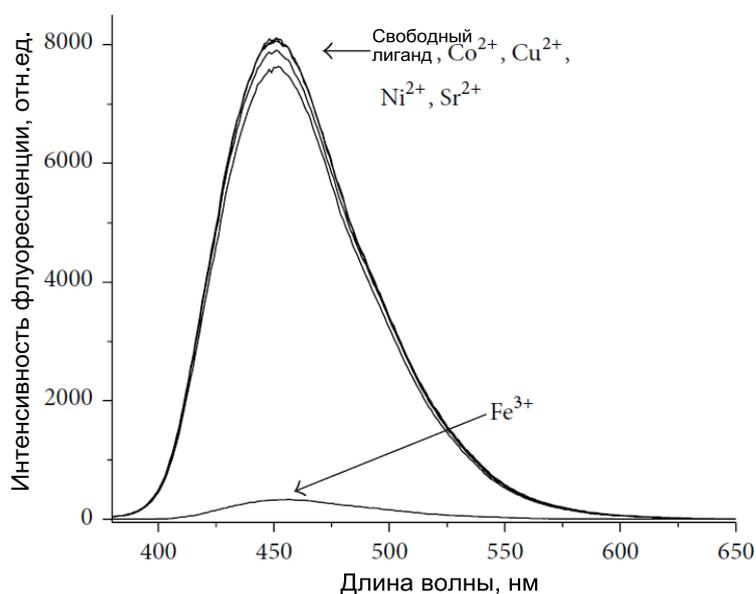


Рисунок 12 – Влияние катионов металлов ($c=1 \times 10^{-4}$ М) на интенсивность флуоресценции **П-5** в водном растворе

Добавление в исследуемый раствор катионов металлов приводило к уменьшению интенсивности флуоресценции полимера, которая отличалась для каждого катиона. В случае использования катионов Cu^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} эффект влияния катионов металлов на интенсивность флуоресценции был незначителен, и соответствующее изменение интенсивности

флуоресценции составляло всего 1-5%. Наибольший эффект наблюдался в присутствии катионов Fe^{3+} и Pb^{2+} , при этом максимальное тушение флуоресценции на 96% происходило с катионом Fe^{3+} . Аналогичные эффекты наблюдались и для **II-6**, но катион Pb^{2+} в этом случае не вызывал сильного уменьшения интенсивности флуоресценции.

Таким образом, было показано, что в твердой фазе разработанные флуоресцентные сополимеры проявляют селективное по отношению к ионам Fe^{3+} тушение флуоресценции. Данное обстоятельство свидетельствует о возможных перспективах их использования в качестве многоцветных сенсоров для определения состояния загрязнения воды катионами Fe^{3+} .

Сенсоры на катион Cu^{2+} . Медь – важный микроэлемент, который является третьим по распространенности на Земле микроэлементом после железа и цинка и играет решающую роль во многих биологических системах [84]. Ионы меди выполняют важные функции внутри организмов, включая перенос электрона и метаболизм O_2 , непосредственно участвуют в метаболизме железа [85]. Кроме того, медь необходима в ферментах, которые действуют как акцепторы свободных радикалов, в биосинтезе гормонов, в биосинтезе коллагена и эластина, которые являются существенными структурными компонентами кожи, сухожилий и внеклеточного матрикса [86]. Несмотря на то, что человеческий организм может переносить содержание меди при относительно большой концентрации, однако, как ее дефицит, так и избыток, вызывают осложнения в организме человека [87]. Длительное воздействие ионов меди может вызывать головную боль, раздражение носа, рта и глаз и др. В природе высокий уровень Cu^{2+} может привести к разрушению экосистем, поскольку подавляет способность к самоочищению природных вод [34]. Аналогичным образом, дефицит меди может приводить к умственной отсталости, анемии, гипотермии, к нарушениям в иммунной системе животных и человека [88]. В этом контексте точные методы определения содержания меди в экологических и биологических образцах имеют большое значение [89].

Азамacroциклы (краун-эфиры, циклам, циклен) являются универсальными лигандами, которые могут быть легко функционализированы и проявляют сильное сродство к связыванию с различными катионами в результате макроциклического эффекта, который возникает из-за сочетания благоприятных энтальпийных и энтропийных факторов [90]. Аффинность циклама к катионам металлов была использована для создания полимерного сенсора на ион Cu^{2+} [91]. Сенсор **II-7** был синтезирован с помощью эмульсионной полимеризации, при которой краситель (4-метамино-9-аллил-1,8-нафталимид) был ковалентно связан внутри наночастицы поли (метилметакрилата) (ПММА), тогда как винилбензилциклам в качестве рецептора на катион Cu^{2+} был присоединен к поверхности ПММА (Рисунок 13).

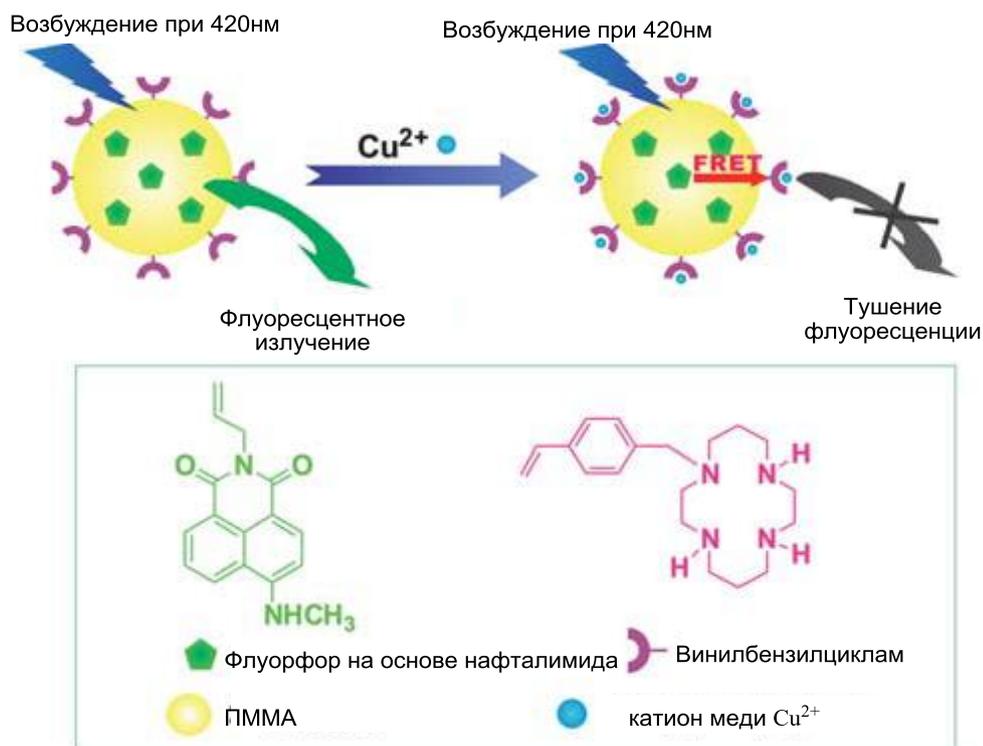
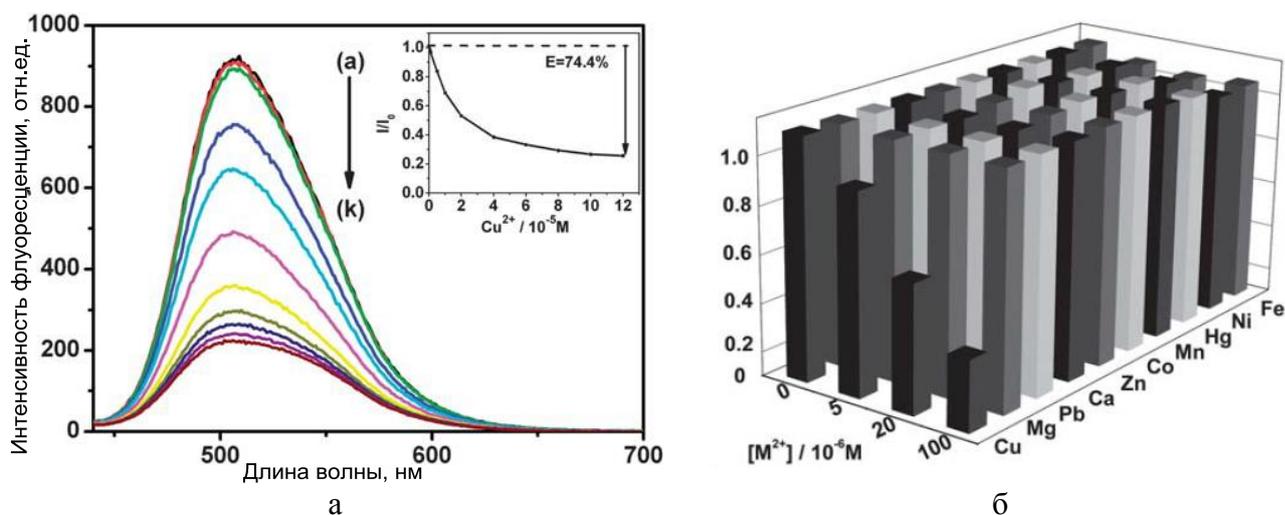


Рисунок 13 – Схематичное изображение полимерной флуоресцентной наночастицы **П-7** для селективного определения катиона меди Cu^{2+}

Флуоресцентные полимерные наночастицы, функционализированные цикламом, обладали высокой селективностью к ионам Cu^{2+} в водных средах. Данное свойство было выявлено в ряде экспериментов по конкурентному связыванию с другими катионами, которые, как известно, образуют комплексы с цикламом в водном растворе (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+}) (Рисунок 14).



а – спектры флуоресценции ($\lambda_{\text{взб}}=420\text{нм}$) образца наночастиц **П-7**; содержание твердого вещества 0,03 масс.% при добавлении $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в разных концентрациях
 б – интенсивность флуоресценции (I/I_0) сенсора в присутствии ряда катионов металлов

Рисунок 14 – Флуоресцентные свойства наночастиц **П-7**

Соединение **M-8**, содержащее концевую двойную связь, было введено в реакцию с терминальной двойной связью на поверхности кварцевого стекла при УФ-облучении. В этой реакции использовали бензофенон и этиловый эфир бензойной кислоты в качестве фотоинициаторов, которые образуют комплекс с переносом заряда. В качестве мономеров использовали 2-гидроксиэтилметакрилат **M-8** с получением сенсорной пленки **П-8**. Для полученного полимера были изучены оптические свойства при добавлении различных катионов металлов, концентрация ионов, составляла $1,0 \times 10^{-4}$ М для Ag^+ и Pb^{2+} ; $6,0 \times 10^{-4}$ М для всех остальных ионов $\lambda_{\text{взб}}=453$ нм, Трис-НСI-буфер рН 7,24.

Оптическая мембрана флуоресцировала в отсутствие катиона Cu^{2+} . С увеличением концентрации Cu^{2+} происходило тушение флуоресценции мембраны. Одна из возможных причин состоит в том, что атом азота аминогруппы и атомы азота 2-пиколила в N,N-бис (2-пиридилметил)амине могут координировать Cu^{2+} , обеспечивая высокое сродство связывания. Такая координация снижает электроно-донорные свойства аминогрупп приводит к тушению флуоресценции посредством внутримолекулярного процесса переноса заряда (ICT) [92].

У сенсора наблюдалась линейная зависимость оптического отклика от концентрации Cu^{2+} в диапазоне 4×10^{-7} – 6×10^{-4} М ($R=0,9953$) с пределом обнаружения $2,0 \times 10^{-7}$ М. Рабочий интервал рН 4,0–8,0 позволяет применять сенсор в реальных образцах. При значениях рН выше 8,0 флуоресценция оптической мембраны увеличивалась с повышением значения рН, и при рН 10,0 выходила на плато. Это явление может быть вызвано образованием и частичным осаждением $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в щелочной среде, что приводит к уменьшению фактического содержания Cu^{2+} в растворе образца. Оптимальным был выбран буферный раствор Трис-НСI при рН 7,24.

Исследования селективности сенсорной мембраны в буферных растворах показали, что происходило тушение флуоресценции в присутствии катиона Cu^{2+} , и небольшое снижение интенсивности флуоресценции в присутствии катиона Co^{2+} при аналогичных концентрациях, в то время как другие катионы не оказывали влияния на ее интенсивность. Также было показано, что сенсорная мембрана обладала большей селективностью, чем мономер **M-8**. Наконец, были также проведены конкурентные эксперименты, в которых раствор $6,0 \times 10^{-4}$ М Cu^{2+} в присутствии других ионов металлов добавляли в кювету с оптической мембраной. Относительная погрешность в присутствии распространенных катионов, таких как ионы щелочных, щелочноземельных и переходных металлов, за исключением Co^{2+} , составила менее $\pm 5\%$, что считается допустимым.

Важно отметить, что после обработки использованной мембраны раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), интенсивность флуоресценции возвращалась к первоначальному уровню. Время отклика составляло 180 с и 240 с для растворов, содержащих 4×10^{-5} М и 4×10^{-4} М Cu^{2+} , со стандартным отклонением 2,92% и 3,54%, соответственно.

Проводились исследования стабильности сенсорной мембраны, для чего регистрировали значения интенсивности флуоресценции раствора 4×10^{-5} М Cu^{2+} каждые 30 мин в течение 6 часов. Относительное стандартное отклонение составило 1,89%. Свежеприготовленная мембрана может сохранять свои свойства в течение как минимум 2 месяцев непрерывного использования.

Для оценки перспектив практического применения сенсорную мембрану использовали для определения Cu^{2+} в речной воде (Таблица 4).

Таблица 4 – Результаты определения катионов Cu^{2+} в образцах речной воды

Образец	Концентрация ^а , М	Концентрация ^б , М	Относительная ошибка, %
1	$(7,63 \pm 0,08) \times 10^{-6}$	$(7,72 \pm 0,10) \times 10^{-6}$	1,18
2	$(5,84 \pm 0,10) \times 10^{-6}$	$(5,77 \pm 0,09) \times 10^{-6}$	-1,20
3	$(12,41 \pm 0,11) \times 10^{-6}$	$(12,59 \pm 0,13) \times 10^{-6}$	1,45

^а Определено методом атомно-абсорбционной спектроскопии
^б Среднее значение из трех экспериментов с сенсорной мембраной **П-8**

Образцы отфильтровывали и вводили в буферный раствор Трис-НСl pH 7,24. Результаты приведены в Таблице 4, они хорошо согласуются с результатами эталонного метода атомной абсорбционной спектроскопии с относительным отклонением менее 4%. Поэтому данный сенсор может быть полезен для определения Cu^{2+} в реальных объектах.

Сенсоры на катион K^+ . Калий составляет около 0,4% массы человеческого тела и является одним из самых распространенных внутриклеточных катионов [93]. Концентрация внутриклеточного иона калия (K^+) составляет около 150 мМ для клеток млекопитающих, а внеклеточная концентрация составляет около 5 мМ [94; 95]. K^+ играет разнообразные роли в биологических процессах, включая сокращение мышц [96], сердцебиение [97], передачу нервного импульса [98] и функцию почек [99]. Аномальное содержание K^+ является ранним признаком возникновения ряда заболеваний, включая алкоголизм [100], расстройства пищевого поведения, такие как анорексия и булимия [101], сердечные заболевания [97], диабет [102], СПИД [103] и рак [104]. Однако молекулярные механизмы K^+ физиологии и патологии недостаточно изучены, частично из-за отсутствия инструментов для измерения внеклеточных и внутриклеточных концентраций K^+ с высоким пространственным и временным разрешением [37]. Поэтому измерение внеклеточных и внутриклеточных концентраций K^+ является очень важной задачей.

Флуорофор на основе 4-аминонафталимида, обладающий полимеризуемой винильной группой и рецепторной группой триазакриптана, был синтезирован в качестве сенсора **М-9** (Рисунок 16) на ион калия [105]. Сенсоры, сочетающие в себе возможности структурной модификации и введения в состав полимера, обладают широкими перспективами для их дальнейшего использования. Поэтому была проведена реакция сополимеризации **М-9** с 2-

гидроксиэтилметакрилатом (НЕМА), акриламидом (АМ), 2-(метакрилоилокси)этилтриметиламмонийхлоридом (МЕТАС) и 2-(метилакрилоилокси)этилсульфатом натрия (МЕСА) с образованием серии полимерных чувствительных пленок соотношением между мономерами и различными плотностями заряда (Рисунок 16).

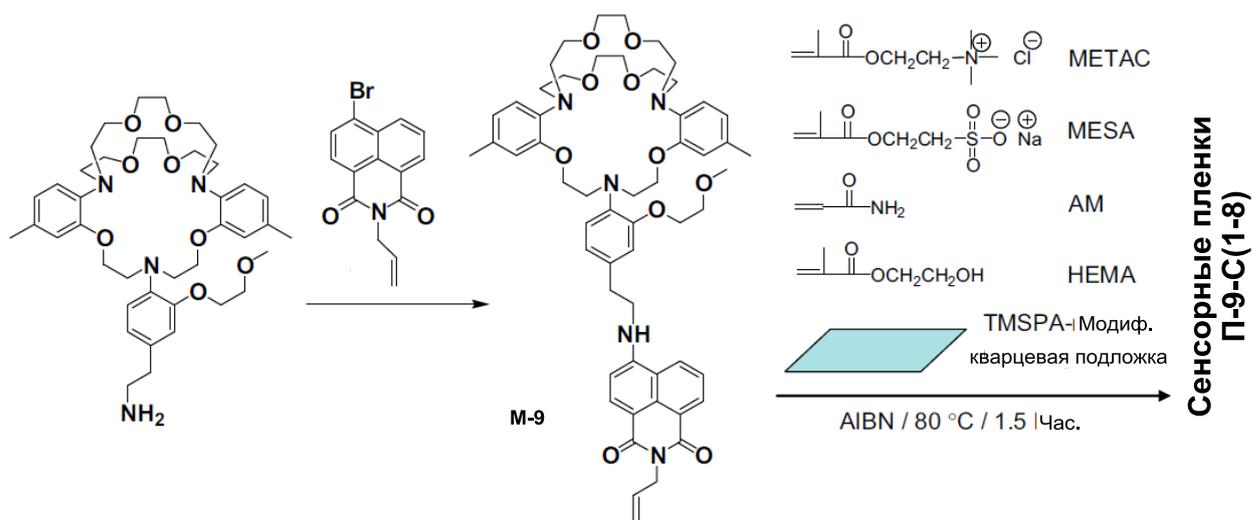


Рисунок 16 – Синтез флуорофора **M-9** и сенсорных пленок

Сенсорные тонкие пленки, содержащие фрагмент **M-9** в полимерной матрице, полученные из поли(2-гидроксиэтилметакрилат)-со-поли(акриламида) (PHEMA-co-PAM), были химически привиты на прозрачную оптическую подложку (кварцевое стекло) (Рисунок 15). Для получения устойчивой пленки на подложке, кварцевое стекло было модифицировано акрилат-содержащим силаном – триметилсилилпропил акрилатом (TMSPA). Силановые группы были закреплены на поверхности кварца по реакции с активными гидроксильными группами поверхности. Свободные акрилатные сегменты обеспечивают ковалентную иммобилизацию **M-9**, НЕМА, АМ и других мономеров на поверхности кварца. Для дальнейшего получения полимерной тонкой пленки с хорошей механической устойчивостью использовался этоксилированный триметилпропантриакрилат (англ. Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate) в качестве сшивающего агента для образования прочных полимерных матриц. В условиях термической полимеризации с использованием азобисизобутиронитрила (AIBN) в качестве инициатора были получены сенсорные пленки. Толщина сенсорных пленок контролировалась для получения значений в 25 мкм. Сенсорные фрагменты были химически иммобилизованы в полимерную матрицу, а затем сополимер был химически привит на кварцевую подложку для увеличения долговременной стабильности сенсорных пленок. Сенсорные пленки были стабильны в воде в течение, по меньшей мере, 3 месяцев без какого-либо вымывания сенсорных фрагментов или изменения чувствительности.

Таким образом, было синтезировано восемь пленок (Таблица 5) для исследования влияния различных соотношений РНЕМА, ПАМ и плотности заряда на сенсорные свойства пленок.

Таблица 5 – Состав пленок **П-9-С**(1-8), их селективность и константы диссоциации с катионом K^+

Сенсорная пленка	Состав полимера и весовые соотношения ^a	Чувствительность (F/F_0) ^b	Константа диссоциации K_d , мМ
П-9-С1	РАМ	1,02 ($\pm 0,01$)	не определяли
П-9-С2	РНЕМА	1,77 ($\pm 0,03$)	18,5
П-9-С3	РНЕМА:РАМ (50:40)	2,03 ($\pm 0,03$)	14,9
П-9-С4	РНЕМА:РАМ (80:15)	2,34 ($\pm 0,02$)	7,25
П-9-С5	РНЕМА:РАМ:РМЕТАС (80:15:20)	1,59 ($\pm 0,02$)	26,3
П-9-С6	РНЕМА:РАМ:РМЕТАС (80:15:5)	1,90 ($\pm 0,02$)	15,8
П-9-С7	РНЕМА:РАМ:РМЕСА (80:15:5)	2,69 ($\pm 0,03$)	6,04
П-9-С8	РНЕМА:РАМ:РМЕСА (80:15:20)	3,03 ($\pm 0,03$)	4,96

^a Каждая пленка имела в своем составе 5% вес. SR454 в качестве сшивающего агента фирмы Sartomer (Exton, PA, USA) – трижды однократно этоксилированный триметилпропантриакрилат.

^b Чувствительность сенсорных пленок к K^+ была определена в условиях 0 и 10 мМ КСl для сравнения, поскольку этот диапазон концентраций приемлем для внеклеточного мониторинга K^+ . F_0 – интенсивность флуоресценции перед титрованием с использованием КСl. F – интенсивность флуоресценции при 10 мМ КСl

П-9-С1 – это РАМ-чувствительная пленка без компонентов РНЕМА. **П-9-С2** – чувствительная мембрана РНЕМА без сегментов РАМ. **П-9-С3** и **П-9-С4** – две чувствительные пленки с разным соотношением РНЕМА-РАМ. Пленки **П-9-С5** – **П-9-С8** являются пленками РНЕМА-со-РАМ с возрастающей плотностью заряда за счет сополимеризации нейтральных НЕМА и АМ с зарядосодержащим МЕТАС или МЕСА.

Сенсорные свойства флуорофора **М-9** изучали в буферном растворе цвиттер-ионного органического буферного агента (4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота) (HEPES) (рН 7,4). Спектры поглощения до и после взаимодействия с ионом K^+ не менялись, в то время как интенсивность флуоресценции возрастала с увеличением концентраций K^+ . Наблюдаемые явления могут быть объяснены РЕТ-процессом (процессом фотоиндуцированного переноса электрона) (Рисунок 17).

Неподеленная электронная пара аминогруппы в триазакриптановом фрагменте вызывает тушение флуорофора вследствие переноса электрона на фрагмент амина-нафталимида.

При взаимодействии с ионом K^+ неподеленная электронная пара участвует в образовании комплекса, что и вызывает подавление РЕТ-процесса и, как следствие, ведет к увеличению интенсивности флуоресценции (Рисунок 18).

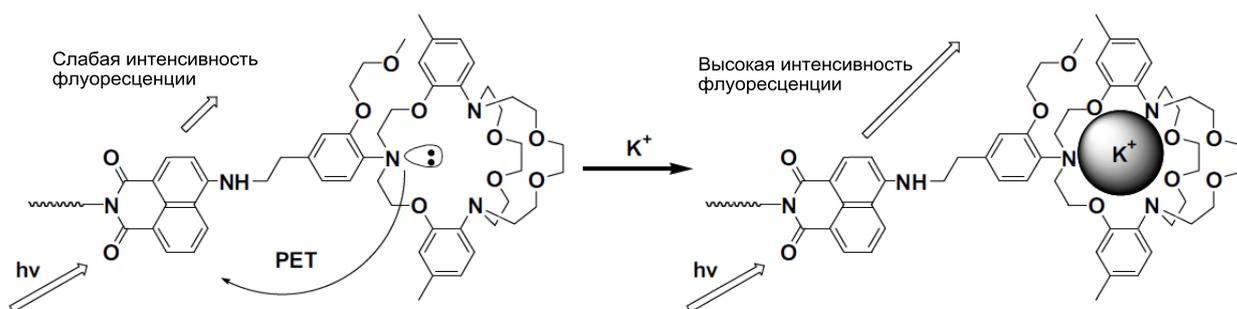
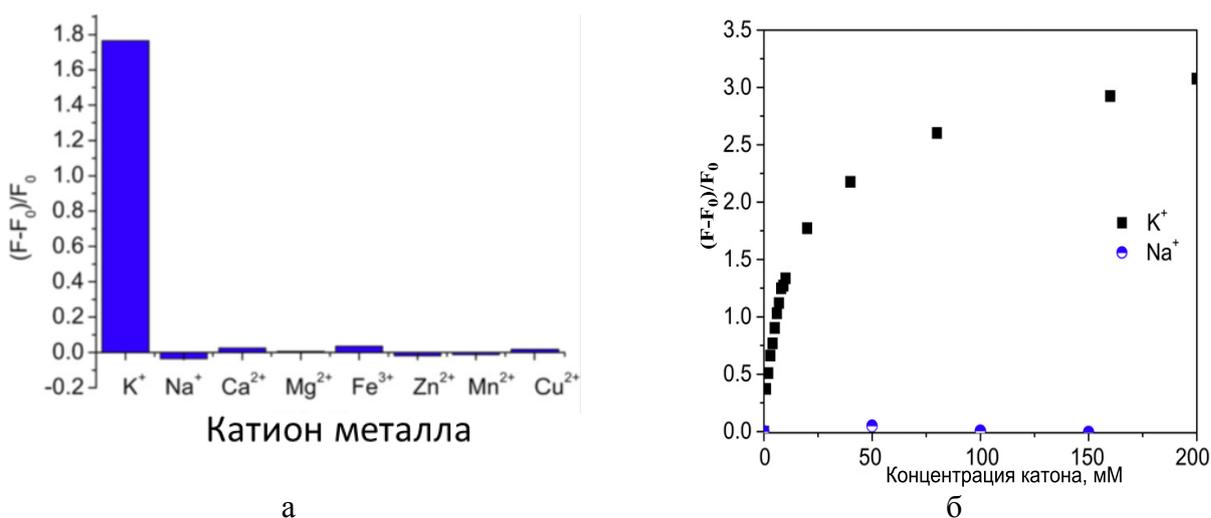


Рисунок 17 – Иллюстрация фотоиндуцированного процесса переноса электрона (PET) **П-9**



а – интенсивность флуоресценции **М-9** в присутствии различных катионов;
 б – интенсивность флуоресценции **П-9-С4** при различных концентрациях **KCl** и **NaCl**

Рисунок 18 – изменение интенсивности флуоресценции мономера **М-9** и пленки **П-9-С4**, полученной с **М-9**

Измерение интенсивности флуоресценции **М-9** в присутствии различных катионов при их физиологических концентрациях: Na^+ (15 мМ), Ca^{2+} (0,5 мМ), Mg^{2+} (2,5 мМ), Fe^{3+} (18 мМ), Zn^{2+} (45 мМ), Mn^{2+} (0,9 мМ), Cu^{2+} (16 мМ) показала высокую селективность мономера к катиону калия (Рисунок 17а). На основании изменений в спектрах флуоресценции в зависимости от концентрации катиона K^+ для состава 1:1 была рассчитана константа комплексообразования порядка $0,133 \text{ мМ}^{-1}$ (константа диссоциации $K_d=7,53 \text{ мМ}$).

Измерение интенсивности флуоресценции для полимерного материала **П-9-С4** при 525 нм и различных концентрациях **KCl** и **NaCl** (Рисунок 18б), также показало высокую селективность к катиону K^+ на фоне других биологически значимых ионов металлов, включая Na^+ . Оказалось, что чувствительность сенсорной пленки, содержащей мономер **М-9**, выше, чем чувствительность исходного несвязанного лиганда, что, возможно, связано с тем, что пленка может набухать в воде, что приводит к лучшему взаимодействию сенсорного фрагмента в

РНЕМА-РАМ-гидрогеле с катионом калия. Также было показано, что взаимодействие сенсора с катионом при стехиометрии комплекса 1:1 соответствует константе $0,138 \text{ мМ}^{-1}$ (константа диссоциации $K_d=7,25 \text{ мМ}$).

Для сенсоров на катион K^+ , помимо конкуренции с катионом Na^+ , влияние рН также является важным фактором. Было показано, что сенсорная мембрана **П-9-С4** до взаимодействия с ионом перед K^+ сохраняет на одном уровне интенсивность флуоресценции в диапазоне рН от 6 до 8. После комплексообразования с K^+ сенсорная мембрана не реагировала на рН в диапазоне от 5 до 8, что свидетельствует о ее применимости в биологических средах.

На Рисунке 19 приведено сравнение откликов восьми пленок на катион K^+ . Сенсорная мембрана на основе матрицы РАМ (**П-9-С1**) не реагировала на катион K^+ , что указывает на ее плохую проницаемость.

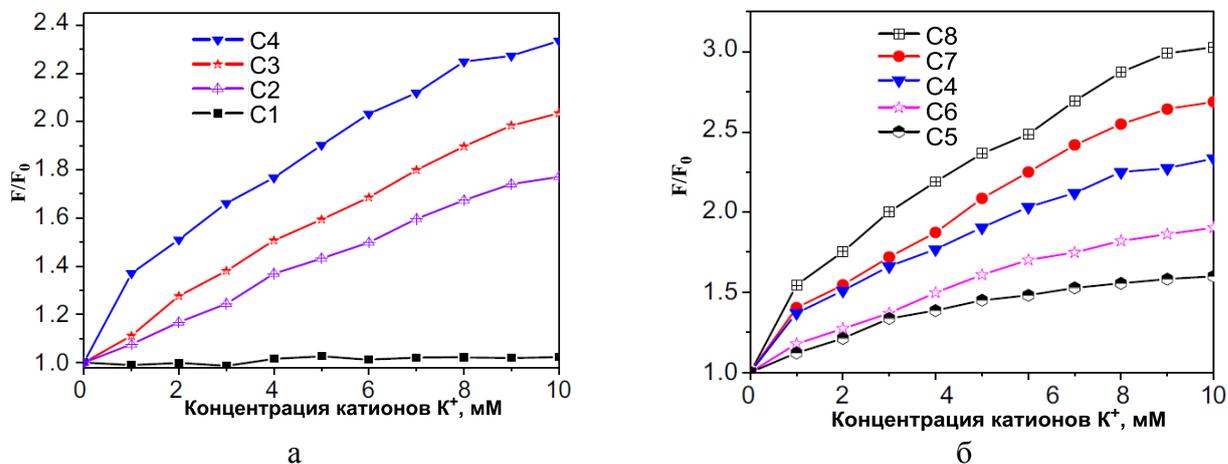


Рисунок 19 – Изменения интенсивности флуоресценции пленок при титровании KCl ($c=0-10 \text{ мМ}$) **П-9-С(1-4)** (а), **П-9-С(4-8)** (б)

Сенсорная мембрана **П-9-С2**, изготовленная из РНЕМА, лучше реагирует на K^+ , чем **П-9-С1**. Интересно, что пленки **П-9-С3** и **П-9-С4** имеют гораздо более высокую чувствительность, чем **П-9-С2**, что указывает на то, что химический состав РНЕМА-со-РАМ улучшает проницаемость для K^+ . Известно, что РНЕМА и его сополимеры с ПАМ могут иметь высокие степень набухания и ионную проницаемость [106].

Плотность зарядов полимеров также влияет на сенсорную активность пленок. Повышение плотности отрицательного заряда на пленке МЕСА, очевидно, улучшило чувствительность отклика на K^+ . Напротив, в случае МЕТАС – уменьшило чувствительность к катиону K^+ . Пока еще данный механизм полностью не изучен, но предполагается [106], что он связан с ионной проницаемостью, зарядами и свойствами набухания различных композиционных материалов.

Вышеприведенные исследования показывают, что, используя полимеризуемую винильную группу, можно варьировать соотношение и структуру мономеров при создании чувствительных мембран. Именно массовая доля флуоресцентного мономера решающим образом влияли на чувствительность сенсорных мембран.

Определение цитотоксичности мономера **М-9** и его полимеров показало приемлемую био-совместимость как мономера, так и полимеров. Известно, что клетки обычно содержат около 150 мМ K^+ (Рисунок 20). Это было использовано для получения флуоресцентных изображений клеток с помощью **М-9**, который может проникать в клетки в течение короткого времени – порядка 10 минут.

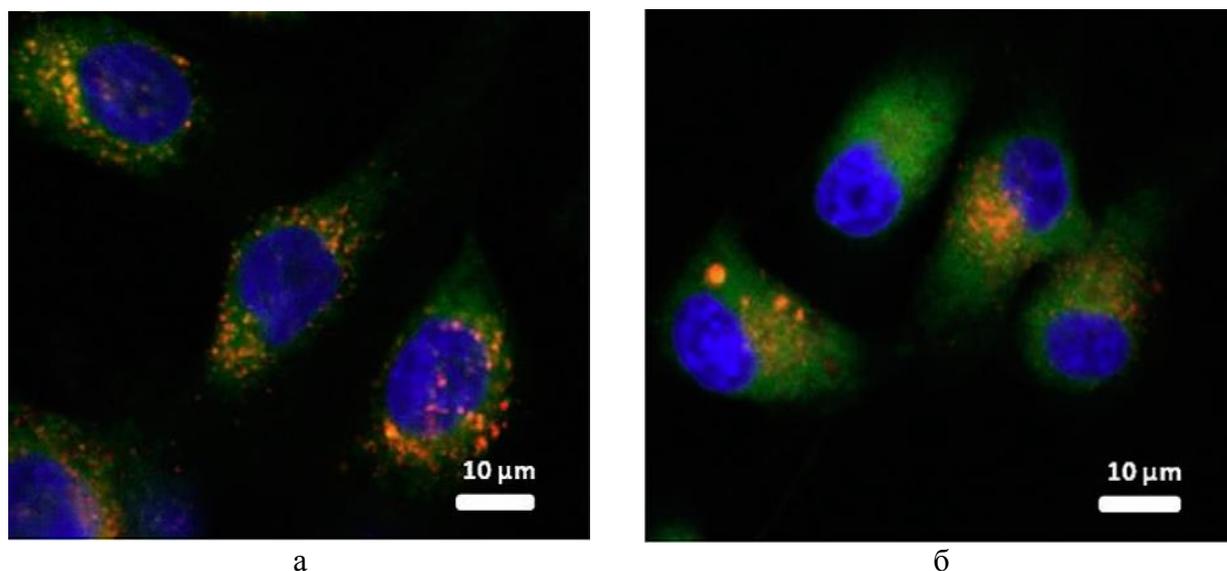


Рисунок 20 – Конфокальные флуоресцентные изображения клеток CP-A (а) и U87MG (б), полученные с использованием флуорофора мономера **М-9** [105]

В последнее время возрос интерес к воздействию противомикробных препаратов на иммунитет [107]. Поскольку внутренняя ионная среда бактериальных и эукариотических клеток, как правило, богата калием, «утечка» K^+ была использована для мониторинга процессов в эритроцитах [108], дрожжевых клетках [109], липосомах [110] и бактериях [111; 112]. Пленка **П-9-С4** также была использована для внеклеточного определения K^+ грамположительных (*B. subtilis*) и отрицательных (*E. coli*) бактерий. Также был использован лизоцим в качестве модельного лекарственного средства для стимулирования оттока K^+ из клеток. Показано, что лизоцим проникает через цитоплазматическую мембрану [113]. Бактерии культивировали при 37°C в течение ночи, центрифугировали и три раза промывали буфером без калия с 150 мМ NaCl при pH 7,4. Вымытые организмы ресуспендировали в 2 мл буфера без калия в кварцевых кюветах в диапазоне концентраций $1,5 \times 10^{10} - 1,0 \times 10^{11}$ КОЕ/мл. Пленку **П-9-С4** погружали в вышеуказанные подготовленные смеси, а затем лизоцим добавляли в кюветы для

стимулирования оттока K^+ , который контролировался через определенные промежутки времени по изменениям интенсивности флуоресценции пленки. При выходе K^+ из бактерий в раствор интенсивность флуоресценции П-9-С4 постепенно возрастала. На Рисунке 21 показано время и концентрация K^+ , зависящая от концентрации бактерий, измеренная с использованием пленки П-9-С4.

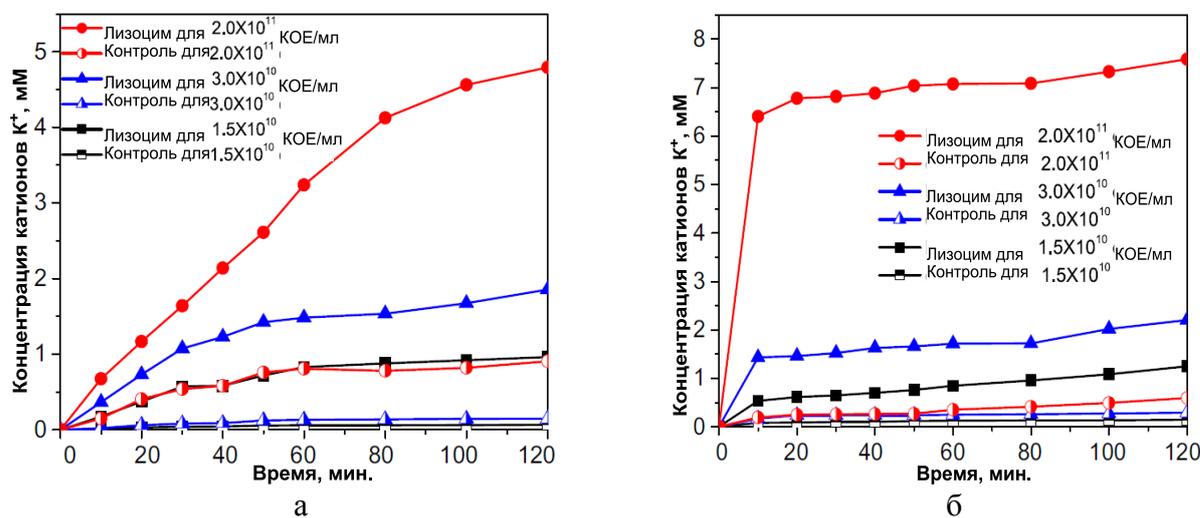


Рисунок 21 – Влияние лизоцима на высвобождение ионов K^+ из *E. coli* (а) и *B. subtilis* (б), визуализированного пленкой П-9-С4 [105]

В случае *E. coli* K^+ сигнал медленно возрастал с течением времени, тогда как в случае *B. subtilis*, наблюдается быстрый отклик в течение первых 10 минут, а затем медленным в течение остального времени. Разница между *E. coli* и *B. subtilis* обусловлена антибактериальными свойствами (и эффектами) и активностью лизоцима, которые сильнее и быстрее проявляются для *B. subtilis* (грамположительные бактерии), чем для *E. coli* (грамотрицательные бактерии). Бактерицидные свойства лизоцима обусловлены его ферментативной активностью как N-ацетилмурамоилгидролазы, что приводит к гидролизу пептидогликана и растворению клеточной стенки. Грамотрицательные бактерии относительно нечувствительны к лизоциму в силу строения их внешней мембраны, которая действует как физический барьер, препятствующий доступу фермента [113].

Таким образом, флуоресцентные чувствительные пленки могут быть использованы для скрининга антибактериальных препаратов и понимания процессов, происходящих с клеткой.

Сенсоры на анион F^- . Известно, что важную роль в широком спектре химических и биологических процессов играют анионы, однако они стали объектом исследований, направленных на развитие сенсоров, только в последнее десятилетие [114-116]. Среди анионов фторид, имеющий наименьший ионный радиус, самую высокую плотность заряда и жесткую основную природу, является привлекательным объектом для создания сенсоров благодаря

своей роли в разнообразных биологических, медицинских и технологических процессах. Поэтому чувствительное и селективное определение фторид-иона стало очень популярной темой, представляющей интерес для ученых, чьи исследования сосредоточены на супрамолекулярной химии гость-хозяин [114; 115].

Знания о значении ионов фторида в биологических и медицинских процессах постоянно возрастают. Теперь известно, что этот анион играет роль в стоматологии и имеет потенциальные возможности для применения при лечении остеопороза [117]. Фторид легко абсорбируется организмом, но выводится медленно. В результате повышение количества фторида может привести к острым проблемам с желудком и почками [118].

Полимер-сенсор на основе полифенилацетилена, содержащий нафталимид **П-10** (Рисунок 22), выступал в роли сенсора благодаря реализации механизма внутримолекулярного переноса заряда [119]. Данный механизм объясняет спектральные изменения интенсивности и сдвиги полос поглощения в присутствии фторид-иона, которые являются достаточными для обнаружения этого аниона в концентрациях от 10 до 100 мкМ. Изменение цвета с бесцветного на желтый (с 360 на 490 нм) и изменение цвета излучения от синего до оранжевого (с 460 на 580 нм) при добавлении фторида легко наблюдались невооруженным глазом.

Для обнаружения анионов был разработан полимерный сенсор **П-11** (Рисунок 22), также содержащий хромофорную группу нафталимида с рецепторным фрагментом тиомочевины [120].

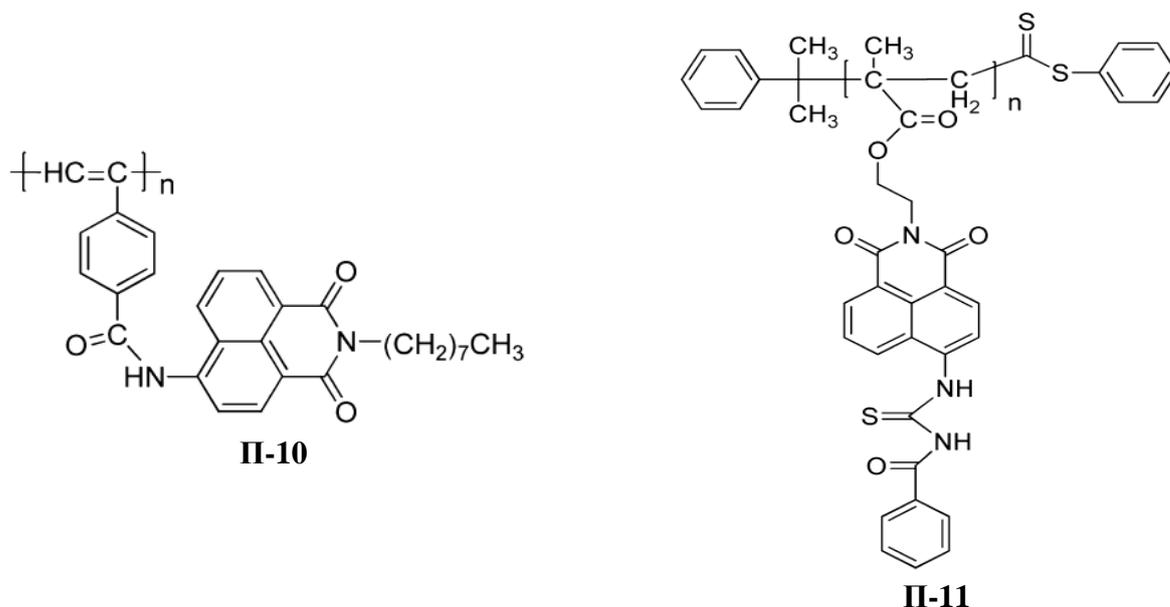
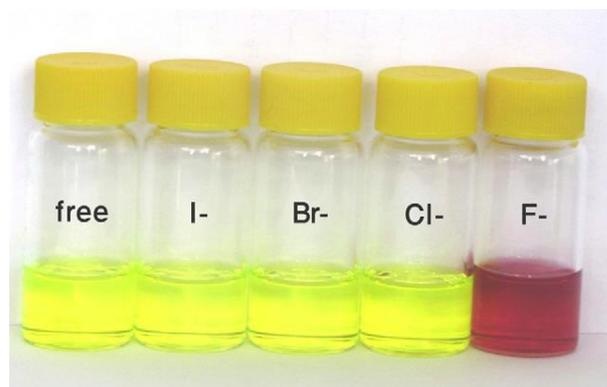
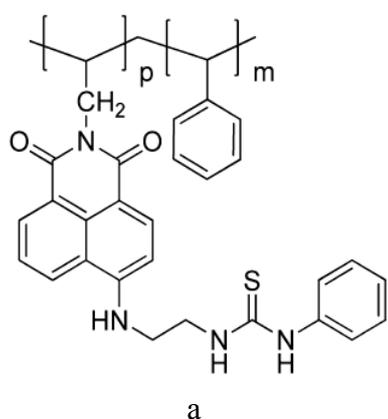


Рисунок 22 – Структуры сополимеров **П-10** и **П-11**

Полимер и соответствующий мономер (**П-11** и **М-11**) имели желто-оранжевый цвет при низких концентрациях аниона, тогда как только при более высоких концентрациях F^-

наблюдалось изменение цвета до оранжевого-пурпурного. Данное изменение цвета объясняется [119] депротонированием NH-группы тиомочевины.

N-аллил-4-аминозамещенный 1,8-нафталиimidный краситель **M-12** (Рисунок 23), содержащий функциональную группу тиомочевины, проявляет интенсивную желто-зеленую флуоресценцию [62]. Были изучены фотофизические характеристики красителя и его сополимера в растворе N,N-Диметилформамид (ДМФА) и тонкой пленке в присутствии галогенид-ионов (F^- , Cl^- , Br^- , и I^-) с концентрацией $5,0 \times 10^{-5}$ М (Рисунок 23). Свободная радикальная полимеризация красителя **M-12** со стиролом привела к получению полимерного сенсора **П-12** (Таблица 6).



б

а – структура флуоресцентного сополимера **П-12**;

б – изменение цвета красителем **M-12**, после добавления 80 экв. галогенид-ионов

Рисунок 23 – Фотофизические характеристики красителя и его сополимера

Таблица 6 – Основные молекулярно массовые и спектральные характеристики мономера **M-12** полимера **П-12** в растворе ДМФА ($c=1 \times 10^{-5}$ М) и в ДМФА в составе тонкой пленки

	$M_w \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-5}$	M_w/M_n	$\lambda_{абс}$ (нм)	$\lambda_{фл}$ (нм)	$\nu_{абс}-\nu_{фл}$ (cm^{-1})
M-12	–	–	–	440	525	3663
П-12	3,346	0,977	3,42	438	523	3711
пленка	–	–	–	376	505	6793

Добавление ионов фтора вызывало уменьшение интенсивности флуоресценции. В присутствии ионов фтора помимо тушения флуоресценции наблюдалось изменение цвета с зеленого на пурпурный. Было показано, что с помощью полимерного сенсора можно определить фторид в диапазоне концентраций 10-150 мМ.

Полимерный колориметрический и флуоресцентный хемосенсор **П-13** (Рисунок 24) был синтезирован на основе мономера **M-13** [121] и содержал нафалиmidный сигнальный фрагмент с имидной рецепторной группой. Основным преимуществом псевдоживой полимеризации

Также наблюдались изменения в спектрах флуоресценции. При добавлении иона фтора происходило значительное снижение интенсивности флуоресцентного излучения при 468 нм (при возбуждении на 340 нм), батохромный сдвиг (смещение в «красную область») полосы флуоресценции с новым максимумом при 580 нм. Интересным фактом является то, что полимер **П-13** проявляет больший оптический отклик в присутствии фторид-иона, чем мономер. Наконец, добавление F^- приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции полимерных пленок (при 365 нм), указывая на то, что пленки могут также взаимодействовать с ионами F^- .

Приведенные выше примеры являются хорошей основой для создания удобных сенсоров для анализа концентрации F^- в окружающей среде.

1.1.2. Флуоресцентные маркеры на примере полимерных ингибиторов солеотложения

В настоящее время основным направлением борьбы с солеотложениями в теплоэнергетике является создание и применение эффективных ингибиторов солеотложений. В течение длительного периода времени основными реагентами, используемыми для этих целей, являлись фосфонаты и другие реагенты на основе фосфора. Для этого класса соединений разработаны надёжные аналитические методы, позволяющие определять содержание реагента в водооборотной системе и осуществлять его мониторинг, но, тем не менее, вопросы повышения экспрессности методов анализа сохраняют актуальность и в настоящее время. Однако, в связи с бурным развитием и внедрением в теплоэнергетику ингибиторов на основе органических полимеров (в особенности, биоразлагаемых полимеров) [122], возникла необходимость разработки соответствующих методов определения полимеров в водооборотных системах (в особенности, полиакрилатов, полиаспартатов, полималеатов и полисукцинатов) [123].

Эффективность использования ингибиторов солеотложений основана на точности поддержания оптимальной концентрации ингибитора в рабочей среде, поэтому все большее значение приобретают экспресс-методы ее мониторинга «в реальном времени» без отбора проб, позволяющие осуществлять управление дозированием реагента. Поэтому перспективным является использование оборудования, оснащенного флуоресцентным датчиком, улавливающим флуоресцентный отклик активного компонента. В связи с чем, в последнее десятилетие отмечается значительный рост числа патентов и научных статей по данной тематике [124].

Значительное количество работ посвящено применению в качестве флуоресцентной метки производных иминов нафталевой кислоты. Данный класс соединений уже нашел широкое практическое применение в качестве флуоресцентных маркеров в биохимическом анализе, сенсорах [125; 126]. Это обусловлено как синтетической доступностью производных 1,8-нафталиминов [8], в том числе производных, содержащих функциональные группы для

полимеризации [127], так и их перспективными оптическими характеристиками (интенсивное поглощение, высокие квантовые выходы флуоресценции, высокая фотостабильность, чувствительность фотофизических характеристик к внешнему окружению и природе вводимых заместителей).

В качестве мономера при получении ингибитора солеотложения в водооборотных системах в работе [124] был использован N-аллил-4-метокси-1,8-нафталимид **M-14** (Рисунок 26).

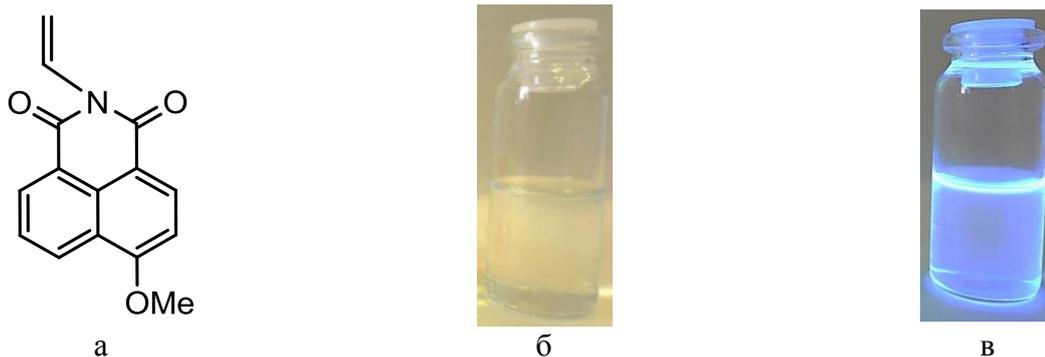


Рисунок 26 – Структура N-аллил-4-метокси-1,8-нафталимида **M-14** (а) и его растворы в стандартных условиях (б) и при УФ излучении $\lambda=365\text{nm}$ (в)

Затем он был сополимеризован с акриловой кислотой (с получением **П-14А** – сополимера акриловой кислоты – N-аллил-4-метокси-1,8-нафталимида), а также fumarовой и акриловой кислотой (с получением **П-14Б** – сополимера акриловой кислоты – fumarовой кислоты – N-аллил-4-метокси-1,8-нафталимида) (Рисунок 27).

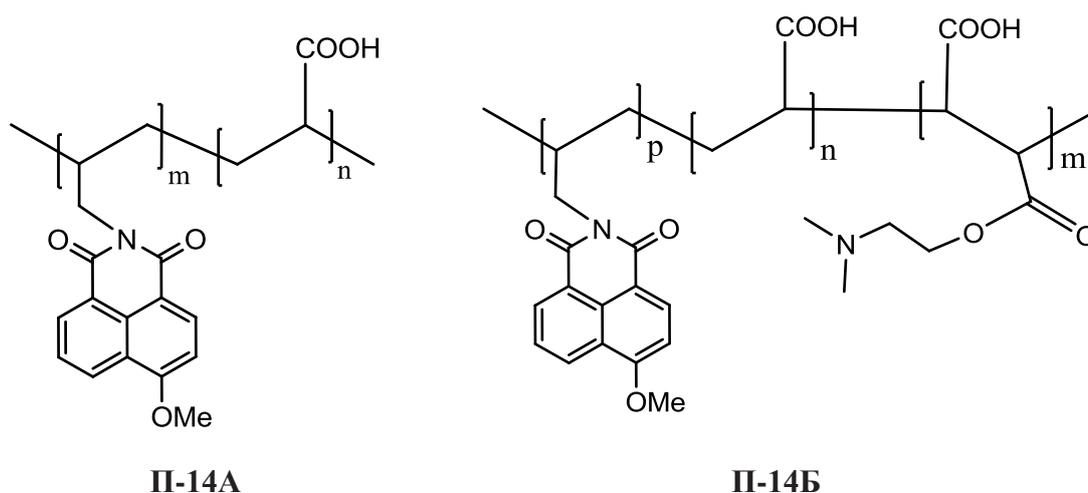


Рисунок 27 – Структуры флуоресцентных сополимеров **П-14А** и **П-14Б** на основе -аллил-4-метокси-1,8-нафталимида

На спектрах полученных флуоресцентных ингибиторов наблюдается линейная зависимость интенсивности флуоресценции на длине волны $\lambda_{\text{фл}}=463$ нм от концентрации, типичная зависимость для **П-14А** на Рисунке 28.

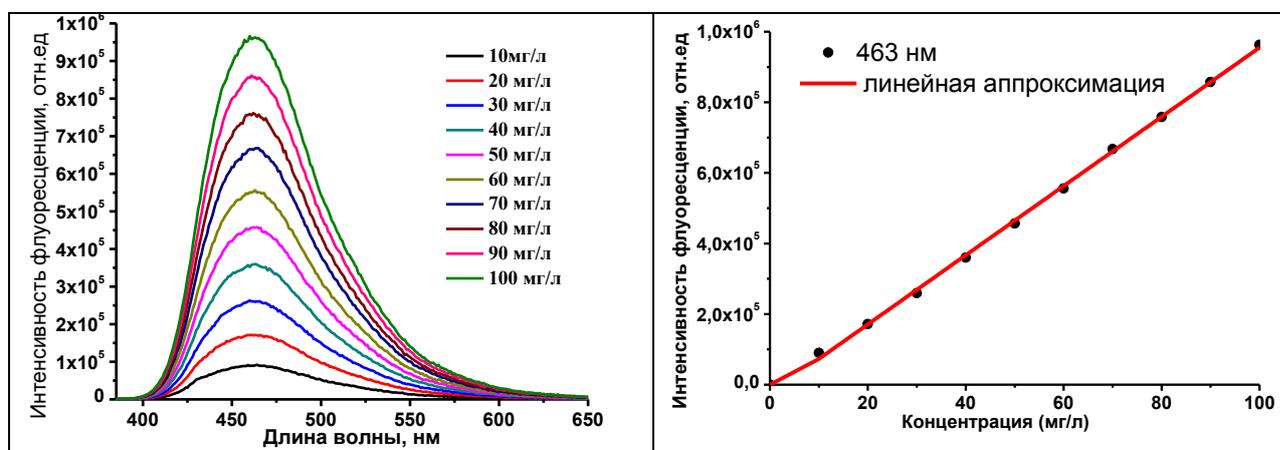


Рисунок 28 – Интенсивность флуоресценции **П-14А** при различных его концентрациях в водных растворах

Зависимость между концентрацией **П-14А** и интенсивностью флуоресценции характеризуется линейным откликом с коэффициентом корреляции $r=0,9991$. Данная линейная зависимость может быть использована для количественной оценки содержания (концентрации) ингибитора **П-14А** в водных растворах. Для **П-14А** и **П-14Б** предел обнаружения $D_r = 0,50$ $\text{мг} \times \text{дм}^{-3}$. D_r рассчитывали по формуле: $D_r = 3\sigma/k$, где σ – стандартное отклонение из серии полученных измерений интенсивности флуоресценции (в воде), а k – наклон полученной кривой. Полученная линейная зависимость обеспечивает удобное и точное измерение концентрации полимера в широком диапазоне и позволяет с высокой точностью определять онлайн (и без отбора проб) содержание полимера в растворе с помощью оптической спектроскопии.

Обычно использование флуорофорного фрагмента либо не изменяет эффективность ингибитора, либо даже обеспечивает ее некоторое улучшение. Такое сравнение было приведено на примере ингибиторов **П-14А** и **П-14Б** (Таблица 7) [124].

Таблица 7 – Сравнение эффективности ингибирования при наличии и без флуоресцентной метки

Флуоресцентный ингибитор	Концентрация ингибитора, $\text{мг} \times \text{дм}^{-3}$	Эффективность ингибитора, %	Концентрация ингибитора, $\text{мг} \times \text{дм}^{-3}$	Эффективность ингибитора, %
	CaCO_3		CaSO_4	
П-14А	10	49±3	10	73±3
П-14Б	10	44±2	10	61±2

Также в статье [124] сообщается о влиянии катионов фона на квантовый выход флуоресцентного полимерного ингибитора (Таблица 8). Было показано, что на оптические свойства **П-14А** представленные катионы оказывают меньшее влияние, чем на сополимер **П-14Б**. Поэтому авторы работы [124] делают вывод о том, что флуоресцентный фрагмент выступает в роли флуоресцентного маркера, а не в качестве оптического сенсора.

Таблица 8 – Зависимость интенсивности флуоресценции ингибитора от присутствия в растворе катионов при различной концентрации [124]

Ингибитор, 10 мг×дм ⁻³	Катион									
	Ca ²⁺		Mg ²⁺		Zn ²⁺		Cu ²⁺		Fe ³⁺	
	Концентрация катиона, мг×дм ⁻³									
	20	200	10	100	2	20	0,5	5	0,3	3
Изменение интенсивности флуоресценции (FE), %										
П-14А	100±1	93±1	100±1	100±1	97±1	96±1	91±1	74±1	99±1	94±1
П-14Б	81±1	71±1	91±1	84±1	93±1	85±1	90±1	74±1	94±1	62±1

Ковалентную пришивку флуоресцентного фрагмента в полимер можно осуществлять двумя способами. В первом случае введение флуорофорных звеньев проводится непосредственно в процессе полимеризации. Во втором – флуорофор связывается с уже готовой полимерной матрицей. Наиболее часто используется первый подход. Для радикального синтеза используют мономеры, содержащие карбоксилатные, сульфоновые или полиалкиленоксидные группы (акриловые, метакриловые или малеиновые кислоты) и красители с активной двойной связью. Реакция протекает в водном растворе, инициирование персульфатами, H₂O₂, бензоилпероксидом или 2,2'-азобисизобутиронитрилом (0,1-1,0%, масс.). Также используются такие регуляторы молекулярной массы, как сернистые соединения или гипофосфит натрия. Эти регуляторы поддерживают молекулярные массы в пределах от 2000 до 200000 Да. Известно [2], что низкая молекулярная масса M_w полимера (1000 Да <M_w <10000 Да) обеспечивает на практике наиболее эффективное ингибирование.

Как правило, флуоресцентные маркеры должны удовлетворять следующим требованиям: (1) синтетическая доступность красителей для полимеризации; (2) химическая стабильность красителя во время полимеризации; (3) минимальное влияние красителя на полимерную структуру и на ее M_w; (4) полимерная структура не должна влиять на оптические свойства маркера.

В качестве флуоресцентного мономера **M-15** [128] компанией Ecolab USA Inc. (США) описаны соединения, на базе которых получают полимерные ингибиторы солеотложения в водооборотных системах. Флуоресцентные мономеры представляют собой имидные производные функционализированных в кольцо 3,4-7Н-бензо[d,e] антрацендикарбоксилатных

кислот или их аналогов с СО или гетероатомами в положении 7. Наиболее интересным является N-(3-N',N'-диметиламинопропил)бензо(k,l) ксантен-3,4-дикарбоксил имид 2-гидрокси-3-аллилоксипропил четвертичная соль M-15 структура, которой представлена на Рисунке 29.

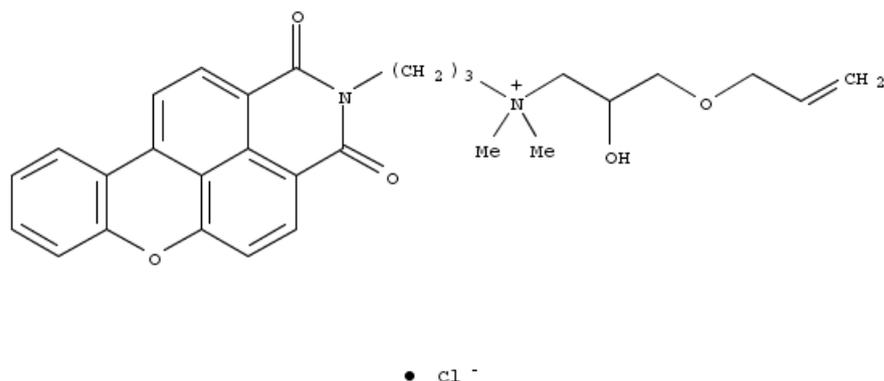


Рисунок 29 – Структура флуоресцентного мономера **M-15**

В патенте [129] Института опреснения морской воды и её комплексного использования (г. Тяньцзинь, КНР) предложен флуоресцентный мономер на основе производного 1,8-нафталимида **M-16** (N-(2-(метилакрилокси)этил)-N,N-диметил-2-((N'-н-пропил-4,5-нафталиמיד)амино)этиламмоний бромид), входящий в состав полимерного ингибитора солеотложения в системах циркуляции/опреснения морской воды (Рисунок 30).

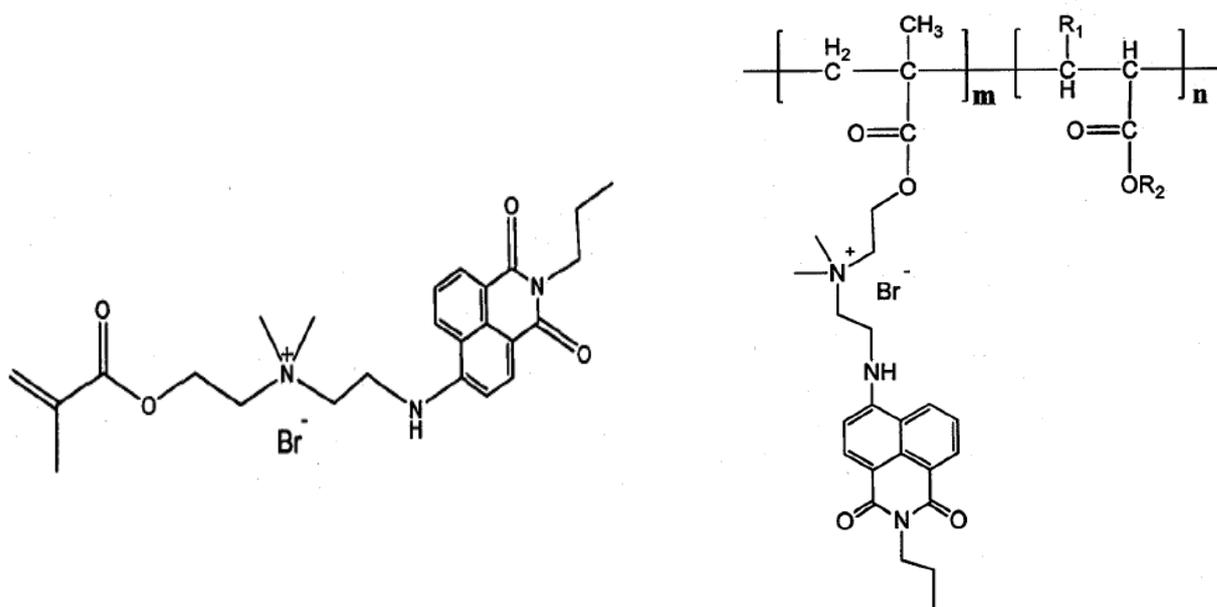


Рисунок 30 – Флуоресцентный мономер **M-16** и полимер **P-16** [129]

Полимерный ингибитор **P-16** получают посредством сополимеризации флуоресцентного мономера **M-16** и акрилового мономера (акриловой кислоты, метакриловой кислоты,

метилакрилата, этилакрилата) при 60-100°C в присутствии инициатора полимеризации. Причем полимерный ингибитор имеет следующий состав $m = 1-2$; $n = 10-120$; $R_1 = H$ или $-CH_3$; $R_2 =$ метил, этил, *n*-пропил или $-CH_2CH(OH)CH_3$.

В патенте [130] Наньтунского Университета (г. Наньтун, КНР) описан полимерный ингибитор солеотложения в водооборотных системах (Рисунок 31), который получают сополимеризацией флуоресцентного мономера, акриловой кислоты и аллилсульфоната натрия в присутствии инициатора полимеризации (персульфата аммония) и гипофосфита натрия. В качестве флуоресцентного мономера используют 4-(*N'*-метил-*N'*-аллил-1-пиперазинил)-*N*-метил-1,8-нафталимид аллилхлорид **М-17**.

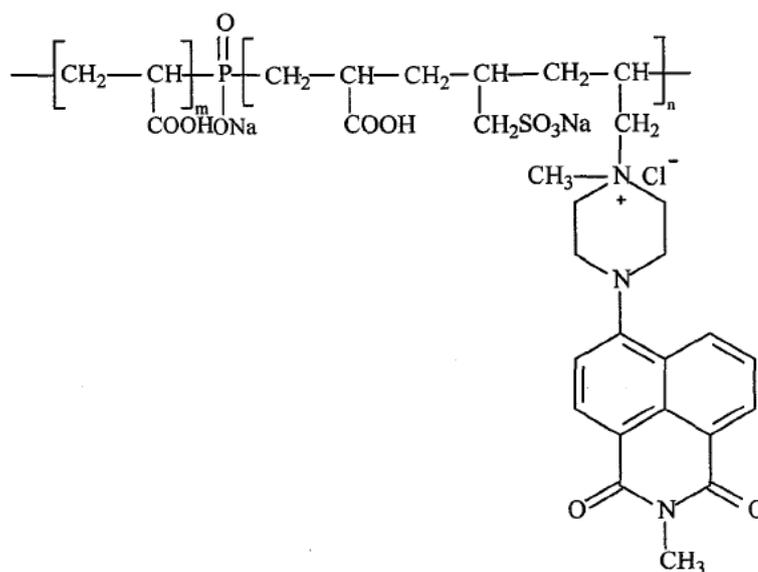


Рисунок 31 – Структура флуоресцентного ингибитора **М-17** ($n, m = 1-20$)

Замена атома азота в 4-положении нафталимидного ядра на атом кислорода позволяет сдвинуть максимум флуоресценции в голубую область спектра [131]. Так, в патенте [132] Нанкинского Университета Науки и Технологии (КНР) описан полимерный ингибитор коррозии и солеотложения, в состав которого входит флуоресцентный фрагмент 4-метокси-*N*-3-диметиламинопропил-нафталимид аллилхлорид.

В патентах-аналогах [133] Nalco Company (США) предложены флуоресцентные мономеры (Рисунок 32), которые используются для получения полимерных ингибиторов солеотложения в водооборотных системах путём сополимеризации с акриловым мономером.

В работе [133] представленные ингибиторы подразделены на два вида: флуоресцентный мономер вида I и вида II (Рисунок 32). Для вида I характерно, что $n = 1-10$; $R_6, R_7 =$ алкил; $R_8 =$ аллил, алкил, винилбензил или 2-гидрокси-3-аллилокси-пропил; $R_5 =$ алкил, алкиламино группа, гидроксиалкил или аллил; $D = O$ или N или S или отсутствует; $X =$ анион (противоион);

Наиболее предпочтительным мономером вида I является четвертичная соль N-аллил-4-(2-N',N'-диметиламиноэтоксинафталимида и метилсульфата (Рисунок 32).

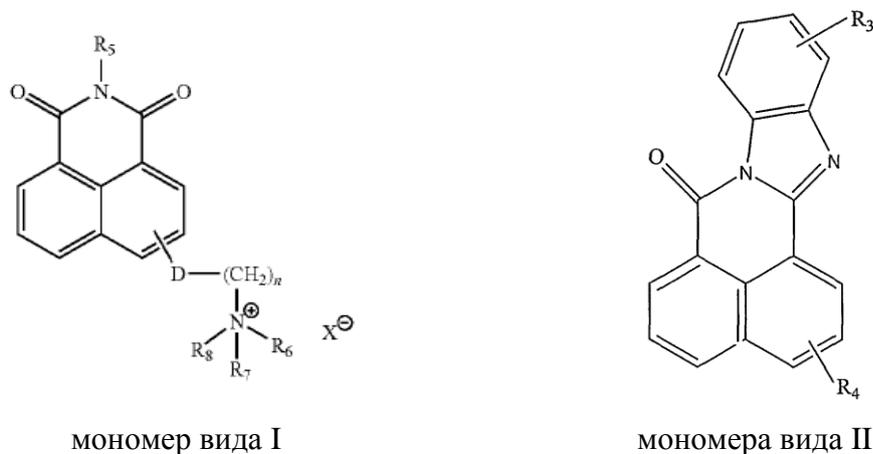


Рисунок 32 – Общая схема флуоресцентного мономера вида I и вида II

Общая схема флуоресцентного мономера вида II представляет собой производные 1,8-нафталимида, где R_3 = сульфокислота или её соли, карбоновая кислота или её соли, аллилокси группа или винилбензилокси группа; R_4 = сульфокислота или её соли, карбоновая кислота или её соли; при условии, что R_3 или R_4 = сульфокислота (либо её соли) или карбоновая кислота (либо её соли). А наиболее предпочтительным мономером II типа является 6-винилбензилокси-4'-карбокси-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол.

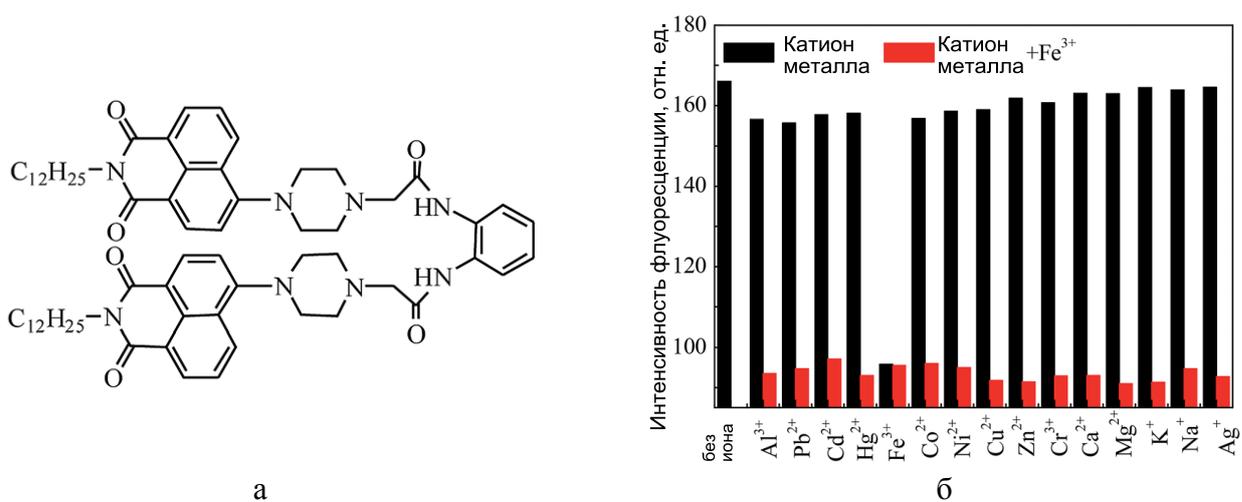
Таким образом, выше были рассмотрены имеющиеся в литературе примеры флуоресцентных ингибиторов – флуоресцентных полимерных сенсоров, которые находят важное применение в современной промышленности.

1.2. Оптические сенсоры на основе поливинилхлорида и органических сенсорных молекул

В оптическом сенсоре чувствительная фаза состоит из рецепторов-красителей, иммобилизованных в органических или неорганических матрицах. Взаимодействие с анализируемым веществом изменяет поглощение или флуоресценцию чувствительного слоя. Используется несколько методов для иммобилизации реагентов в оптических датчиках: ковалентное связывание [134], электростатическое притяжение к полимеру [135] и включение (захват) в гидрофобную матрицу [136]. Физическая иммобилизация используется в случае, когда липофильные хромоинофоры и селективные нейтральные носители ионов растворяются в растворах полимеров и включаются в мембраны [137]. Оптоды разрабатываются для определения различных аналитов: катионов, анионов, молекул в растворах и в газовой фазе [138-142].

Поливинилхлорид (ПВХ) является наиболее широко используемой полимерной матрицей при приготовлении оптических чувствительных мембран из-за его низкой стоимости, хороших механических характеристик и легкости пластификации [143]. Пластификаторы, такие как ди-(2-этилгексил)фталат, обычно добавляют в ПВХ-матрицу для улучшения гибкости и чувствительности мембраны [144]. Кроме того, иммобилизация флуоресцентного сенсора является решающим фактором, поскольку влияет непосредственно на работу сенсорной мембраны, определяя стабильность, время отклика и чувствительность полимерного сенсора [81; 74]. Возможно проведение ковалентной и нековалентной иммобилизации органических сенсорных молекул в состав полимеров. Ковалентное введение может решить проблему предотвращения вымывания флуоресцентных молекул и повысить срок эксплуатации полимерного сенсора. Однако, процесс получения таких мембран является сравнительно сложным и трудоемким [35]. Нековалентная иммобилизация – это достаточно простой и недорогой метод введения флуоресцентного сенсора, однако вымывание индикатора из мембраны является проблемой, поскольку его потеря приводит к уменьшению времени жизни полимерного сенсора [73]. Поэтому разработка флуоресцентной сенсорной мембраны, полученной путем нековалентной иммобилизации сенсорных молекул в состав полимерной матрицы, с высокой стабильностью, малым временем отклика и возможностью ее многократного использования остается актуальной задачей.

Например, авторами [145] была предложена новая флуоресцентная сенсорная мембрана (СМ-1), в которой ПВХ, производное нафталимида, содержащее длинные углеводородные цепи (Л-1) и полиоксиэтиленовый эфир касторового масла, использовали в качестве матрицы, люминесцентного индикатора и пластификатора соответственно (Рисунок 33).



а

а – структура флуоресцентного сенсора Л-1;

б

б – зависимость интенсивности флуоресценции мембраны СМ-1 от природы добавляемого катиона

Рисунок 33 – Структура Л-1 и оптические свойства содержащей его мембраны [145]

Наличие двух длинных гидрофобных углеводородных цепей с относительно большой молекулярной массой делает Л-1 совместимым с ПВХ и приводит к затруднению миграции Л-1 из СМ-1 в водный раствор, эффективно препятствуя вымыванию Л-1. Полиоксиэтиленовый эфир касторового масла, являясь амфифильным соединением, увеличивает гидрофильность и пластичность сенсорной мембраны, таким образом, обеспечивая быстрое проникновение ионов в СМ-1 и, соответственно, сокращая время отклика. Диаграмма, демонстрирующая селективность сенсорной мембраны к Fe^{3+} (1,0 мМ) в присутствии других распространенных катионов металлов (1,0 мМ) в водном ацетатном буфере при $\text{pH}=5,0$, $\lambda_{\text{взб}}=365\text{нм}$, представлена на Рисунке 33б. Черные и красные прямоугольники показывают интенсивность флуоресценции в отсутствие/присутствии Fe^{3+} . Результаты показывают [145], что СМ-1 может распознавать Fe^{3+} в водных растворах, демонстрируя тушение флуоресценции, и обладает высокой селективностью в отношении Fe^{3+} по сравнению с рядом ионов металлов. Кроме того, показана возможность многократного использования СМ-1, малое время отклика: менее 20 с, удовлетворительная стабильность и низкий предел обнаружения $4,0 \times 10^{-7}\text{М}$.

СМ-1 использовали для определения Fe^{3+} в водопроводной воде, чтобы определить возможность практического применения представленного материала. В соответствии с литературными данными применялось спектрофотометрическое титрование [146]. Результаты показали линейную зависимость интенсивности флуоресценции СМ-1 от концентрации Fe^{3+} . На основании градуировочного графика стандартных растворов была рассчитана концентрация ионов железа. Полученные данные свидетельствовали об относительном стандартном отклонении 1,5%. Таким образом, полученный флуоресцентный полимерный сенсор имеет обширное потенциальное применение и значение, а запатентованный способ получения сенсорной мембраны может быть использован в будущем в аналогичных исследованиях [147].

Также сенсором на ион Fe^{3+} является оптодная мембрана на основе ПВХ с N, N'-ди [3-[2-(3-тиинил) этил] фенил] периленовой-3,4,9,10-бис-(дикарбоксиимидом) Л-2 в качестве флуорофора (Рисунок 34) [148].

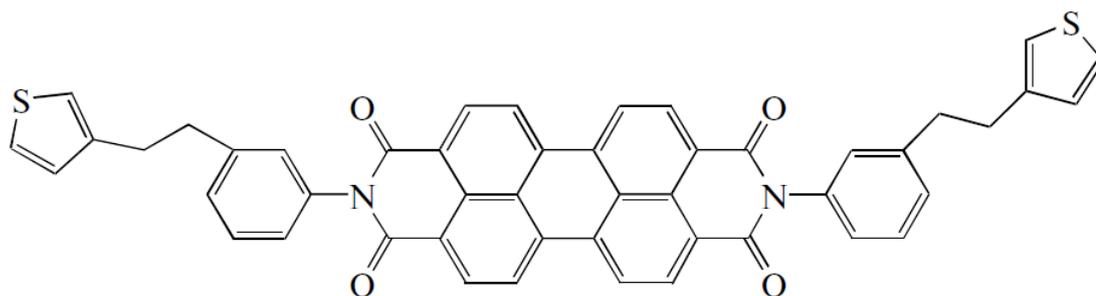


Рисунок 34 – Структура красителя-флуорофора Л-2 [148]

Оптические мембраны были получены из композиции, которая содержала 120 мг ПВХ, 240 мг пластификатора ди-(2-этилгексил)фталат, 7,2 мг красителя Л-2 (2 ммоль/кг полимера), эквивалентное количество (1:2) тетраакис(4-хлорфенил) бората калия и 1,5 мл ТГФ. Готовая смесь содержала 33% ПВХ и 66% пластификатора по массе, что встречается в литературе достаточно часто [149].

Рабочий диапазон рН, в котором можно использовать такую сенсорную мембрану, составлял рН=4-10; регулировка осуществлялась путем добавления по каплям 0,1М $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}^-$ (рН 4-6), 0,1М $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (рН 7-8) и 0,1М $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ (рН 9-10). Интенсивность флуоресценции мембраны измеряли при каждом значении рН. Оптимальные значения рН затем применялись для определения содержания ионов $1 \times 10^{-3}\text{M Fe}^{3+}$ (Рисунок 35).

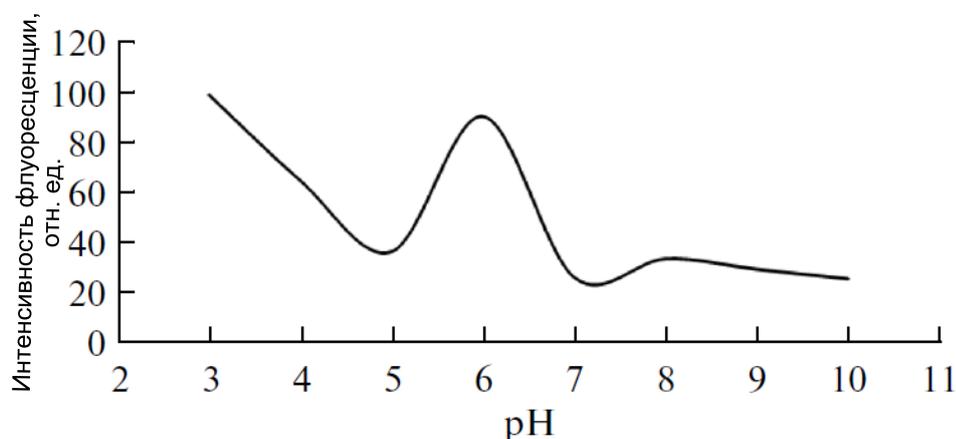


Рисунок 35 – Влияние рН на отклик сенсорной мембраны на основе Л-2 в присутствии Fe^{3+} при $c=1 \times 10^{-3}\text{M}$ [148]

Из рисунка 35 видно, что интенсивность флуоресценции имеет максимальное значение при рН=6, то есть это значение можно принять за оптимальный рН для данного сенсора [148]. При более низких значениях рН интенсивность флуоресценции снижалась, что объяснялось связыванием протона амидным азотом.

Для исследования селективности полимерного сенсора к железу оценивался потенциальный ответ мембраны в присутствии не только катионов, но и анионов (Рисунок 36).

Было показано [148], что сенсор высокоселективен для железа по сравнению со многими катионами, такими как Li^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Pb^{2+} , As^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Na^+ (Рисунок 36а). Были также исследованы эффекты, наблюдаемые в присутствии некоторых анионов, в частности, NO_3^- , HPO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , F^- , Cl^- , I^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} (Рисунок 36б). Максимальное относительное изменение флуоресценции наблюдалось с Fe^{3+} .

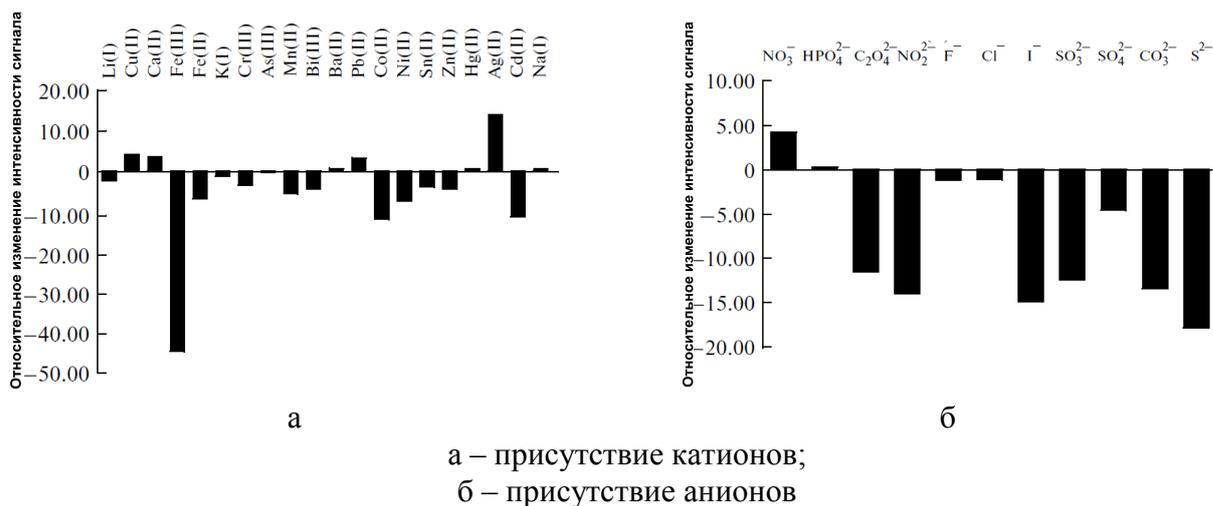


Рисунок 36 – Относительное изменение интенсивности флуоресценции мембраны на основе Л-2 в присутствии ионов [148]

Другие катионы и анионы не взаимодействовали с флуорофором. Селективная и сильная реакция красителя Л-2 на Fe³⁺ объясняется природой Fe³⁺ (тушения флуоресценции). Уменьшение интенсивности флуоресценции было в большей степени в случае присутствия Fe³⁺, чем Fe²⁺ и другими возможными катионами и анионами. При этом в диапазоне концентраций Fe³⁺ от 1×10⁻⁶ М до 2,5×10⁻³ М была получена хорошая линейная корреляция со значением квадратичного отклонения R² = 0,97. Предел обнаружения Fe³⁺ оказался равным 5,0×10⁻⁷М. При постоянном значении рН = 6,0 наблюдалась хорошая воспроизводимость результатов.

Также стоит отметить, что полимерный сенсор предполагает его многоразовое использование. Он может быть регенерирован раствором NaH₂PO₄/Na₂HPO₄ со 100%-ной эффективностью. Мембрану сначала промывали 0,01 М раствором HCl, а затем буферным раствором (NaH₂PO₄/Na₂HPO₄) после каждого измерения. Одна сенсорная пленка может использоваться в течение примерно 30 повторяющихся циклов и храниться в насыщенном эксикаторе ТГФ в темноте. Было обнаружено, что сенсорная пленка стабильна в течение 4 месяцев.

Алюминий является третьим наиболее распространенным элементом в земной коре и широко используется в современном обществе, а именно: при обработке воды, изготовлении пищевых добавок, лекарственных средств, а также при производстве легких сплавов и др. [150]. Трехвалентный катион алюминия содержится в большинстве животных и растительных тканей, а также в природных водах во всем мире. Согласно данным Всемирной организации здравоохранения, среднесуточное потребление человеком алюминия составляет 3-10 мг. Предполагаемое еженедельное потребление алюминия человеком оценивается в 7 мг/кг массы тела [151]. Если потребление ионов алюминия превышает способность организма к его

переработке, то избыток осаждается в различных тканях, включая кости, мышцы, сердце, селезенку, печень и мозг. Накопление ионов алюминия в тканях и органах приводит к дисфункции и токсикозу [152]. Al^{3+} является одним из тех ионов, чье негативное влияние на здоровье людей отражается в виде деменции, миопатии, анемии, болезни Альцгеймера, заболеваний костей и суставов [153]. В качестве не жизненно-необходимого элемента алюминий может быть токсичным и при обычных диетических уровнях потребления, накапливаясь и вызывая в долгосрочной перспективе заболевания (хроническая токсичность). Таким образом, обнаружение Al^{3+} важно для контроля его концентрационных уровней в биосфере и его непосредственного воздействия на здоровье человека. Поэтому разработка хемосенсоров, направленные на обнаружение и оценку концентраций ионов алюминия, в настоящее время актуальна [154; 155].

Для чувствительного и селективного определения Al^{3+} был разработан оптод [156]. Этот оптический сенсор был получен путем введения в мембрану на основе ПВХ тридентатного основания Шиффа Л-3, имеющего гидроксильные и тиольные группы, в качестве рецептора (Рисунок 37). Полученный хемосенсор обеспечивал высокую чувствительность и хорошую селективность к иону Al^{3+} даже относительно ионов галлия и индия.

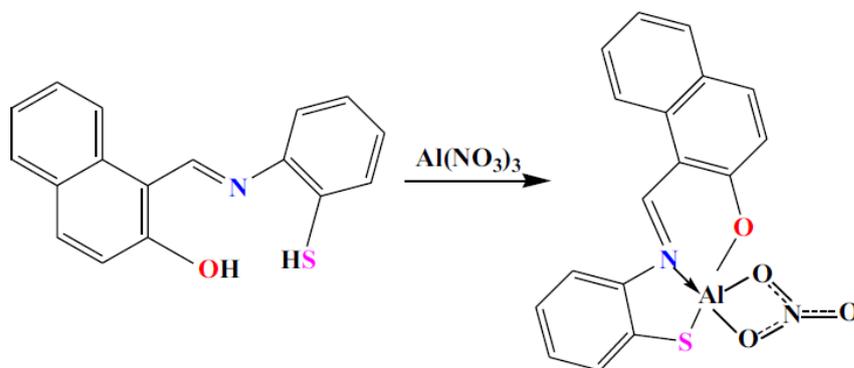
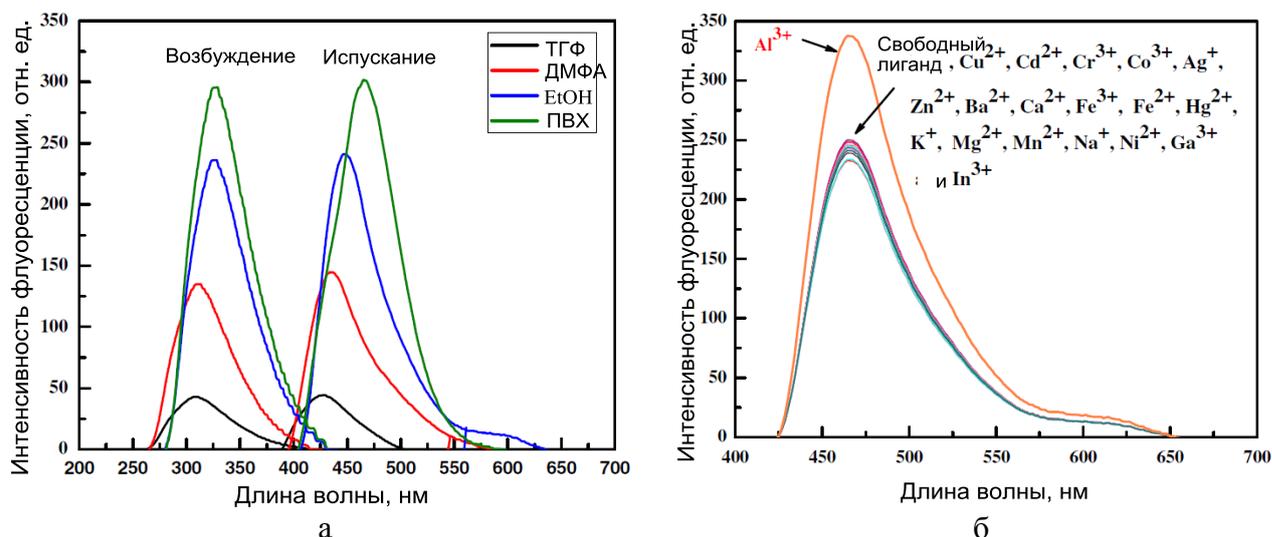


Рисунок 37 – Флуоресцентный сенсор Л-3 и предполагаемое строение комплекса 1:1 H_2L и Al^{3+} [156]

При изучении оптических свойств были получены спектры возбуждения и испускания в различных средах: в тетрагидрофуране (ТГФ) (Рисунок 38), в диметилформамиде (ДМФА), в этаноле, в составе пленки ПВХ. Полученные данные показаны на Рисунке 38а.

Во всех используемых растворителях и пленке ПВХ значения Стоксового сдвига $\Delta_{ст}$ (разность между максимумом возбуждения и излучения), рассчитанные по спектральным данным, были довольно высокими: 119-134 нм (Таблица 9). В ПВХ пленках это значение было наибольшим.



а – спектры возбуждения и флуоресценции Л-3 в различных растворителях и в ПВХ матрице;
б – спектры флуоресценции сенсорной мембраны Л-3 после добавления $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ различных ионов металлов

Рисунок 38 – Флуоресцентные свойства сенсорной мембраны Л-3 [156]

Таблица 9 – Оптические характеристики Л-3 в растворах и в твердой матрице ПВХ [156]

Раствор(1-3)/ Матрица(4)	Длина волны возбуждения, $\lambda_{\text{взб}}(\text{нм})$	Длина волны испускания, $\lambda_{\text{исп}}(\text{нм})$	Стоксов сдвиг, Δ (нм)	Показатель преломления, η	Квантовый выход, ϕ
ТГФ	310	429	119	1,4070	0,025
ДМФА	312	434	122	1,4305	0,016
Этанол	325	450	125	1,3614	0,028
ПВХ	330	464	134	1,5247	0,042

Также, согласно полученным данным, самый высокий квантовый выход флуоресценции Л-3 в исследуемых средах наблюдался в ПВХ. Данный факт объясняется иммобилизацией молекул флуорофора Л-3 в твердой матрице, что приводит к уменьшению внутримолекулярных колебаний, вращений и перегруппировок и, как следствие, происходит увеличение интенсивности флуоресценции [156]. Также было изучено влияние различных по природе катионов металлов на флуоресценцию сенсорной мембраны Л-3 после добавления $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ различных ионов металлов таких как Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} и Al^{3+} (Рисунок 38б). Наблюдалось увеличение интенсивности флуоресценции при добавлении только катиона алюминия. Поэтому авторы считают, что матрица ПВХ является перспективной.

Сенсорные характеристики композиционного материала, такие как рабочий диапазон концентраций и время отклика, зависят от состава мембраны [149]. Были опробованы различные композиции для получения полимерных сенсоров, включающие Л-3, для определения ионов Al^{3+} .

Природа пластификатора играет ключевую роль в селективности мембраны, поскольку оказывает влияние на такие характеристики материала, как диэлектрическая проницаемость, подвижность и взаимодействие с ионофором [157]. Для изучения влияния природы пластификатора были протестированы следующие вещества: диоктилфталат (DOP), ди-2-этилгексилсебакат (DOS), бис (2-этилгексил) адипат (DAO) и орто-нитрофенилоктиловый эфир (NPOE). В качестве оптимального пластификатора для дальнейших исследований был выбран DOA, так как с ним была получена линейная зависимость оптического отклика от концентрации ионов Al^{3+} , которая проявлялась в наибольшем диапазоне концентраций. Количество калий тетраакс (4-хлорфенил) бората (КТрСРВ), использованного для создания ионного обмена между мембраной и анализируемой средой, являлся еще одним компонентом, который влиял на формирование оптического сигнала. При увеличении количества КТрСРВ от 1 мг до 2 мг время отклика уменьшается, и в то же время происходит увеличение диапазона рабочей концентрации. Еще одним параметром состава мембраны является концентрация флуорофора Л-3, оптимальное количество – 1,5 мг. Результаты этих экспериментов приведены в Таблице 10.

Таблица 10 – Оптимизация состава мембраны [156]

Номер мембраны	Состав			Время отклика (мин)	Рабочий диапазон концентраций (М)
	Пластификатор	Л-3 (мг)	КТрСРВ (мг)		
ММ1	DOP	1	1	3	$5,0 \times 10^{-7}$ - $5,0 \times 10^{-3}$
ММ2	DOS	1	1	3	$1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-4}$
ММ3	DOA	1	1	3	$5,0 \times 10^{-8}$ - $4,4 \times 10^{-3}$
ММ4	NPOE	1	1	4	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-4}$
ММ5	DOA	0,5	1	3	$1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-4}$
ММ6	DOA	1	1	3	$5,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-4}$
ММ7	DOA	1,5	1	3	$5,0 \times 10^{-8}$ - $4,4 \times 10^{-3}$
ММ8	DOA	1,5	2	2	$1,0 \times 10^{-9}$ - $4,4 \times 10^{-3}$

Таким образом, для дальнейших исследований был выбран состав мембраны номер ММ8 с массовым соотношением ПВХ: DOA: Л-3: КТрСРВ 33: 66: 0,4: 0,6.

Воспроизводимость результатов и возможность многократного использования являются двумя важными характеристиками при определении пригодности оптического датчика для селективного определения соответствующих ионов в различных растворах. После контакта оптической мембраны с раствором, содержащим аналит, ее необходимо регенерировать с использованием подходящего десорбирующего реагента. В случае ПВХ мембраны, содержащей Л-3, вследствие высокой стабильности комплекса Al^{3+} -ЭДТА ($\log K Al\text{-}ЭДТА = 16,3$ [158]) можно ожидать, что добавление ЭДТА высвободит Al^{3+} из комплекса металл-лиганд. Опыты показали, что раствор 0,01 моль/л ЭДТА может эффективно удалять Al^{3+} из мембраны и

возвращать уровень интенсивности флуоресценции до первоначального значения примерно через 3 минуты (Рисунок 39).

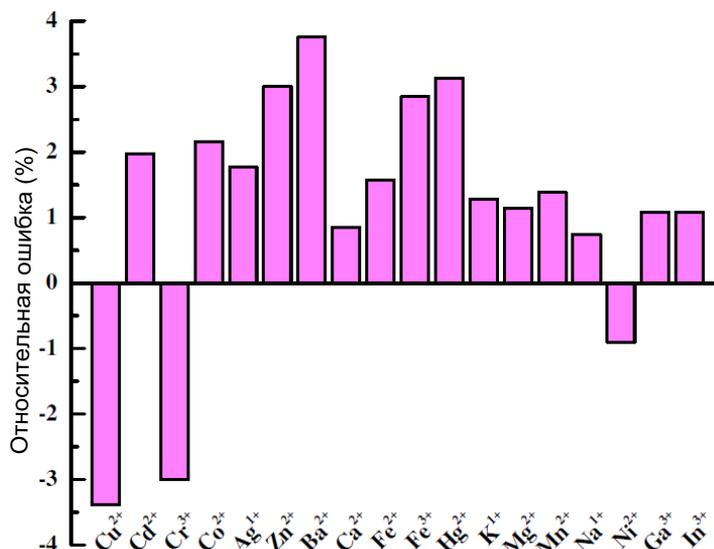


Рисунок 39 – Влияние конкурирующих ионов металлов на определение иона Al³⁺ сенсорной мембраной [158]

Селективность оптического сенсорного композита, который демонстрирует отклик оптода для определяемого аналита в присутствии других ионов, присутствующих в растворе, является, пожалуй, самой важной характеристикой ионселективного сенсора. Селективность хемосенсора на основе Л-3 и ПВХ была проверена для определения Al³⁺ в присутствии других конкурирующих катионов, а именно: Cu²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Hg²⁺, K⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Ni²⁺, Ga³⁺ и In³⁺. Эксперименты осуществляли при постоянной концентрации Al³⁺ при $1,0 \times 10^{-6}$ М, проводили регистрацию интенсивности флуоресценции перед (F_0) и после добавления конкурирующего иона (F) в буферный раствор Al³⁺, (pH=5,5). Полученная относительная ошибка (погрешность) определения рассчитывалась как RE (%) = $[(F - F_0) / F_0] \times 100$. Концентрация конкурирующего иона в 100 раз превышала концентрацию иона Al³⁺. Результаты исследований селективности приведены на рисунке 39. Оказалось, что относительные ошибки для всех конкурирующих ионов составили менее 5%, которые признаны допустимыми. Таким образом, оптический датчик на основе Л-3 обладал хорошей селективностью по отношению к Al³⁺ по сравнению с другими ионами; предел обнаружения был $8,5 \times 10^{-10}$ М.

Возможность практического применения настоящего датчика была проверена путем определения Al³⁺ в питьевой воде, в минеральной воде, водопроводной воде и образцах безалкогольных напитков [156]. Найдено, что сенсор подходит для определения с хорошей точностью концентрации ионов Al³⁺ в таких образцах.

Теоретические основы создания оптических мембран с использованием пластифицированного ПВХ изучаются достаточно продолжительное время [157; 159]. При создании флуоресцентных сенсоров ключевым моментом является конструкция чувствительного флуоресцентного элемента или флуороинофора, который обычно состоит из флуорофора (сигнального фрагмента) и ковалентно связанного с ионофором распознающего фрагмента [160; 161]. Процесс распознавания флуороинофором происходит в ионофорной (рецепторной) части, которая затем преобразует координацию с аналитом в изменение сигнала флуорофора посредством фотоиндуцированных процессов, переноса энергии, заряда, электронов, формирования/распада эксимеров и эксиплексов [160; 161].

Сейчас уже получено множество новых флуорофоров, использованных для создания флуоресцентных оптических сенсоров для высокоселективного и чувствительного детектирования Ag^+ [161], Co^{2+} [162], Hg^{2+} [163; 164], Cu^{2+} [165], Pb^{2+} [166], Zn^{2+} [167], Fe^{3+} [168; 169], Al^{3+} [170] и других ионов. Более того, удалось при использовании в качестве флуороинофора N, N'-бис (дансиламидоэтил) -N, N'-бис (2-пиридилметил) пропилендиамин (Л-4, Рисунок 40) получить сенсорную мембрану на основе ПВХ для селективного детектирования ионов La^{3+} в водных растворах [178].

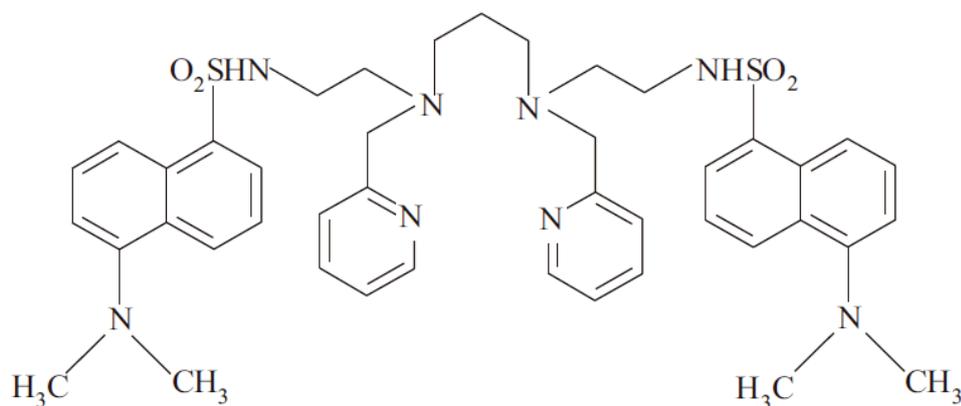
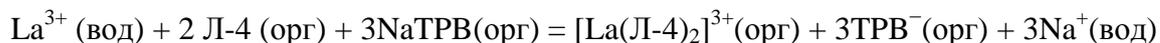


Рисунок 40 – Структура флуороинофора Л-4 [171]

Принцип предложенной сенсорной мембраны основан на включении липофильного флуороинофора Л-4 в пластифицированный ПВХ, содержащий тетрафенилборат натрия NaTPB в качестве соединения, обеспечивающего ионообмен. Флуороинофор Л-4 обладает уникальными комплексообразующими свойствами для ионов La^{3+} , его флуоресценция тушится в результате связывания этого иона. Соединение NaTPB обеспечивает ионный обмен между композитом и аналитом и необходим, поскольку флуороинофор является нейтральным лигандом и, следовательно, не может функционировать как ионообменник. Рассматривая образование комплекса 2:1 между Л-4 и La^{3+} в органической фазе, механизм реакции

предлагаемой оптической системы может быть объяснен следующим ионообменным путем [171].



Поскольку известно, что состав мембраны может в значительной степени влиять на характеристики флуоресцентного отклика и диапазон рабочих концентраций [157; 162-168], были опробованы различные варианты соотношения вводимых компонентов: флуороионофора (Л-4), анионной добавки (NaTPB), ПВХ и различных пластификаторов. Результаты исследования приведены в Таблице 11. Следует отметить, что наилучшие характеристики мембран, как правило, можно получить при соотношении пластификатор/ПВХ 1,6/2,2 [161; 163; 168]. Кроме того, установлено, что природа пластификатора оказывает влияние как на диапазон рабочих концентраций, так и на чувствительность полимерных сенсоров [172].

Таблица 11 – Оптимизация состава мембраны на основе флуороионофора (Л-4) [179]

ПВХ (мг)	Пластификатор (мг)	NaTPB (мг)	Лиганд (мг)	Рабочий диапазон (М)
32	60 (o-NPOE)	3	5	$5,0 \times 10^{-9} - 5,0 \times 10^{-4}$
32	60 (DBP)	3	5	$1,7 \times 10^{-8} - 2,5 \times 10^{-5}$
32	60 (DOS)	3	5	$5,0 \times 10^{-7} - 1,3 \times 10^{-5}$
32	60 (DOP)	3	5	$7,5 \times 10^{-7} - 3,1 \times 10^{-5}$
32	60 (DBP)	3	5	$4,4 \times 10^{-6} - 3,7 \times 10^{-5}$
33	60 (o-NPOE)	3	4	$8,3 \times 10^{-9} - 9,0 \times 10^{-5}$
31	60 (o-NPOE)	3	6	$7,9 \times 10^{-9} - 1,4 \times 10^{-4}$
33	60 (o-NPOE)	2	5	$7,1 \times 10^{-9} - 3,8 \times 10^{-4}$
31	60 (o-NPOE)	4	5	$5,2 \times 10^{-9} - 3,2 \times 10^{-4}$
37	60 (o-NPOE)	3	0	$1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-5}$

Из данных Таблицы 11 [172] следует, что при оптимальном составе мембран использование о-нитрофенил-октилового эфира (o-NPOE) в качестве пластификатора привело к значительному расширению рабочего диапазона концентраций. Такое явление, вероятно, связано с повышенной полярностью o-NPOE по сравнению с другими пластификаторами, что облегчает проникновение иона металла в объем полимерного сенсора на основе ПВХ и Л-4 [157]. Как известно, в жидкостных мембранных оптодах требуется дополнительно обеспечивать перенос аналита из раствора образца в мембрану, чтобы облегчить установление термодинамического равновесия между мембраной и образцом [173]. Таким образом, в предложенном La^{3+} -селективном мембранном датчике, содержащем Л-4 в качестве подходящего нейтрального флуороионофора, было обнаружено, что присутствие липофильной анионной добавки, такой как NaTPB, необходимо для обеспечения соответствующего ионно-обменного равновесия. В работе [171], было обнаружено, что отсутствие NaTPB в значительной

степени уменьшает рабочий диапазон концентрации сенсора, а также приводит к сильному увеличению времени отклика и снижению селективности.

Таким образом, показано, что оптимальным являлось присутствие 5 мг флуороионофора Л-4 в ПВХ мембране, что приводило к лучшему отклику сенсора на La^{3+} . Поэтому, для дальнейших исследований использовалась мембрана номер 1 с оптимизированным соотношением ПВХ: о-NPOE: NaTPB: Л-4 масс.% 32: 60: 3: 5. При этом время отклика до достижения равновесия между сенсорной мембраной и анализируемым раствором (и установления постоянного сигнала флуоресценции) составляло около 2 минут.

Для исследования устойчивости оптической мембраны была изучена интенсивность флуоресценции мембраны в контакте с $1,0 \times 10^{-6}$ М ацетатным буферным раствором (рН=6,0) La^{3+} в течение 2 ч. Исходя из отсутствия изменения интенсивности флуоресценции, измеряемой каждые 15 мин, было обнаружено, что в течение 2 ч вымывания Л-4 из мембраны не происходило. Воспроизводимость результатов сенсорной мембраны оценивали измерением большого количества концентраций La^{3+} с помощью одного сенсора ($n = 5$). Относительные стандартные отклонения 2,1% и 2,3% были получены для $1,0 \times 10^{-6}$ и $5,0 \times 10^{-8}$ М La^{3+} соответственно. Также воспроизводимость была исследована путем получения пяти различных мембран (одного состава) и измерения интенсивности флуоресценции каждой мембраны в присутствии $1,0 \times 10^{-6}$ М La^{3+} (пять повторных определений) в ацетатном буфере с рН=6,0. Полученный коэффициент вариации был равен $\pm 3,3\%$. Оптоды хранили в воздушной среде в течение 2 месяцев (в этот период он не использовался), проведенные после этого эксперименты не обнаружили видимого изменения в сенсорных свойствах. Также стоит отметить, что полученный полимерный сенсорный материал может восстанавливать исходные оптические свойства, Регенерация сенсорного композита осуществляется выдержкой в течение 5 мин в растворе 0,01 М ЭДТА.

Селективность мембраны – обнаружение определенного иона в растворе, содержащем конкурирующие ионы, является одной из наиболее важных характеристик ион-селективного оптода (Рисунок 41).

Эксперименты по определению селективности мембраны на основе Л-4 проводились при постоянной концентрации La^{3+} ($c=1,0 \times 10^{-6}$ М), а затем регистрации изменения интенсивности флуоресценции до (F_0) и после добавления конкурирующего иона на уровне $1,0 \times 10^{-4}$ М (F) в буферном растворе La^{3+} при рН=6. Результаты исследований приведены на Рисунке 41. Относительная ошибка (погрешность) всех тестируемых мешающих ионов составляла менее $\pm 5\%$, что является допустимым.

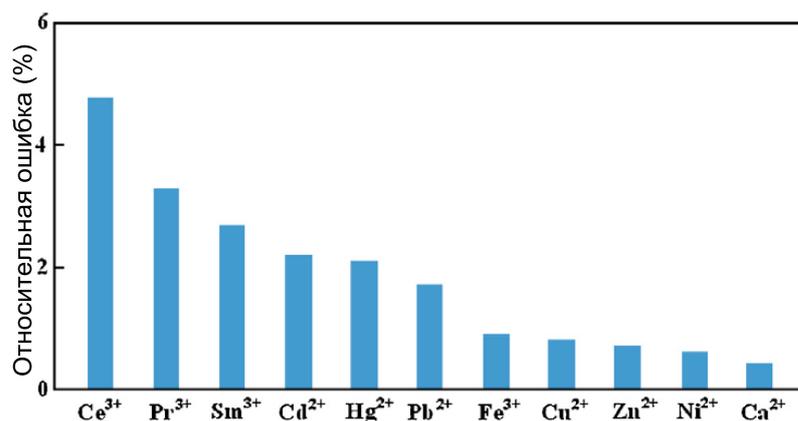


Рисунок 41 – Относительная погрешность в присутствии различных мешающих ионов при определении флуоресценции иона La^{3+} сенсорной мембранной [172]

Поскольку сенсор обладал хорошей селективностью на ион La^{3+} и низким пределом обнаружения $2,0 \times 10^{-9} \text{M}$, то были проведены дополнительные исследования для демонстрации возможности практического применения. Сенсор был использован для определения La^{3+} в водопроводной воде (Таблица 12).

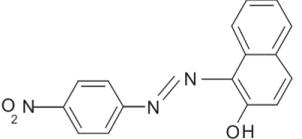
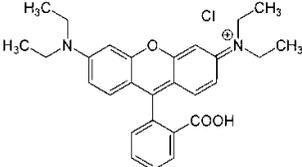
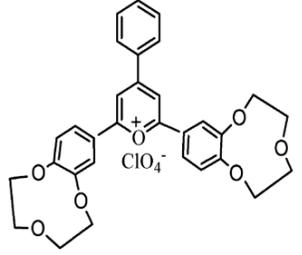
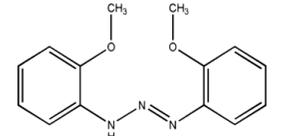
Таблица 12 – Определение иона La^{3+} в водопроводной воде [172]

Образец	Добавка La^{3+} (M)	Найдено (M)	Относительное стандартное отклонение (%)	Определение концентрации (%)
1	–	< Пред. обнар.	–	–
2	$7,50 \times 10^{-6}$	$(7,69 \pm 0,24) \times 10^{-6}$	3,12	102,53
3	$5,00 \times 10^{-7}$	$(4,89 \pm 0,16) \times 10^{-7}$	3,27	97,80
4	$2,50 \times 10^{-8}$	$(2,44 \pm 0,09) \times 10^{-8}$	3,69	97,60

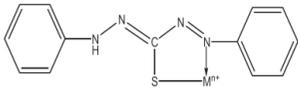
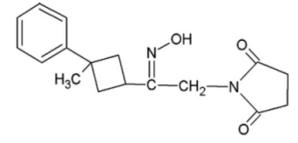
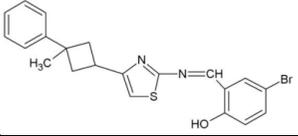
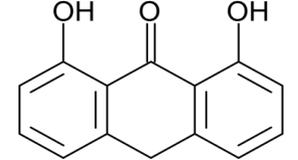
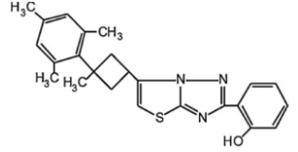
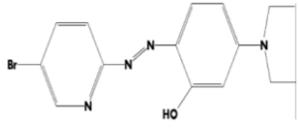
Образцы водопроводной воды использовались без предварительной обработки, концентрация La^{3+} была определена сенсорной мембраной. Показано, что сенсор подходит для определения концентраций La^{3+} с хорошей точностью.

Другие примеры оптических мембран на основе ПВХ и органических рецепторных молекул приведены в Таблице 13, во всех описанных примерах ионы определяли в водных буферных средах.

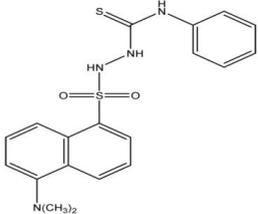
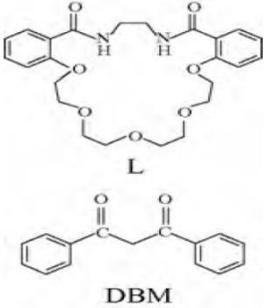
Таблица 13 – Оптические мембраны на основе ПВХ: основные компоненты, оптические свойства и условия эксплуатации [167; 173-183]

Лиганд	Концентрация лиганда	Металл	Концентрация металла (рабочий диапазон) М	A/F*	ПВХ мг	Пластификатор	Ионообменник	ТГФ мл	pH, буфер	Время отклика, мин	Условия регенерации	Литературный источник
	4	Zn(II)	5×10^{-3} – 1×10^{-6}	F	30	2-нитрофенил октиловый эфир (о-нфоэ), 65 мг	КТрСІРВ, 1 мг	2	9 Аммонийный	1	pH4, ацетат буф, 4 мин	[167]
	2,5	Hg(II)	2×10^{-3} – 1×10^{-9}	F	32,5	Трибутил-фосфат, 65 мг	–	2	6,5 Трис	12	0,01 М NaOH+ 0,1 М NaCl	[173]
	1	Hg(II)	$3,2 \times 10^{-3}$ – $2,95 \times 10^{-10}$	A	40	Диизодецил фталат, 100 мг	Тетраэтил-аммоний перхлорат, 2 мг	2	5,0 Цитратный	2-3	Дист. H ₂ O	[174]
	5	Hg(II)	9×10^{-10}	A	31	Трисэтил-гексил-фосфат, 62 мг	Тетрафенил-борат натрия (ТФБNa), 2 мг	2	4,0 Ацетатный	5	0,01 М NaI	[175]

Продолжение таблицы 13

Лиганд	Концентрация лиганда	Металл	Концентрация металла (рабочий диапазон) М	A/F*	ПВХ мг	Пластификатор	Ионообменник	ТГФ мл	рН, буфер	Время отклика, мин	Условия регенерации	Литературный источник
	3	Zn(II)	5×10^{-6} – 5×10^{-8}	A	32	Диэтил-себакат (ДЭС), 65 мг	КТрСРВ, 1-3 мг	1,5	5 КНР**	4	0,1 М HCl, 15 мин	[176]
	1,5	Zn(II)	$1,6 \times 10^{-4}$ – 8×10^{-8}	F	120	Бисэтил-гексил-себакат (ДОС), 240 мг	КТрСРВ, 2 мг (1-3%)	1,5	6 Ацетатный	2-5	рН 6, 0,1М ЭДТА	[177]
	1,12	Cu(II)	$5,7 \times 10^{-4}$ – 1×10^{-8}	F	120	диоктилфталат (ДОФ), 240 мг	КТрСРВ, 1,30 мг	1,5	6 Ацетатный	2,5	0,01 М HCl	[178]
	6	Be(II)	$5,5 \times 10^{-4}$ – $3,3 \times 10^{-6}$	A	21	о-нфоз, 45 мг	ТФБNa, 3 мг(4%)	1	10.5 Боратный	6	Нет	[179]
	1,5	Ni(II)	$4,4 \times 10^{-3}$ – 1×10^{-9}	F	120	бис (2-этилгексил) адипат (ДОА), 240 мг	КТрСРВ, 2 мг	1,5	6 Ацетатный	2	0,1 М ЭДТА, 3 мин	[180]
	2	Tl(III)	$4,5 \times 10^{-4}$ – $2,61 \times 10^{-6}$	A	40	Трибутил-фосфат (ТБФ), 80 мг	–	1	3 Цитратный Ацетатный	3-6	-	[181]

Продолжение таблицы 13

Лиганд	Концентрация лиганда	Металл	Концентрация металла (рабочий диапазон) М	A/F*	ПВХ МГ	Пластификатор	Ионообменник	ТГФ мл	рН, буфер	Время отклика, мин	Условия регенерации	Литературный источник
	3	Tb(III)	1×10^{-2} – 1×10^{-8}	F	30	Бензил ацетон, 65 мг	ТФБNa, 2 мг + КТрСРВ	3	4,7 Ацетатный	1	рН8, $1,0 \times 10^{-2}$ М ЭДТА	[182]
	7	UO ₂ (II)	$4,3 \times 10^{-6}$ – $2,5 \times 10^{-8}$	A	28	Дибензоил-метан, 7 мг + о-нфоз, 56 мг	ТФБNa, 2 мг		4 Ацетатный	<12	Частично $1,0 \times 10^{-3}$ М ЭДТА	[183]

* A/F – тип сигнала сенсора. А – поглощение, F – флуоресценция.
КТрСРВ – Тетраakis(4-хлорфенил)борат калия (Potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate).
NaТРВ (ТФБNa) тетрафенилборат натрия (sodium tetraphenyl borate).
НОЕ (о-нфоз) -2-нитрофенил октиловый эфир (2-nitrophenyl octyl ether).
КНР гидрофталат калия (Potassium hydrogen phthalate).

Исходя из вышеизложенной информации, можно сделать вывод, что при создании флуоресцентных полимерных сенсоров ключевую роль играют состав и соотношение исходных компонентов, так как они определяют все основные свойства хемосенсоров, а именно:

1. Селективность.
2. Чувствительность (предел обнаружения).
3. Рабочий диапазон концентраций и pH (интервал линейной зависимости интенсивности оптического отклика от концентрации аналита).
4. Время отклика (время реакции для достижения равновесия между сенсорной мембраной и анализируемым веществом и установления постоянного сигнала).
5. Воспроизводимость результата (мембраны, подготовленные одинаковым способом должны обладать одинаковыми сенсорными свойствами).
6. Возможность повторного использования.
7. Срок эксплуатации (время, в течение которого сенсорная мембрана не теряет своих свойств. Обычно при хранении вне растворителя).
8. Кратковременная устойчивость (сопротивление к вымыванию молекул флуороионофора из полимерной матрицы при контакте с раствором, содержащим аналит).

Первые семь пунктов являются общими для всех создаваемых полимерных сенсоров. Восьмой пункт важен для сенсорных мембран, в которых отсутствует ковалентная иммобилизация флуороионофора. Это является своеобразной компенсацией за сравнительную простоту получения полимерных сенсоров без ковалентной пришивки молекул флуороионофора.

В подразделе 1.1 литературного обзора даны общие сведения о флуоресцентных свойствах производных 1,8-нафталимида и полученных на их основе сенсорных полимерных материалов на неорганические ионы. Показано, что оптическая платформа 1,8-нафталимида является перспективной, особенно при ковалентном введении флуорофора в состав полимерного флуоресцентного геля, но в литературе отсутствуют примеры получения флуоресцентных криогелей.

В подразделе 1.2 рассмотрены основные принципы работы оптических хемосенсоров на основе ПВХ и органических рецепторных молекул, особое внимание уделено классам органических красителей и подходам их введения в состав полимерной матрицы.

Таким образом, в данной главе рассмотрены два основных подхода в получении оптических сенсорных полимерных материалов: 1) ковалентное введение сенсорной молекулы на стадии синтеза полимера; 2) получение композиционного материала с использованием готового полимера.

ГЛАВА 2. Обсуждение результатов

2.1. Флуоресцентные криогели на основе сополимеров N,N-диметилакриламида и аллилпроизводных 1,8-нафталимида

Несмотря на имеющиеся работы по синтезу и спектральным свойствам люминофорсодержащих полимеров [184; 185], люминесцирующие криогели были синтезированы лишь на основе неорганических соединений [6, 186]. Поэтому целью данной работы на первом этапе было получение флуоресцентных криогелей на основе сополимеров N,N-диметилакриламида и производных 1,8-нафталимида и изучение влияния условий проведения полимеризации на свойства образующихся в результате гелевых материалов.

В наших исследованиях в качестве флуорофорсодержащих мономеров для получения флуоресцентных криогелей были использованы аллильные производные 1,8-нафталимида, обладающего интенсивной флуоресценцией и высокой химической устойчивостью [187]. Данные соединения были предоставлены лабораторией ЛФСМС ИНЭОС РАН (Рисунок 42).

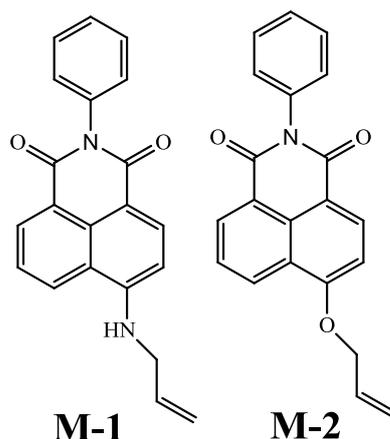


Рисунок 42 – Структурные формулы флуоресцентных мономеров **M-1** и **M-2**

Представленные аллильные мономеры **M-1** и **M-2** содержали в своей структуре двойную связь, необходимую для их использования в сополимеризации с ДМА, и обладали интенсивной флуоресценцией в видимой области спектра с максимумами флуоресценции в воде 557 нм и 491 нм соответственно.

Использованный в данной работе метод синтеза сополимерных флуорофорсодержащих криогелей [188] базируется на ранее обнаруженном явлении образования химически сшитых сетей в результате полимеризации ДМА в неглубоко замороженной водной среде при иницировании окислительно-восстановительной системой персульфат аммония (ПСА) + N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) [189]. С помощью электронного парамагнитного

резонанса (ЭПР) спектроскопии установлено [190], что формирование трехмерной полимерной сетки в данном случае происходит как следствие побочной реакции между карбонильной группой мономера и иницирующим анион-радикалом с образованием двух дополнительных радикалов, которые и могут быть ответственны за образование сшитого полимерного геля. Точная химическая структура собственно узлов таких сеток пока еще неизвестна [190; 191]. Один из возможных вариантов образования химической структуры узлов сетки для случая флуорофорсодержащих криогелей приведен на Рисунке 43.

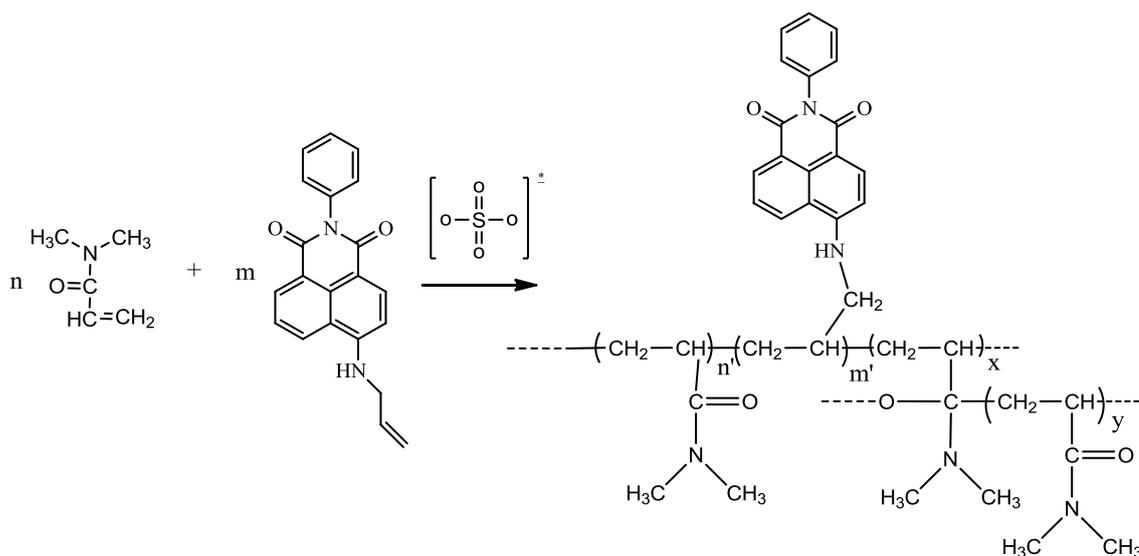


Рисунок 43 – Один из возможных вариантов образования химической структуры узлов сетки для случая флуорофорсодержащих криогелей

В предварительных опытах было найдено, что иницирующая система на основе ПСА и ТМЭД не оказывает разрушающего действия на производные 1,8-нафталимида **M-1** и **M-2**, что подтверждено методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопии).

Поскольку образование криогелей на основе сополимеров N,N-диметилакриламида проводилось в неглубоко замороженной водной среде, то важной характеристикой соединений **M-1** и **M-2** являлась их растворимость в воде или, в случае недостаточной растворимости, в водно-органических смесях с минимально возможным содержанием совместимого с водой органического компонента, чтобы существенно не понижать температуру замерзания исходной системы. Было найдено, что в случае мономера **M-1** можно приготовить водный раствор с концентрацией этого соединения 2×10^{-6} моль/л. Растворимость мономера **M-2** в воде была еще ниже, поэтому при синтезе криогелей с его участием в качестве реакционной среды применялся водный раствор ацетонитрила с концентрацией 5 масс.%.

Синтез сополимерных криогелей и влияние условий реакции на их осмотические свойства. При синтезе сополимерных криогелей ДМА/**M-1** и ДМА/**M-2** варьируемыми

параметрами процесса являлись концентрация ДМА (0,1; 0,2; 0,5; 1,0, 1,5; 2,0 и 5 моль/л) и температура криополимеризации (от минус 10 до минус 30°C), а измеряемыми величинами – выход гель-фракции и степень набухания полученного сшитого полимерного криогеля в воде.

Синтезированные в результате флуорофорсодержащие криогели ДМА/**М-1** или ДМА/**М-2** имели желтую или светло-желтую окраску в отличие от бесцветных полидиметилакриламидных криогелей, сформированных в тех же условиях, но в отсутствие добавок **М-1** или **М-2**. Этот факт на качественном уровне подтверждал встраивание флуоресцентных сомономеров в пространственную полимерную сетку. Поскольку природа заместителя в 4-м положении нафталимида оказывает существенное влияние на положение максимума флуоресценции [192; 193], то сдвиг максимума спектра флуоресценции криогеля на 20 нм по сравнению со спектром флуоресценции раствора соответствующего мономера (Рисунок 44) также свидетельствовал о присутствии флуорофора в структуре сшитого сополимера.

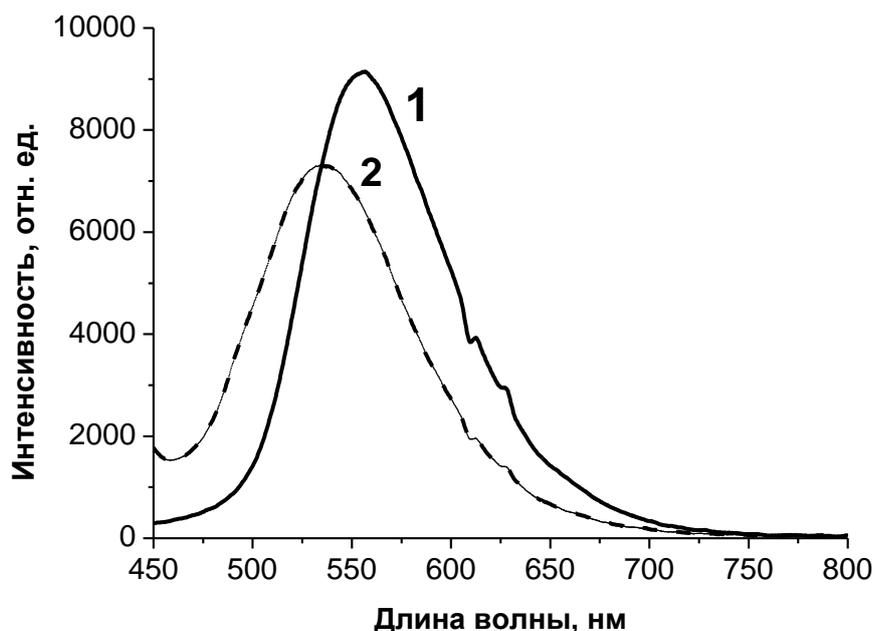


Рисунок 44 – Спектры флуоресценции водного раствора смеси мономеров ДМА и **М-1** (1) и набухшего в воде криогеля, синтезированного сополимеризацией ДМА и **М-1** при минус 20°C (2). Длина волны возбуждения 405 нм, температура 20°C, [ДМА] = 1 моль/л, [**М-1**] = 1×10^{-5} моль/л

Известно, что характеристики криогелей, сформированных из мономерных предшественников, в том числе и на основе ДМА, в существенной степени определяются температурным режимом криотропного гелеобразования, причем температурные зависимости показателей эффективности процесса и свойств образующихся криогелей как правило имеют

колоколообразный (с максимумом или минимумом) вид [194-195]. Поэтому на примере криогеля ДМА/М-1 нами были получены данные о зависимости выхода гель-фракции и степени набухания сополимерной сетки от температуры криосинтеза (Таблица 14).

Таблица 14 – Зависимость свойств сополимерных криогелей от температуры синтеза, [ДМА] = 1 моль/л

Температура, °С	-10	-15	-20	-25	-30
Выход гель-фракции, %	68±4	77±3	82±2	76±3	76±1
Степень набухания, г/г	60±1	48±1	50±2	55±2	60±2

Было найдено, что наибольший (~80%) выход гель-фракции наблюдался при проведении криополимеризации при минус 20°С, а наименьшая степень набухания (~50 г H₂O на 1 г сухого полимера) была свойственна образцам, полученным при минус 15°С и также при минус 20°С, т.е. их сетка была сшита в большей степени по сравнению с криогелями, синтезированными и при минус 10°С, и при минус 25°С или минус 30°С. Исходя из этих данных, в ходе дальнейших исследований синтез всех последующих криогелей проводился при минус 20°С.

Как известно [194; 196], подобный экстремальный характер зависимостей эффективности криотропного гелеобразования и свойств образующихся криогелей от температуры их синтеза обусловлен конкуренцией ряда благоприятных и неблагоприятных факторов. Основными благоприятными факторами являются эффекты криоконцентрирования реагентов в объеме незамерзшей жидкой микрофазы (НЖМФ) и стабилизация короткоживущих реакционных частиц за счет низкой температуры. К главным неблагоприятным факторам относятся очень высокая вязкость НЖМФ и снижение термической подвижности молекул. Вполне очевидно, что все эти факторы «работают» и в случае формирования рассматриваемых здесь криогелей.

Поскольку важным параметром, оказывающим влияние на протекание процесса сополимеризации и свойства полученных продуктов, является концентрация исходных компонентов, то нами была исследована зависимость выхода гель-фракции и степени набухания криогелей ДМА/М-1 в воде от концентрации основного мономера – ДМА, содержание которого в исходном растворе варьировали от 0,1 до 5,0 моль/л. Полученные результаты показаны на Рисунке 45.

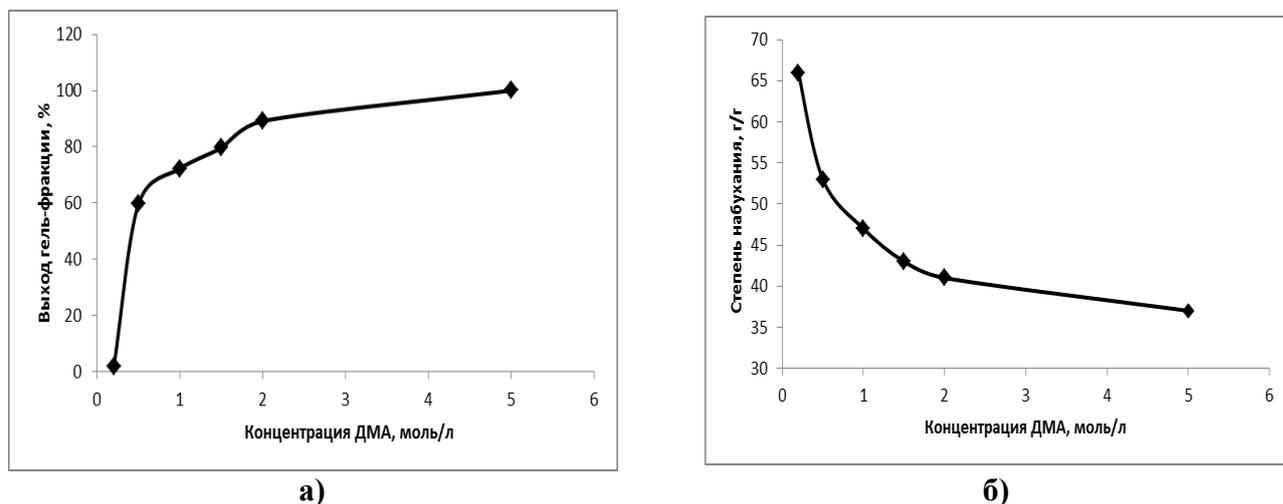


Рисунок 45 – Зависимость выхода гель-фракции (а) и степени набухания ДМА/М-1 криогелей (б) от концентрации ДМА в исходном растворе. $[M-1] = 1 \times 10^{-5}$ моль/л; температура криополимеризации минус 20°C

Выход гель-фракции закономерно возрастал при повышении исходной концентрации мономера (Рисунок 45а), а степень набухания получаемых образцов снижалась (Рисунок 45б). Интересно, что согласно данным кулонометрического титрования с помощью реактива Фишера содержание очень прочно связанной воды в образцах сшитого полимера, высушенных лиофильно и затем в вакууме над прокаленным хлоридом кальция, тоже увеличивалось с повышением исходной концентрации ДМА. Так, например, образец, синтезированный исходя из раствора с $[DMA] = 2$ моль/л, удерживал до 14% влаги, а в «сухом» образце, полученном из раствора с $[DMA] = 5$ моль/л, несмотря на продолжительную дегидратацию, содержалось уже до 25% прочно сорбированной воды. Поэтому ее масса учитывалась нами при определении выхода гель-фракции и при расчете степени набухания соответствующих образцов. По-видимому, для полного удаления влаги из таких сшитых полидиметилакриламидных сеток требуется еще и сушка с нагреванием, что, однако, сопряжено с опасностью термоиндуцируемого дезамидирования боковых цепей.

Значения величин Y и S в зависимости от исходной концентрации ДМА (Рисунок 45) для сополимерных криогелей практически не отличались от тех же показателей для «гомополимерных» криогелей на основе только ДМА [190], тем самым свидетельствуя, что введение в полимеризационную систему небольших количеств сомономера с 1,8-нафталимидным заместителем в боковой цепи не оказывало существенного влияния на результаты такой криополимеризации.

Все эти данные были получены в опытах, где время реакции составляло 24 ч, поскольку ранее было найдено, что для иницируемой окислительно-восстановительной парой ПСА-ТМЭД полимеризации ДМА в неглубоко замороженной водной среде характерен довольно

продолжительный индукционный период [190]. Однако, как на этот эффект могло оказывать влияние присутствие в реакционной системе еще и второго мономера, оставалось неясным. Поэтому мы провели серию экспериментов, где варьировалась продолжительность криополимеризации, а общая исходная концентрация сомономеров ДМА и **M-1** (в данном случае) была одинаковой – $1,0$ и 1×10^{-5} моль/л, соответственно. Полученные результаты суммированы в Таблице 15, где, помимо величин выхода гель-фракции, также приведена качественная характеристика флуоресцентных свойств синтезированных полимерных продуктов.

Таблица 15 – Влияние продолжительности криополимеризации при минус 20°C на образование сшитого криогеля и его флуоресценцию, длина волны возбуждения 405 нм

Продолжительность реакции, ч	2	5	8	12	15	20	24	28
Выход гель-фракции, %	0	$0,2 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,7$	39 ± 1	67 ± 2	75 ± 3	75 ± 5	75 ± 5
Степень набухания сшитой сетки, г H_2O / г сухого полимера	-	209 ± 2	166 ± 1	105 ± 2	85 ± 2	52 ± 1	51 ± 2	51 ± 3
Флуоресценция образующегося полимера	-	-	-+	+	+	+	+	+

Было найдено, что при продолжительности процесса 2 ч криогель не образуется. Следовые количества сшитого сополимера удавалось выделить лишь после пятичасовой инкубации реакционной системы в замороженном при минус 20°C состоянии, т.е. криополимеризации ДМА и в присутствии аллильных производных $1,8$ -нафталимида был свойственен длительный индукционный период. Очень небольшое количество криогеля получалось и в результате 8 -часовой криополимеризации. Образцы криогеля, полученные за 5 - 8 часов полимеризации практически не флуоресцировали (Рисунок 46), что позволяет сделать вывод о крайне малой степени встраивания мономера **M-1** в полимерные цепи в начале образования сшитой сетки. Заметной же флуоресценцией обладали сополимерные криогели, сформированные в ходе более продолжительной (>12 ч) полимеризации (Рисунок 46), которая при минус 20°C практически завершалась за сутки, и далее выход гель-фракции уже не увеличивался. К этому времени переставала изменяться и степень набухания сшитого полимера (Таблица 15), что также указывает на практическое окончание формирования его трехмерной сетки.

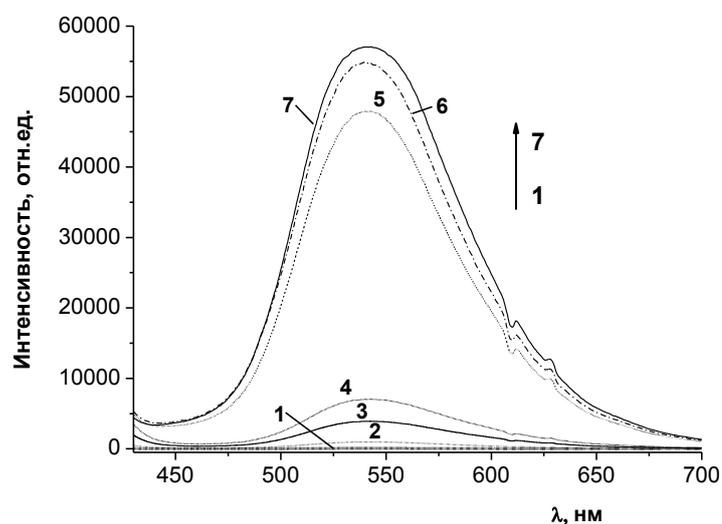


Рисунок 46 – Спектры флуоресценции набухших сополимерных криогелей в зависимости от времени криополимеризации при минус 20°C: 5 ч (1), 8 ч (2), 12 ч (3), 15 ч (4), 20 ч (5), 24 ч (6) и 28 ч (7). Длина волны возбуждения 405 нм, температура записи спектров 20°C,

$$[\text{ДМА}] = 1 \text{ моль/л}, [\text{М-1}] = 1 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Спектральные свойства 1,8-нафталиimid-содержащих криогелей. Поскольку температура криополимеризации оказывала заметное влияние на осмотические свойства синтезированных флуорофор-содержащих криогелей, то необходимо было также выяснить, как этот фактор мог отражаться на спектральных характеристиках соответствующих сшитых сополимерных продуктов. Поэтому нами была исследована зависимость интенсивности флуоресценции от условий синтеза таких криогелей. В частности, оказалось, что максимальная интенсивность флуоресценции регистрируется для образцов, полученных при минус 20°C, т.е. в той же области температур криополимеризации, где достигался наибольший выход геле-фракции, а образующаяся сетка набухала в наименьшей степени (Таблица 14). Совокупность этих данных свидетельствует, что гелеобразование в умеренно замороженных водных растворах смесей ДМА с аллилпроизводными 1,8-нафталиimidа в присутствии окислительно-восстановительного инициатора (ПСА+ТМЭД) наиболее предпочтительно проводить именно в этой области отрицательных температур.

Вместе с тем, поскольку интенсивность флуоресценции подобных сополимерных сеток в первую очередь должна зависеть от количества находящихся в их составе хромофорных группировок, необходимо было установить влияние и этого параметра изучаемой системы на спектральные свойства соответствующих криогелей. Однако просто повысить концентрацию аллилпроизводных 1,8-нафталиimidа в исходном растворе без изменения состава растворителя оказалось невозможным из-за плохой растворимости веществ в воде. В этой связи мономер, в частности **М-1**, прибавляли к водному раствору ДМА в виде раствора в ацетонитриле.

Поскольку криополимеризация осуществляется в неглубоко замороженной среде, то введение в реакционную смесь большого количества ацетонитрила могло вызывать нежелательное существенное понижение температуры замерзания реакционной смеси. В предварительных опытах было найдено, что максимальное количество ацетонитрила в составе смешанного растворителя, которое практически не влияло на выход сшитого продукта, не должно превышать 5%. Именно в такой среде были синтезированы криогели с различным исходным соотношением сомономеров (Таблица 16).

Таблица 16 – Влияние исходной концентрации флуорофор-содержащего мономера **M-1** в реакционном растворе* на выход сшитого полимера,** его осмотические и спектральные свойства

Исходная концентрация M-1, моль/л	Выход гель-фракции, %	Степень набухания сшитой сетки, г H ₂ O / г сухого полимера	Интенсивность флуоресценции, отн. ед.
5×10^{-6}	80±4	44±4	10400±300
1×10^{-5}	78±2	50±2	54300±200
5×10^{-5}	82±3	49±4	37200±300

* Растворитель – 95% воды + 5% ацетонитрила; [ДМА] = 1 моль/л.
 ** Температура криополимеризации: минус 20°C.

Оказалось, что 2-10-кратное повышение исходной концентрации **M-1** слабо влияло на выход сшитого продукта и лишь примерно на 5-10% увеличивало степень его набухания. При этом изменение интенсивности флуоресценции криогеля также не было пропорциональным количеству вводимого в реакцию флуорофорного сомономера. В частности, при 2-кратном повышении исходной концентрации **M-1** значение интенсивности увеличивалось более чем в 5 раз, а при 10-кратном повышении исходной концентрации **M-1** интенсивность флуоресценции возрастала только в 3 раза. При увеличении исходной концентрации **M-1** также возрастала концентрация этого мономера в промывных водах синтезированных образцов, что, по-видимому, связано с невысокой реакционной способностью данного аллильного производного 1,8-нафталимида при его сополимеризации с ДМА в неглубоко замороженной системе.

Основываясь на данных Таблицы 16, в дальнейших экспериментах мы использовали реакционные растворы с концентрацией **M-1**, равной 1×10^{-5} моль/л. На интенсивность флуоресценции флуорофорсодержащих криогелей влияла также и концентрация основного гелеобразующего мономера ДМА в исходном растворе. Наибольшая интенсивность флуоресценции наблюдалась для криогелей, синтезированных из реакционных систем с [ДМА] = 1,0-1,5 моль/л (Таблица 17). Можно полагать, что при этом обеспечивалось наиболее благоприятное для проявления флуоресценции расположение звеньев **M-1** в образующихся полимерных цепях, когда флуорофорные группировки были удалены друг от друга на

достаточное расстояние и вдоль по цепи, и в пространстве, чтобы минимизировать их нежелательное ассоциативное взаимодействие.

Таблица 17 – Зависимость выхода сшитого полимера,* его осмотических и спектральных свойств от концентрации ДМА в реакционном растворе**

Исходная концентрация ДМА, моль/л	Выход гель-фракции, %	Степень набухания сшитой сетки, г H ₂ O / г сухого полимера	Интенсивность флуоресценции, отн. ед.
0,1	–	–	–
0,2	2±3	66±5	41800±400
0,5	60±3	53±2	51700±300
1,0	78±2	50±2	54300±200
1,5	80±4	40±3	59600±200
2,0	89±5	41±2	30900±300
5,0	99±2	37±3	32100±200

* Температура криополимеризации: минус 20°C.
 ** Растворитель – 95% воды + 5% ацетонитрила; [M-1] = 1×10⁻⁵ моль/л.

Также мы сравнили характеристики образцов, синтезированных сополимеризацией основного мономера с различными аллил-производными 1,8-нафталимида, **M-1** и **M-2**. В результате проведения криополимеризации в одинаковых условиях ([ДМА] = 1 моль/л, [M-1] = [M-2] = 1×10⁻⁵ моль/л, температура процесса: минус 20°C) было найдено, что как выход гель-фракции, так и степень набухания полученных сшитых продуктов были практически одинаковыми. Это свидетельствует о слабом влиянии различий структуры мономеров **M-1** и **M-2** при указанной их концентрации как на протекание гелеобразования таких систем в неглубоко замороженной водной среде, так и на осмотические свойства образующихся сшитых сеток. В то же время, спектральные характеристики криогелей ДМА/M-1 и ДМА/M-2 существенно отличались: первый из них имел максимум флуоресценции при 537 нм, что на 20 нм меньше максимума флуоресценции исходного мономера **M-1**, а второй – при 489 нм, что практически совпадает с максимумом флуоресценции мономера **M-2** (491 нм). Такие особенности спектральных свойств данных флуорофорсодержащих криогелей обусловлены различиями в химической структуре мономеров **M-1** и **M-2**. По-видимому, в криогеле ДМА/M-1 возможно образование водородных связей между атомом водорода вторичной аминогруппы звеньев **M-1** и, например, атомом кислорода карбонильной группы ДМА, что приводит к сдвигу флуоресценции **M-1** в коротковолновую область спектра.

Таким образом, синтезированы новые флуоресцирующие сополимерные криогели на основе ДМА и аллил-производных 1,8-нафталимида. Установлено, что полимеризация при минус 20°C позволяет получать криогели с максимальным выходом гель-фракции и минимальной степенью набухания сополимерного криогеля. Флуоресценция сополимерных

криогелей зависит как от исходной концентрации ДМА, так и от концентрации аллил-производных 1,8-нафталимида, достигая наивысшего уровня при $[ДМА] = 1$ моль/л и $[M-1] = 1 \times 10^{-5}$ моль/л.

2.2. Сополимеризация N,N-диметилакриламида с аллильными производными 1,8-нафталимида в среде формамида

Как отмечалось в выше, аллильные производные 1,8-нафталимида вступают в сополимеризацию с ДМА, проводимую в водных растворах. Из-за низкой растворимости флуоресцентного мономера в воде заметно повысить содержание его звеньев в составе образующегося полимера не удастся. Поэтому следующим этапом нашей работы было проведение сополимеризации флуоресцентных мономеров с N,N- диметилакриламидом в среде формамида [197, 198]. Данный растворитель был выбран на основе ранее проведенных исследований [199], что позволило получать сополимеры при использовании близких к водным системам условий синтеза, а именно: иницирующая система – ПСА и ТМЭД, близкая температура замерзания растворов и высокая диэлектрическая проницаемость среды, но более высокая растворимость аллильных производных 1,8-нафталимида (до 10^{-3} моль/л).

Влияние содержания N,N'-Метилен-бис-акриламида (МБА) в исходной реакционной системе на выход гель-фракции, степень набухания в воде и формамиде получаемых сшитых сополимеров. В отличие от криополимеризации в водной среде образование трехмерной сшитой сетки при проведении синтеза в формамиде возможно только при использовании сшивающего агента. В качестве сшивающего агента мы использовали N,N-метилен-бис-акриламид (МБА). Было проведено изучение влияние концентрации МБА в исходной реакционной системе на выход гель-фракции, степень набухания получаемых сшитых гелей в воде и в формамиде. Синтез проводили при $22^{\circ}C$, $[ДМА]_{исх} = 1$ моль/л. Графики иллюстрируют полученные результаты на Рисунках 47 и 48.

Были выполнены два типа экспериментов. В первом случае синтез проводили без флуоресцентного мономера (Рисунки 47, 48 (а)), во втором – в реакционную систему вводили флуоресцентный мономер **M-1** в концентрации 10^{-4} моль/л (Рисунки 47, 48 (б)).

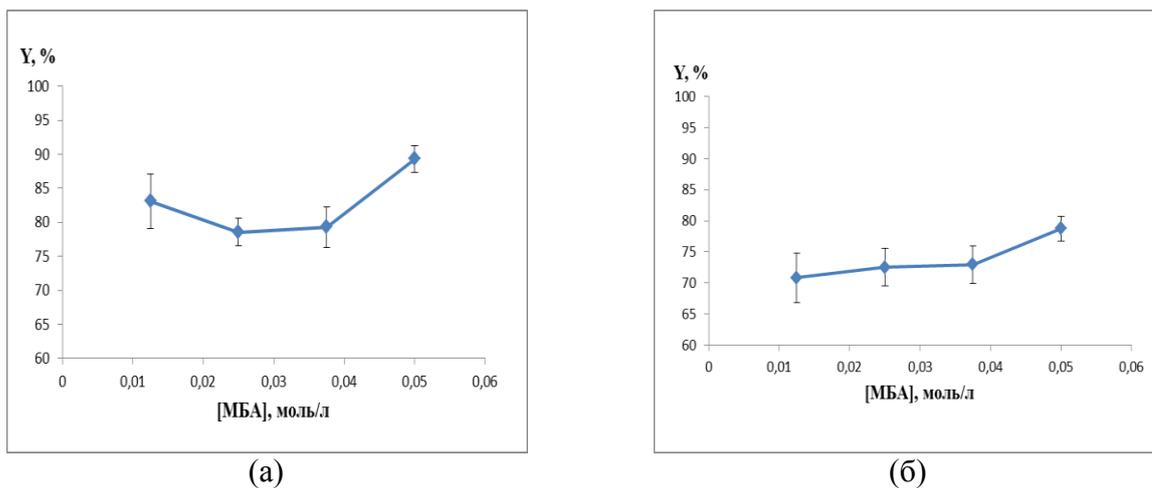


Рисунок 47 – Зависимость выхода гель-фракции (Y) диметилакриламидного геля (а) и флуоресцентного геля (б) от исходной концентрации сшивающего агента

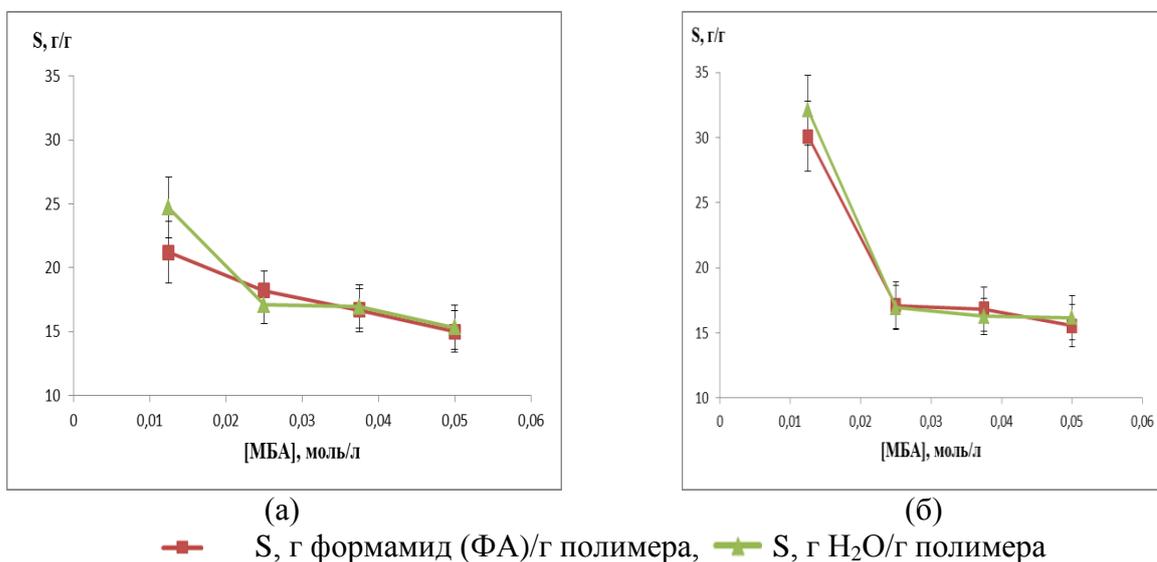


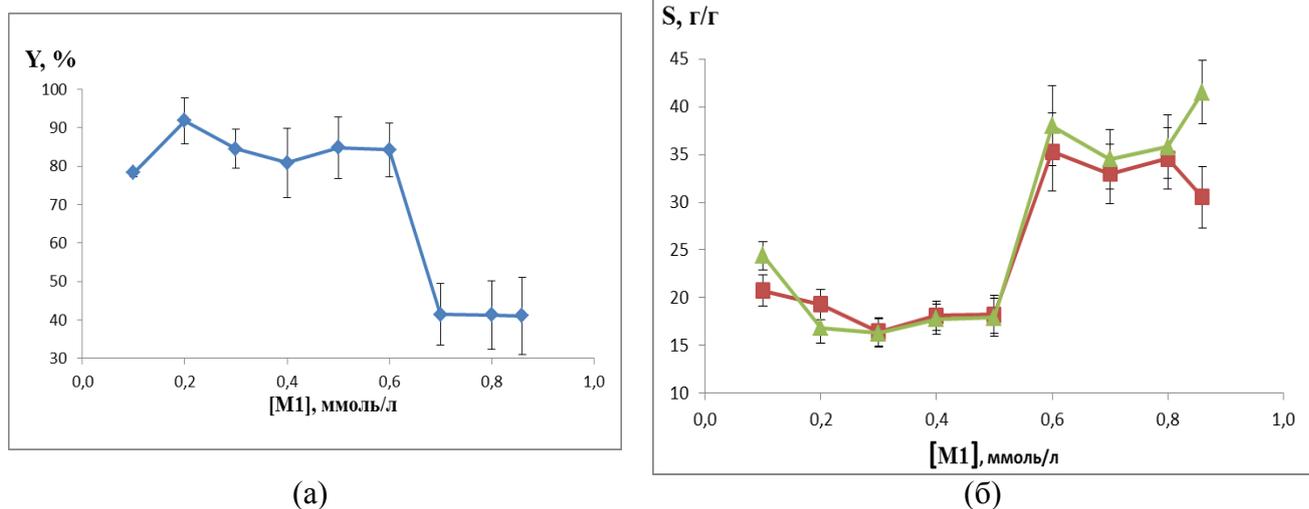
Рисунок 48 – Зависимость степени набухания (S) в воде и формамиде диметилакриламидного геля (а) и флуоресцентного геля (б) от исходной концентрации сшивающего агента

В результате было установлено, что процесс гелеобразования протекает в отсутствие мономера **М-1** более эффективно, о чем свидетельствует более высокий (на 6-13%) выход гель-фракции по сравнению с сополимеризацией, в которой принимает участие **М-1**. При этом выраженной зависимости влияния введения флуоресцентного мономера в состав сшитой сополимерной сетки на степень ее набухания не наблюдается ни в воде, ни в формамиде, что, скорее всего, связано с незначительным количеством звеньев **М-1** в цепях образовавшихся полимерных продуктов. Образцы, полученные сополимеризацией ДМА, **М-1** и МБА при исходной концентрации последнего 0,025 моль/л, имели среднее значение степени набухания, и сополимеризация протекала с хорошим выходом гель-фракции. Поэтому для дальнейших синтезов флуоресцентных гелей состава ДМА-**М-1**-МБА была выбрана именно эта концентрация МБА = 0,025 моль/л.

Влияние исходной концентрации флуоресцентного мономера М-1 на эффективность гелеобразования и свойства получаемых сшитых сополимеров. После выбора оптимальной концентрации сшивающего агента необходимо было установить, как исходная концентрация аллилнафталимида влияет на свойства получаемых сополимеров. Для этого мы варьировали начальную концентрацию флуоресцентного мономера в интервале 0,1-0,86 ммоль/л, а концентрацию остальных реагентов поддерживали постоянной. Синтез проводили при 22°C, после чего полученные гели отмывали от золь-фракции формамидом и затем многократной сменой деионизованной воды, после чего высушивали лиофильно. Эффективность процесса гелеобразования оценивали по выходу гель-фракции. Определяли степень набухания образцов в воде и в формамиде, затем для набухших препаратов оценивали интенсивность флуоресценции в среде тех же растворителей. Экспериментальные данные приведены на Рисунках 49 и 50.

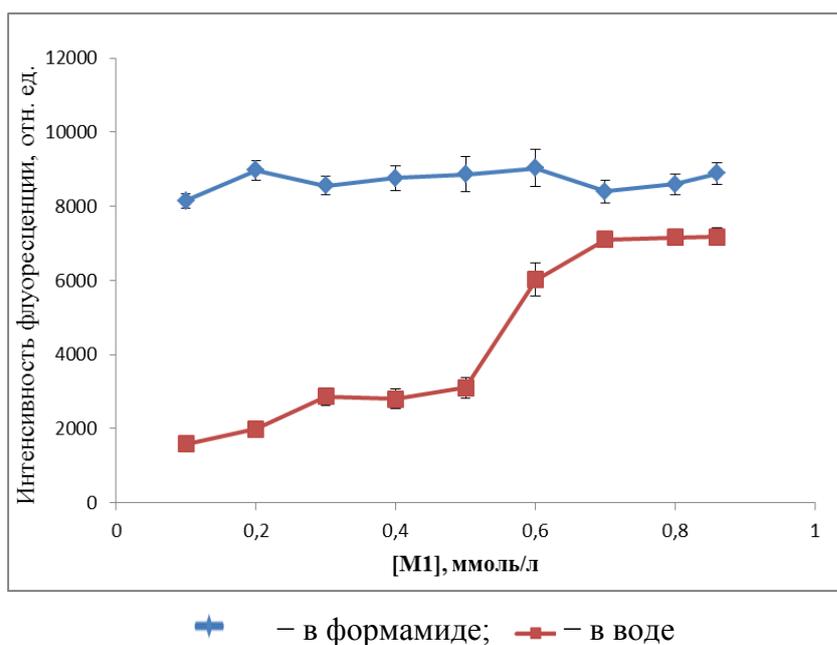
Из полученных данных следует, что в интервале исходных концентраций флуоресцентного мономера 0,1-0,5 ммоль/л выход гель-фракции, а также степень набухания геля в воде и формамиде, практически не менялись, тогда как дальнейшее повышение концентрации **М-1** приводило к резкому уменьшению выхода гель-фракции и при этом к увеличению степени набухания в обоих растворителях. Известно [200], что в ароматических системах, к которым относятся нафталимиды, радикалы образуются сравнительно легко и являются достаточно устойчивыми. Поэтому, на наш взгляд, подавление процесса радикальной полимеризации при повышении концентрации флуоресцентного мономера может быть следствием того, что у какой-то части присутствующего в растворе мономера **М-1** электрон, полученный аллилнафталимидом от свободного радикала, включается в сопряжение с π -электронами ароматической системы, таким образом останавливая рост цепи. Подтверждением ингибирования процесса сополимеризации является резкое снижение выхода гель-фракции при исходной концентрации мономера **М-1** выше 0,6 ммоль/л. При этом наблюдается возрастание степени набухания получающегося геля в среднем в 2 раза, что свидетельствует об уменьшении количества узлов сшивок.

Интенсивность флуоресценции полученных сополимерных гелей в среде формамида практически не зависела от исходной концентрации аллилнафталимида, максимум флуоресценции наблюдался при $\lambda_{\max}^{\text{fl}} = 544\text{нм}$ в воде и $\lambda_{\max}^{\text{fl}} = 541\text{нм}$ в формамиде.



■ S , г ФА/г полимера, ▲ S , г H_2O /г полимера

Рисунок 49 – Зависимости выхода гель-фракции (а), степени набухания (б) в воде и формамиде флуоресцентного геля от исходной концентрации **М-1**



◆ – в формамиде; ■ – в воде

Рисунок 50 – Зависимость интенсивности флуоресценции набухшего флуоресцентного геля от исходной концентрации **М-1**. Длина волны возбуждения 405 нм. $T=22^{\circ}C$

В случае водной среды интенсивность флуоресценции ниже, чем в формамиде и повышается с ростом исходной концентрации **М-1**. В интервале исходных концентраций **М-1** 0,5-0,7 ммоль/л для набухших гелей наблюдается резкий рост интенсивности флуоресценции. Вероятно, это связано со снижением степени сшивки, а, следовательно, такой протонный полярный растворитель, как вода, легче проникает в сетку полимера. Так как нафталимид и его производные обладают интенсивной флуоресценцией в растворах и практически не

флуоресцируют в твердом состоянии, то увеличение количества сольватированных флуорофорных группировок приводит к повышению интенсивности флуоресценции полимерного образца.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что при проведении сополимеризации ДМА, МБА и **M-1** в случаях исходной концентрации аллилфталимида ниже 0,5 ммоль/л количество флуоресцентного мономера **M-1** не оказывает существенного влияния на выход гель-фракции, а также на степени набухания полимерной сетки в воде и формамиде. Так как нашей задачей было введение в состав геля максимального количества мономера **M-1**, не оказав при этом существенного влияния на процесс полимеризации и степень набухания получаемой сшитой полимерной сетки в воде и формамиде, то оптимальной исходной концентрацией этого флуоресцентного мономера для синтеза сополимерных флуоресцентных гелей является $[M-1] = 0,5-0,6$ ммоль/л. В этом интервале концентраций получались гели с высокими выходами гель-фракции и интенсивностью флуоресценции геля в воде и формамиде.

Для проверки влияния исходной концентрации аллилфталимида на процесс радикальной сополимеризации была также проведена серия опытов по получению линейных флуоресцентных сополимеров и изучению свойств полученных продуктов. Эти эксперименты позволили проанализировать растворимые полимеры по таким параметрам, как молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение (ММР). В ходе исследования был синтезирован и проанализирован ряд растворимых флуоресцентных сополимеров. Полученные результаты приведены на Рисунках 51, 52, 53, а также в Таблицах 18, 19, чтобы показать ошибку эксперимента.

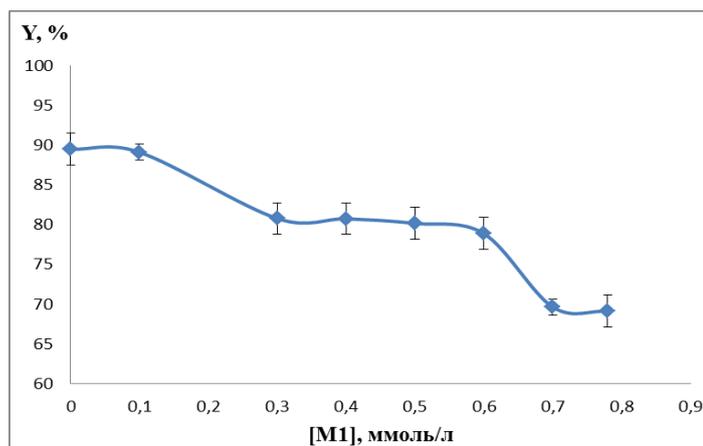
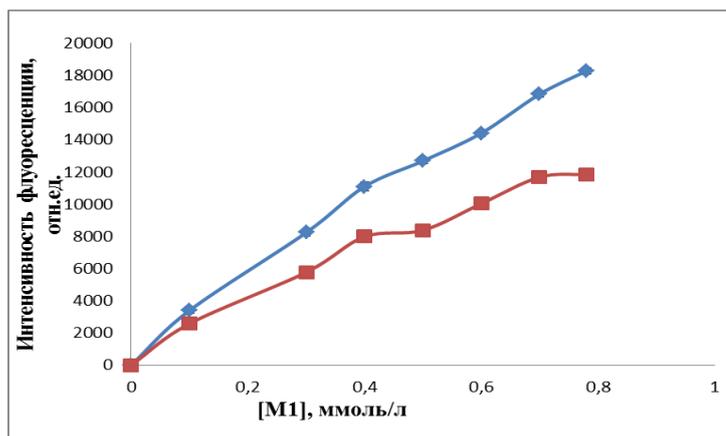
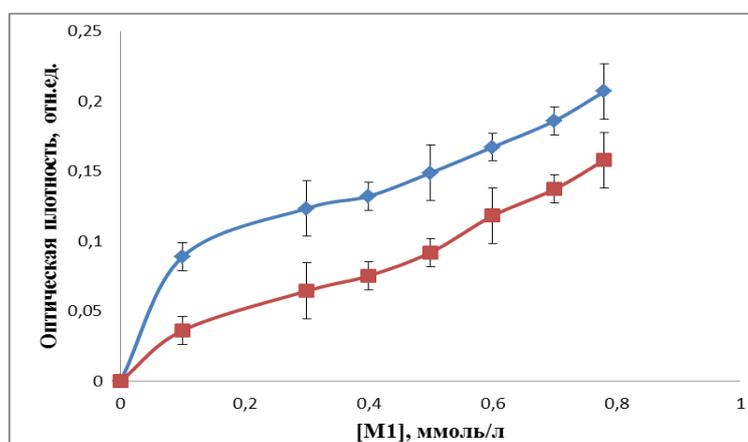


Рисунок 51 – Зависимость выхода сополимера ДМА-**M-1** от исходной концентрации **M-1** при $[DMA] = 1$ моль/л



— в формамиде — в воде

Рисунок 52 – Зависимость интенсивности флуоресценции раствора сополимера ДМА-(**M-1**) от исходной концентрации **M-1**. Длина волны возбуждения 405 нм. T=22°C



— в формамиде — в воде

Рисунок 53 – Зависимость оптической плотности раствора сополимера ДМА-**M-1** от исходной концентрации **M-1**, $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 443$ нм

Таблица 18 – Зависимость выхода растворимого сополимера ДМА-**M-1**, интенсивности флуоресценции и оптической плотности раствора сополимера в воде и формамиде от исходной концентрации флуоресцентного мономера **M-1**

[M-1] _{исх} , ммоль/л	Y, %	Оптическая плотность (A), отн.ед.		Интенсивность флуоресценции (F), отн.ед.	
		в ФА	в H ₂ O	в ФА	в H ₂ O
0	89±2	0	0	0	0
0,1	89±1	0,089±0,01	0,036±0,01	3396±220	2575±205
0,3	81±2	0,123±0,02	0,064±0,02	8240±250	5770±195
0,4	81±2	0,132±0,01	0,075±0,01	11095±300	7981±240
0,5	80±2	0,148±0,02	0,092±0,01	12688±180	8379±260
0,6	79±2	0,167±0,01	0,118±0,02	14412±200	10035±195
0,7	70±1	0,186±0,01	0,137±0,01	16837±190	11681±180
0,78	69±2	0,206±0,02	0,157±0,02	18276±205	11860±210

Таблица 19 – Зависимость значений средней молекулярной массы растворимого сополимера ДМА-М1 от исходной концентрации флуоресцентного мономера М-1

$[\mathbf{M-1}]_{\text{исх}}$, ммоль/л	M_n	M_w	M_z	M_p	D
0	17500	55660	119200	42320	3,18
0,3	18170	50500	99850	41090	2,779
0,5	39560	97900	172200	119500	2,475
0,78	23270	56910	104700	44630	2,445

При анализе данных, полученных методом гель-проникающей хроматографии, установлено, что введение флуоресцентного фрагмента в такой концентрации не оказывает существенного влияния на молекулярную массу получаемого продукта, а с увеличением $[\mathbf{M-1}]_{\text{исх}}$ дисперсность снижается. На данный момент требуются дополнительные исследования для более полного изучения.

В данных экспериментах так же, как и в случае флуоресцентных сополимерных гелей, наблюдалось снижение выхода продукта с повышением концентрации мономера М-1. Причем, при $[\mathbf{M-1}] > 0,6$ ммоль/л также происходило резкое падение выхода сополимера. Растворы полученных сополимеров, в отличие от гелей, обладали низким коэффициентом рассеивания, что позволило провести измерение не только флуоресцентного отклика, но и оценить оптическую плотность.

Спектры были зарегистрированы в двух растворителях: в воде и в формамиде. Характер зависимостей оптической плотности от исходной концентрации в обоих растворителях одинаковый (Рисунок 54), а типичные спектры поглощения приведены на Рисунке 55.

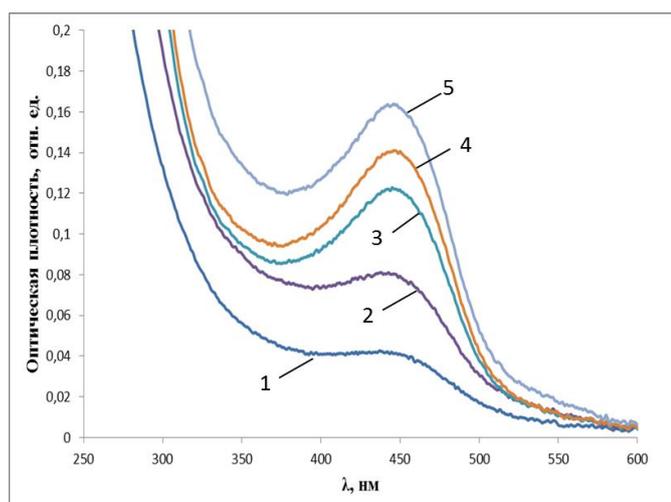


Рисунок 54 – Спектры поглощения растворов сополимеров в воде, синтезированных при разной исходной концентрации флуорофосфорсодержащего мономера: 1 – $[\mathbf{M-1}]_{\text{исх}} = 0,1$ ммоль/л, 2 – $[\mathbf{M-1}]_{\text{исх}} = 0,5$ ммоль/л, 3 – $[\mathbf{M-1}]_{\text{исх}} = 0,6$ ммоль/л, 4 – $[\mathbf{M-1}]_{\text{исх}} = 0,7$ ммоль/л, 5 – $[\mathbf{M-1}]_{\text{исх}} = 0,78$ ммоль/л

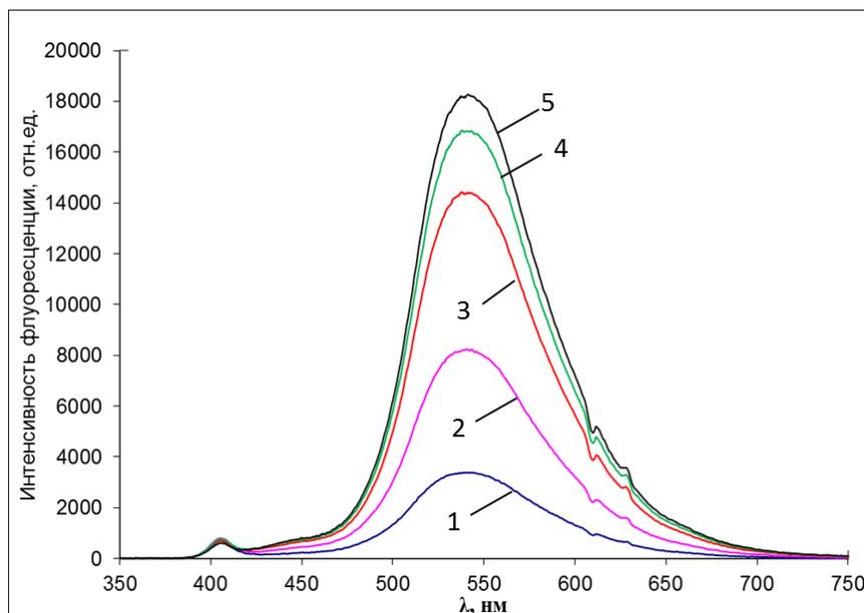


Рисунок 55 – Спектры флуоресценции растворов сополимеров в формамиде при различной исходной концентрации флуорофосфорсодержащего мономера: 1 – $[\mathbf{M-1}]_{\text{исх}} = 0,1$ ммоль/л, 2 – $[\mathbf{M-1}]_{\text{исх}} = 0,5$ ммоль/л, 3 – $[\mathbf{M-1}]_{\text{исх}} = 0,6$ ммоль/л, 4 – $[\mathbf{M-1}]_{\text{исх}} = 0,7$ ммоль/л, 5 – $[\mathbf{M-1}]_{\text{исх}} = 0,78$ ммоль/л. Длина волны возбуждения 405 нм. $T=22^{\circ}\text{C}$

Длинноволновый максимум поглощения раствора сополимера в воде составлял 444 нм, а в формамиде 443 нм. При повышении исходной концентрации флуоресцентного мономера значение оптической плотности при соответствующих длинах волн возрастало. Аналогичная зависимость наблюдалась и в спектрах флуоресценции ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}=544\text{нм}$ в воде, $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}=541\text{нм}$ в формамиде) (Рисунок 55). Это говорит о том, что чем выше исходная концентрация флуорофора, тем больше его звеньев встраивается в полимерную цепь, хотя, с другой стороны, эффективность образования макромолекул сополимера (то есть выход) в целом снижается.

Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальной концентрацией данного флуорофосфорсодержащего мономера как для получения сополимерных гелей, так и растворимых сополимеров является $[\mathbf{M-1}]_{\text{исх}} = 0,5-0,6$ ммоль/л.

Влияния температуры синтеза на свойства получаемых сополимерных гелей. Известно, что аллильная группировка при радикальной сополимеризации является менее реакционноспособной по сравнению с акриловыми производными [201]. Поэтому основное количество ДМА успевает вступить в сополимеризации, в то время как только часть флуоресцентного мономера встраивается в цепь, а существенная его доля остается в составе золь-фракции, удаляемой в виде промывных вод на постсинтетических стадиях обработки геля. Одним из подходов к проведению сополимеризации мономеров, имеющих различные значения констант сополимеризации [202], является увеличение продолжительности синтеза за счет

понижения температуры. Поэтому нами сначала было проведено изучение влияния температурных режимов формирования флуоресцентного геля на его свойства.

Синтезы проводились при температурах в интервале от 5 до 20°C. Температуры ниже 5°C не возможны, так как формамид кристаллизуется около 3°C. Смесь мономеров и растворителя выдерживали при заданной температуре в течение 30 минут, после чего вносили иницирующую систему и выдерживали реакционную массу еще в течение часа, после чего процесс продолжали при 22°C. В результате было установлено, что снижение температуры начальных этапов полимеризации не оказывает существенного влияния на свойства получаемых флуоресцентных гелей, то есть практически не влияет ни на выход гель-фракции, ни на степень набухания геля в воде и формамиде. Также не наблюдалось увеличения интенсивности флуоресценции набухшего сополимерного геля.

Поэтому далее синтез проводили при постоянной пониженной температуре плюс 6°C и при исходных концентрациях аллилфталимида – 0,3 ммоль/л или 0,6 ммоль/л. Сравнение характеристик флуоресцентных гелей, полученных при 22 и 6°C, приведено в Таблице 20.

Таблица 20 – Зависимость выхода гель-фракции, степени набухания и интенсивности флуоресценции геля в воде и в формамиде от температуры синтеза

[M-1] _{исх.} , ммоль/л	Температура синтеза	Y, %	S, г ФА/г полимера	S, г H ₂ O/г полимера	Интенсивность флуоресценции, отн. ед.	
					ФА	H ₂ O
0,3	22°C	84±5	25,9±1,4	28,7±1,4	17315±605	9812±413
0,3	6°C	74±6	27,9±2	27,7±2	19727±523	10590±376
0,6	22°C	84±7	35,2±4,1	37,9±4,2	15235±500	7022±450
0,6	6°C	78±2	31,3±2,1	31,2±2,0	17750±180	7470±210

Понижение температуры синтеза приводило к снижению выхода гель-фракции на 7-11% и практически не оказывало влияния на степень набухания геля. В то же время, интенсивность флуоресценции в среде формамида увеличилась примерно на 13%, а в воде на 7%. Таким образом, можно предположить, что замедление скорости сополимеризации позволяет несколько увеличить количество флуоресцентного мономера в составе полимерной цепи.

Влияние концентрации иницирующей системы на свойства получаемых сополимеров. Количество инициатора оказывает влияние на скорость протекания процесса полимеризации и на молекулярную массу образующихся полимеров. Чем большее количество иницирующих радикалов имеется в реакционной среде, тем больше точек роста цепи, выше скорость процесса, но короче образующиеся цепи [203]. В наших экспериментах целью варьирования концентрации инициаторов являлось установление их оптимального количества для получения флуоресцентных сополимерных гелей, то есть высокого выхода гель-фракции в сочетании с

максимальными оптическими показателями. В качестве инициаторов использовалась окислительно-восстановительная пара ПСА + ТМЭД. Данная система хорошо зарекомендовала себя при получении нами криогелей в неглубоко замороженной водной среде. Исследование проводили при постоянной исходной концентрации мономера М1, равной 0,6 ммоль/л, и при T= плюс 6°C. Полученные данные суммированы в Таблице 21.

Таблица 21 – Зависимость выхода гель-фракции, степени набухания и интенсивности флуоресценции флуоресцентного геля в воде и в формамиде от концентрации иницирующей системы в исходном растворе

Концентрация ПСА/ТМЭД, ммоль/л	Y, %	S, г ФА /г полимера	S, г Н ₂ О /г полимера	Интенсивность флуоресценции, отн. ед.	
				ФА	Н ₂ О
0,88/8	42±3	32,9±1,2	33,1±1,3	10861±280	9260±260
1,1/8	70±3	24,4±1,4	23,8±1,3	21511±300	10521±310
1,32/8	68±2	25,5±1,8	26,5±1,8	22473±350	10098±330
1,76/10	78±2	31,3±2,1	31,2±2,0	17750±180	7470±210
1,87/10	78±3	25,3±1,9	26,8±1,8	17260±250	7335±280
2,64/13	79±1	27,2±1,1	26,2±1,2	16450±280	10268±300
3,52/20	84±2	30,1±1,8	30,9±1,7	15570±230	10800±250

При варьировании количества вводимой в реакцию иницирующей системы (ПСА/ТМЭД) было установлено, что при концентрации меньше 1,76/10 ммоль/л выход гель-фракции флуоресцентного геля невысокий, что, скорее всего, связано с неполной конверсией исходных реагентов за время проведения синтеза. При более высоких концентрациях инициатора выход гель-фракции плавно возрастал, но, в целом, находился в интервале 78-85%. В то же время, степень набухания полимерной сетки оставалась практически неизменной для всех образцов и составляла 25-33 г растворителя/г полимера. Эти значения близки к набухаемости образцов, полученных при 22°C.

У набухших в формамиде гелей, синтезированных при концентрациях инициаторов от 0,88/8 до 1,76/10 ммоль/л, наблюдался рост интенсивности флуоресценции. При дальнейшем увеличении концентрации иницирующей системы оптический отклик таких гелей оказывался менее интенсивным. Вероятно, происходило увеличение скорости протекания полимеризации, и флуоресцентный мономер с низкой реакционной способностью в меньшем количестве встраивался в полимерную цепь. При исследовании флуоресценции гелей, набухших в воде, наблюдалась аналогичная зависимость.

Таким образом, было найдено, что оптимальной концентрацией иницирующей системы ПСА/ТМЭД является интервал от 1,1/8 ммоль/л до 1,87/10 ммоль/л.

Влияние природы растворителя на оптические свойства сополимерных гелей. Характерной особенностью производных 1,8-нафталимида как систем, фотовозбуждение

Так, в ряду апротонных растворителей: бензол ($\varepsilon = 2,2$) – ацетонитрил ($\varepsilon = 36,0$) – диметилсульфоксид ($\varepsilon = 46,5$) – формамид ($\varepsilon = 109,5$), длинноволновые полосы в спектрах поглощения 4-аминоаллил-1,8-нафталимида сдвигаются батохромно.

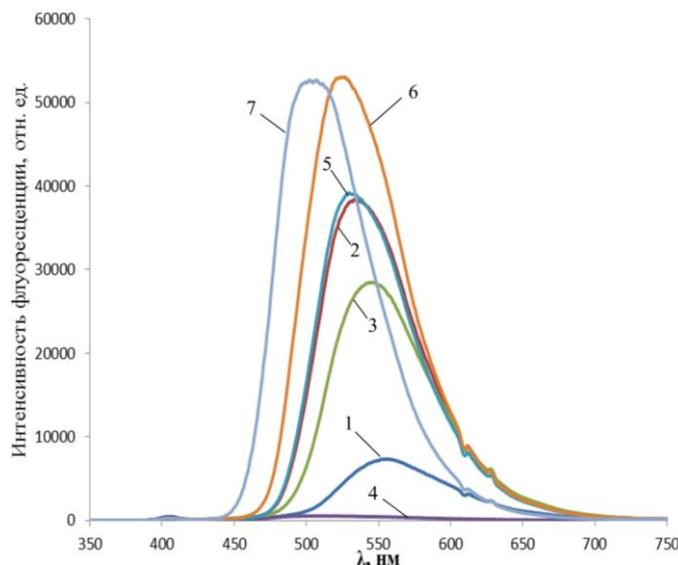


Рисунок 57 – Спектры флуоресценции раствора мономера **M-1**, $[M-1]=10^{-5}$ моль/л, в среде разных растворителей: 1 – вода, 2 – этиловый спирт, 3 – формамид, 4 – соляная кислота (3%масс), 5 – диметилсульфоксид, 6 – ацетонитрил, 7 – бензол. Длина волны возбуждения 405 нм, $T = 22^\circ\text{C}$

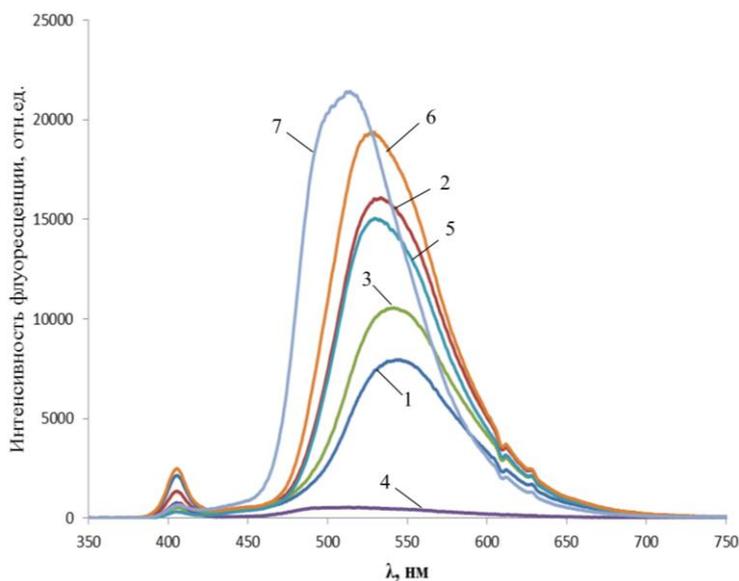


Рисунок 58 – Спектры флуоресценции флуоресцентного геля в среде разных растворителей: 1 – вода, 2 – этиловый спирт, 3 – формамид, 4 – соляная кислота (3%масс), 5 – диметилсульфоксид, 6 – ацетонитрил, 7 – бензол. Длина волны возбуждения 405 нм, $T = 22^\circ\text{C}$

Как видно из приведенных в Таблице 18 значений, оптические свойства **M-1** имеют те же зависимости, что и для известного аналога – 4-амино-N-арилнафталимида, а именно:

1) При увеличении полярности растворителя величина стоксова сдвига возрастает. Это указывает на то, что молекула в возбужденном S_1 -состоянии обладает более высоким дипольным моментом (по сравнению с S_0).

2) Спектры флуоресценции соединений всегда сдвигаются в красную область с повышением полярности растворителя и его способности образовывать водородные связи.

3) Положение полос в спектрах поглощения, по-видимому, определяется двумя факторами: полярностью растворителя и его способностью образовывать водородные связи. С ростом полярности среды наблюдается bathochromный сдвиг полосы поглощения, а образование водородной связи, наоборот, приводит к сдвигу в коротковолновую область за счет специфической сольватации полярного основного состояния.

4) Следует отметить, что спектры поглощения 1,8-нафталимидов, содержащих в 4 положении аминогруппу (Рисунок 5б, а и б), в среде диметилсульфоксида (ДМСО) занимают аномально длинноволновое положение среди спектров этих веществ в апротонных растворителях. Вероятно, это может быть связано со специфической сольватацией, заключающейся в образовании водородной связи между атомами водорода аминогруппы и атомами кислорода молекул ДМСО, несущими относительно высокий частичный отрицательный заряд. Аналогичная ситуация наблюдается и для соединения **M-1** в формамиде.

В случае сополимеров (как трехмерного, так и линейного) наблюдалось постоянство положения максимума длинноволновой полосы поглощения во всех использованных в данном исследовании растворителях, кроме воды и формамида. На наш взгляд, это связано с тем, что диметиламидные остатки полимера образуют водородные и координационные связи с флуорофорными блоками (наиболее близкими структурными аналогами среди растворителей является диметилацетамид с $\epsilon = 70,0$). Таким образом, внешний растворитель, обладающий меньшей диэлектрической проницаемостью, слабо конкурирует с полимерной цепью за центры координации замещенного ароматического ядра.

При переходе от воды к формамиду (как для мономера, так и для гелей и растворимых сополимеров) возрастает не только полярность растворителя, но и его способность к специфической сольватации через образование водородной связи, что приводит к сдвигу полосы поглощения в синюю область.

Из полученных данных следует, что оптические свойства **M-1** сильно зависят от природы растворителя (Таблица 22), в котором он находится. Соплимеры, содержащие **M-1**, имеют близкие значения максимумов в спектрах поглощения и отличные от значений исходного мономера. В то же время, в спектрах флуоресценции интенсивность и положение максимумов сополимеров демонстрируют те же зависимости, что и мономер – соответствие с диэлектрической проницаемостью растворителя.

Таблица 22 – Данные электронных спектров поглощения и флуоресцентные характеристики 4-аминоарил-1,8-нафталимида, 4-алиламиноарил-1,8-нафталимида и флуорофорсодержащих полимеров в различных растворителях при 20°C

	Растворитель (ϵ)	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ / нм	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ /нм
Мономер М-1	Бензол (2,2)	419±1	501±1
	Этанол (24,5)	441±1	533±1
	Ацетонитрил (36,0)	425±1	523±1
	Диметилсульфоксид (46,5)	438±1	529±1
	Вода (78,4)	447±1	556±1
	Формаид (109,5)	444±1	542±1
4-амино-N-арил-1,8-нафталимид [192]	Диэтиловый эфир (4,2)	413	501
	Этанол (24,5)	437	538
	Ацетонитрил (36,0)	417	518
	Диметилсульфоксид (46,5)	437	539
	Вода (78,4)	434	560
Сшитый сополимер (гель)	Бензол (2,2)	434±1	520±1
	Этанол (24,5)	434±1	530±1
	Ацетонитрил (36,0)	434±1	529±1
	Диметилсульфоксид (46,5)	434±1	529±1
	Вода (78,4)	446±2	543±1
	Формаид (109,5)	444±2	540±2
Растворимый сополимер	Бензол (2,2)	434±1	511±1
	Этанол (24,5)	434±1	533±1
	Ацетонитрил (36,0)	434±1	529±1
	Диметилсульфоксид (46,5)	434±1	529±1
	Вода (78,4)	444±1	544±1
	Формаид (109,5)	443±1	541±2

Влияние катионов металлов на оптические свойства сополимерных гелей.

Краунсодержащие производные 1,8-нафталимида (Рисунок 59), содержащие в 4-ом положении остаток аллиламина, были предоставлены лабораторией ФСМС ИНЭОС РАН. Нами были проведены оптические исследования данных соединений, а также изучено их комплексообразование с катионами металлов.

В качестве растворителя для проведения спектральных исследований был выбран ацетонитрил, который, с одной стороны, обеспечивает хорошую растворимость перхлоратов металлов, а с другой – позволяет достичь высоких констант устойчивости образующихся комплексов, поскольку является слабым конкурентом краунэфирным фрагментам за связывание с катионами.

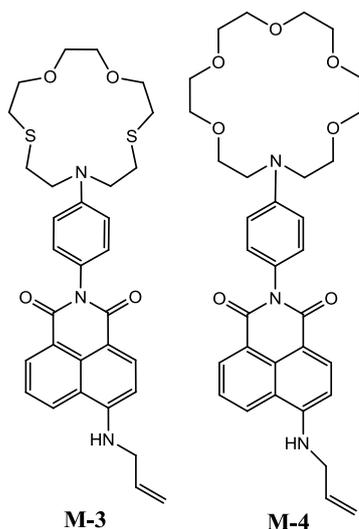


Рисунок 59 – Структурные формулы краунсодержащих 1,8-нафталимидов **M-3**, **M-4**

Для изучения влияния природы катионов металлов: магния, никеля, меди (II), цинка, кадмия (II), кальция, ртути (II), серебра (I), свинца (II) и бария на оптические свойства соединений **M-3** и **M-4** в органической среде использовались безводные перхлораты металлов. Практически полное отсутствие нуклеофильных свойств у перхлорат-аниона позволило избежать усложнения схемы комплексообразования с органическим флуороионофором за счет нежелательной координации аниона с катионом металла.

Исследование спектрального поведения азакраунсодержащих N-арил-1,8-нафталимидов показало, что эти соединения обладают оптическими свойствами – поглощают и флуоресцируют в видимой области спектра (Таблица 23).

Таблица 23 – Фотофизические характеристики соединений **M-3**, **M-4** при 20°C

Соединение	В среде ацетонитрила			В водной среде		
	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм	Φ^{fl}	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм	Φ^{fl}
M-3	424	520	0,0009	446	554	0,0003
M-4	425	523	0,0010	447	556	0,0002

$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ – положение максимума длинноволновой полосы поглощения;
 $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ – положение максимума флуоресценции;
 Φ^{fl} – квантовый выход флуоресценции

Установлено, что в электронном спектре поглощения раствора соединений **M-3** и **M-4** в ацетонитриле не наблюдалось изменение положения или интенсивности длинноволновой полосы поглощения при добавлении солей вышеперечисленных металлов. В то же время, разгорание флуоресценции флуороионофоров происходило при добавлении уже одного мольного эквивалента катионов металла (медь (II), ртуть (II), серебро (I) для **M-3**, магний, кальций, барий для **M-4**). Оценку сенсорной способности флуоресцентных мономеров по отношению к катионам проводили по зависимости спектров флуоресценции фрагмента нафталимида от концентрации катионов. Для

этого к раствору соединений **M-3** и **M-4** с концентрацией 2×10^{-8} моль/л в ацетонитриле или воде порциями добавляли расчетное количество раствора перхлората соответствующего металла (возбуждение флуоресценции проводили светом с длиной волны 405 нм).

В Таблице 24 приведены значения степени увеличения интенсивности флуоресценции (FE) при комплексообразовании соединений **M-3** и **M-4** с каждым из катионов металлов в среде ацетонитрила при мольном соотношении компонентов 1:15. Данное соотношение было установлено экспериментально, так как большой избыток неорганических солей не приводил к оптическим изменениям. Расчет относительного изменения интенсивности флуоресценции проводили по формуле: $FE=I/I_0$, где: I_0 – исходная интенсивность флуоресценции раствора соединений **M-3** или **M-4**. I – интенсивность флуоресценции раствора соединений **M-3** или **M-4** после добавления катионов металла.

За счет варьирования количества и природы гетероатомов в макроцикле достигалась различная селективность к катионам металлов. Так, например, для азадитиакраунсодержащего ацетамида **M-3** в ацетонитриле интенсивность флуоресценции в присутствии катионов ртути увеличивалась в 7,3 раза (Рисунок 60), влияние катионов серебра и меди проявлялось существенно в меньшей степени, тогда как в отношении других катионов флуоресцентный отклик не наблюдался.

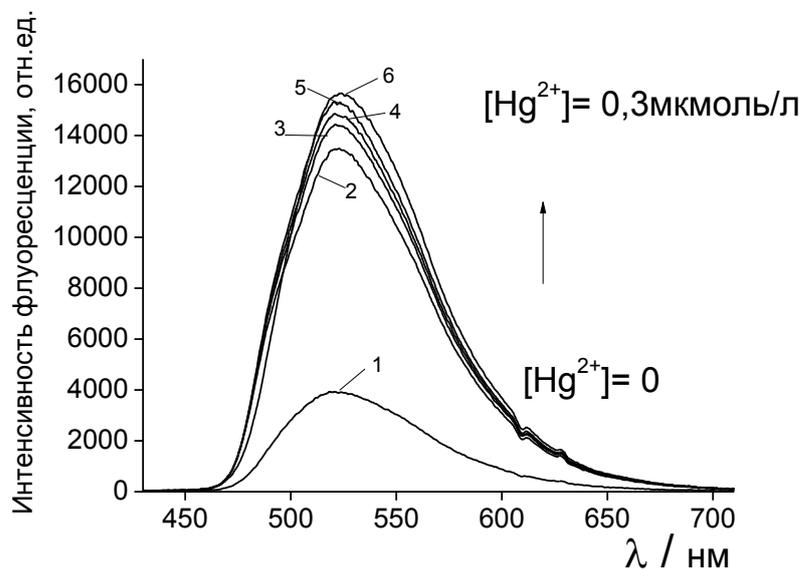


Рисунок 60 – Изменение интенсивности флуоресценции соединения **M-3** ($C = 2 \cdot 10^{-8}$ М) при различной концентрации катионов ртути в растворе: 1 – 0 М; 2 – $2 \cdot 10^{-8}$ М; 3 – $4 \cdot 10^{-8}$ М; 4 – $1 \cdot 10^{-7}$ М; 5 – $2 \cdot 10^{-7}$ М; 6 – $3 \cdot 10^{-7}$ М. Растворитель – вода, $T = 20 \pm 1^\circ C$

В водной среде **M-3** селективно взаимодействовал с катионами серебра и ртути, при этом наблюдалось увеличение интенсивности флуоресценции в 3 и 5,1 раз, соответственно (Таблица

24), но флуоресцентный отклик не такой ярко выраженный, как в среде ацетонитрила.

Таблица 24 – Степень увеличения интенсивности флуоресценции соединений **M-3**, **M-4** при добавлении перхлоратов металлов в ацетонитриле и в воде

Соединение/ растворитель	Mg(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Ca(II)	Hg(II)	Ag(I)	Pb(II)	Ba(II)
M-3 / ацетонитрил	1	1	1,4	1	1	1	7,3	4,5	1	1
M-3 / вода	1	1	1	1	1	1	5,1	3	1	1
M-4 / ацетонитрил	1,1	1	1	1	1	3	1	1	1	9,4
M-4 / вода	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Примечание. Концентрация нафталимидного лиганда равна концентрации перхлората металла и составляет 1×10^{-6} моль/л

В результате было найдено, что моноазакраунпроизводное **M-4** в среде ацетонитрила селективно взаимодействует с катионами магния, кальция и бария (Рисунок 61), при этом наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции в 1,1, 2,3 и 9,4 раз, соответственно.

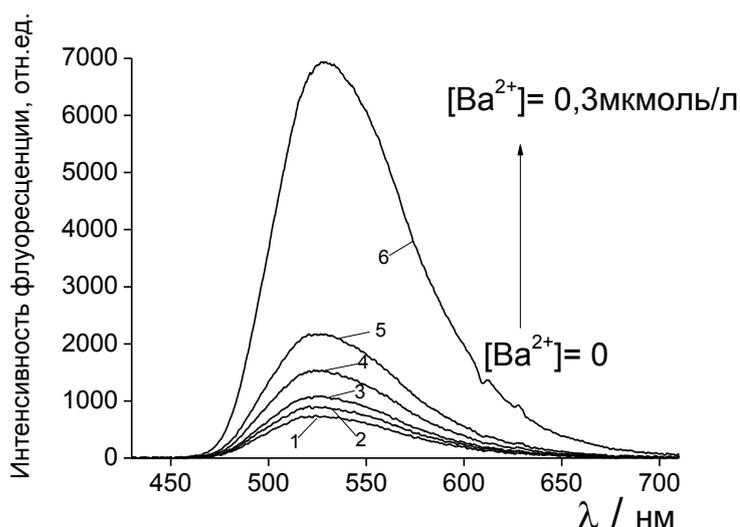


Рисунок 61 – Изменение интенсивности флуоресценции соединения **M-4** ($C = 2 \cdot 10^{-8}$ M) при различной концентрации катионов бария в растворе: 1 – 0 M, 2 – $2 \cdot 10^{-8}$ M, 3 – $4 \cdot 10^{-8}$ M, 4 – $1 \cdot 10^{-7}$ M, 5 – $2 \cdot 10^{-7}$ M, 6 – $3 \cdot 10^{-7}$ M. Растворитель – ацетонитрил, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$

При взаимодействии с остальными катионами металлов в среде ацетонитрила оптических изменений не наблюдалось. В водных растворах добавление любого из приведенных в Таблице 24 катионов не оказывало влияния на флуоресценцию соединения **M-4**. Последнее хорошо согласуется с известными данными о комплексообразовании катионов металлов с фенилмоноазакраун-эфирами [22].

Соединения **M-3**, **M-4** обладают близкими оптическими характеристиками (значения $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ в Таблице 23), но различаются величиной флуоресцентного отклика при связывании

катионов различных металлов. Это может позволить использовать их для построения химических чипов для мультиионного анализа в неводных и водных средах, предполагающего наличие линейки сенсоров различной селективности, но со сходными спектральными характеристиками, поскольку сканирование флуоресцентного сигнала удобно осуществлять с использованием одной постоянной длины волны возбуждения/регистрации. Мультиионные чипы имеют хорошо разработанную техническую базу [22], однако требуют широкого ассортимента разнообразных по селективности и оптическому отклику флуороионофоров.

Еще одним достоинством азакраунсодержащих N-арил-1,8-нафталимидов **M-3**, **M-4** является возможность использования их в качестве мономеров для получения полимерных флуоресцентных сенсоров, так как эти молекулы содержат в своей структуре двойную связь, необходимую для сополимеризации с ДМА и МБА при получении флуоресцентных гелей.

Исходя из этих соображений, с участием мономера **M-1** были проведены реакции сополимеризации ДМА и соединений **M-3** и **M-4** в формамиде. При использовании мономера **M-3** его встраивание в полимерную цепь не происходило, после отмывки полученного геля от золь-фракции образец не обладал оптическими свойствами. Было выдвинуто предположение о нестабильности мономера в условиях полимеризации. Однако, данные, полученные методом ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, свидетельствуют об устойчивости исходного мономера **M-3** в реакционной массе, так как соотношение, положение и тип сигналов в спектре остается неизменным. Вероятно, серосодержащий мономер выступает в роли ингибитора полимеризации, о чем свидетельствует существенное снижение эффективности гелеобразования (выход гель-фракции, по сравнению с аналогичными образцами, содержащими **M-1**, меньше на 45%) и не встраивается в структуру полимера.

Синтез флуоресцентного геля на основе соединения **M-4** проводили сополимеризацией ДМА, МБА и мономера **M-4**, растворенных в формамиде (ФА). Выход гель-фракции составил 75%. Степень набухания геля в формамиде 35 г ФА/г полимера, в воде 37 г H_2O /г полимера, в ацетонитриле – 18 г ацетонитрила/г полимера. Полученный гель в среде ацетонитрила имел следующие оптические характеристики: $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 424$ нм и $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 522$ нм (одинаковы как для сшитых, так и для растворимых образцов). При анализе интенсивности флуоресценции полученного сополимера и промывных вод было установлено, что в реакцию сополимеризации вступало 42% флуоресцентного мономера.

Сенсорные свойства синтезированного флуоресцентного геля по отношению к катионам металлов изучали с использованием указанного выше ряда перхлоратов металлов. К набухшему в ацетонитриле гелю порциями добавляли расчетное количество раствора перхлората соответствующего металла, регистрируя в интервале длин волн 250–750 нм спектры флуоресценции исходного набухшего геля и геля после добавления соли металла. При

комплексообразовании краунсодержащих фрагментов сополимерных гелей с ионами кальция и бария (Рисунок 62) происходило увеличение интенсивности флуоресценции (Таблица 25), но не так значительно, как в случае растворов мономера **M-4** (Таблица 24). Было обнаружено, что увеличение интенсивности флуоресценции происходит вплоть до мольного соотношения флуоресцентного компонента геля к перхлорату металла 1:30. Дальнейшее увеличение концентрации перхлората металла не оказывало влияния на интенсивность флуоресценции. По-видимому, различие сенсорных свойств мономера **M-4** и геля связано с тем, что диметилкарбамидные группы полимерной цепи конкурируют с краун-эфиром за образование координационной связи с катионом бария. Соответственно, для достижения максимального оптического отклика в геле по сравнению с мономером **M-4** необходима более высокая концентрация соли в растворе.

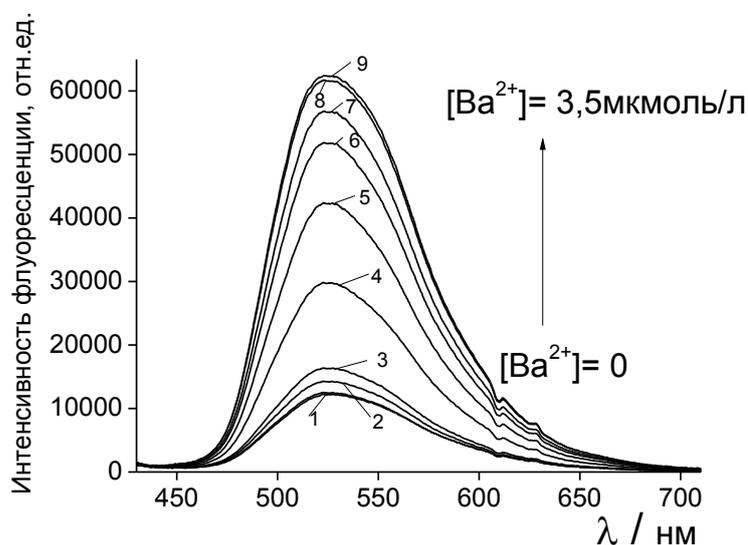


Рисунок 62 – Изменение интенсивности флуоресценции геля с расчетной концентрацией флуоресцентного мономера M4 $C = 1 \cdot 10^{-7}$ M при различной концентрации катионов бария в растворе: 1 – 0 M, 2 – $2 \cdot 10^{-7}$ M, 3 – $5 \cdot 10^{-7}$ M, 4 – $1 \cdot 10^{-6}$ M, 5 – $1,2 \cdot 10^{-6}$ M, 6 – $1,5 \cdot 10^{-6}$ M, 7 – $2,5 \cdot 10^{-6}$ M, 8 – $3 \cdot 10^{-6}$ M, 9 – $3,5 \cdot 10^{-6}$ M. Растворитель – ацетонитрил, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$

Таблица 25 – Степень увеличения интенсивности флуоресценции сополимеров, в состав которых входит флуорофор **M-4**, при добавлении перхлоратов металлов в ацетонитриле

Соединение	Mg(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Ca(II)	Hg(II)	Ag(I)	Pb(II)	Ba(II)
ДМА, МБА, M-4	1	1	1	1	1	2,3	1	1	1	4,8
ДМА, M-4	1	1	1	1	1	2,4	1	1	1	4,7

Еще одним фактором, снижающим способность геля к комплексообразованию, может являться кулоновское отталкивание положительно заряженных катионов металла. При

достижении критического положительного заряда полимер не может больше связывать катионы, и часть ионофорных групп остается не задействованной в комплексообразовании. Это приводит к тому, что изменение интенсивности флуоресценции при добавлении катионов металлов для геля ниже, чем для мономера.

Поскольку оптический отклик флуоресцентного геля на остальные протестированные нами катионы практически отсутствовал, можно сделать вывод о селективном комплексообразовании ионов кальция и бария фрагментом краун-эфира полимерной сетки, набухшей в ацетонитриле. Такое комплексообразование приводит к изменениям электронной структуры флуорофора, индуцируя разгорание флуоресценции сенсорной гелевой системы.

Таким образом, в данной части диссертационного исследования была продемонстрирована возможность включения в сетку полимерного геля краунсодержащего флуоресцентного мономера. Оптические исследования влияния природы и концентрации солей металлов в среде ацетонитрила показали, что такой гель проявляет селективное комплексообразование с катионами кальция и бария.

Также стоит отметить, что полимерный сенсор предполагает многократное использование. Он может быть регенерирован раствором $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ со 100% -ной эффективностью. Мембрану сначала промывали 0,01 М раствором HCl , а затем буферным раствором ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$) после каждого измерения. Одна сенсорная пленка может использоваться в течение примерно 30 повторяющихся циклов, и храниться в насыщенном эксикаторе ТГФ в темноте. Было обнаружено, что сенсорная пленка стабильна в течение 4 месяцев.

2.3. Оптические хемосенсорные полимерные материалы на основе поливинилхлорида и краунсодержащего стирилфенантролина

Как было показано в литературном обзоре, большой интерес при создании хемосенсорных полимерных материалов имеет подход, позволяющий нековалентно ввести сенсорную молекулу в состав готовой полимерной матрицы. Данный способ существенно расширяет спектр используемых органических лигандов, поскольку исчезает необходимость в проведении реакции полимеризации, выделении сенсорного полимера и его очистки от мономеров. Полимерная матрица, в состав которой входит органический краситель, представляет собой систему, оптический отклик которой обусловлен процессом комплексообразования молекул хромоионофора с катионами металлов.

Для исследований в данной работе были выбраны системы, хорошо зарекомендовавшие себя при создании других сенсорных материалов, включающие следующие основные компоненты: поливинилхлорид (ПВХ), диоктиловый эфир себациновой кислоты

(пластификатор), тетрафенилборат натрия (восстанавливает электронейтральность системы при комплексообразовании) и предоставленное Лабораторией ЛФСМС ИНЭОС РАН краунсодержащее производное фенантролина (**M-5**, Рисунок 63) в качестве комплексообразователя [206].

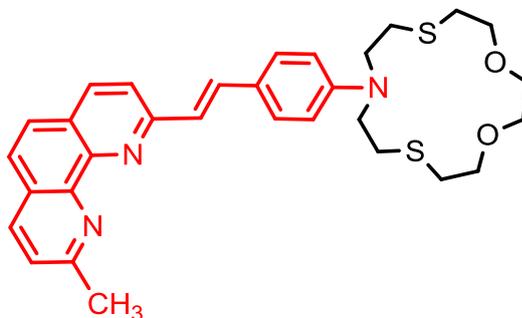


Рисунок 63 – Структурная формула краунсодержащее производное фенантролина **M-5**

Молекула краунсодержащего стирилфенантролина **M-5** состоит из двух сопряженных между собой фрагментов – хромофорного (стирилфенантролин) и ионофорного (краун-эфир), и имеет 2 центра связывания катионов металлов: атомы азота фенантролинового ядра и гетероатомы макроцикла. Благодаря такой структуре при комплексообразовании по какому-либо координационному центру можно ожидать изменения спектральных характеристик лиганда.

Действительно, как видно из Рисунка 63, в спектре поглощения раствора стирилфенантролина **M-5** в ацетонитриле наблюдаются заметные изменения при добавлении солей металлов. Мы предположили, что подобный эффект может наблюдаться и в случае, если сенсорная молекула **M-5** будет находиться в пластифицированных плёнках.

Выбор оптимальных условий получения пластифицированных поливинилхлоридных плёнок и соотношения компонентов в них. Как отмечалось в литературном обзоре, для получения сенсорных поливинилхлоридных плёнок необходимо подобрать компоненты и их оптимальное соотношение, а также оптически прозрачную подложку.

На первом этапе исследования в качестве подложки были использованы стеклянные пластины. Однако из-за низкой адгезии к стеклу, получаемые поливинилхлоридные пленки обладали низкой устойчивостью, что затрудняло дальнейшее использование материала. Поэтому было предложено использовать в качестве подложки прозрачную пленку для лазерной печати. Исследования показали, что данные подложки являются оптически прозрачными в видимой области спектра, а получаемые сенсорные пленки обладают хорошей адгезией к ним.

В качестве растворителя использовался тетрагидрофуран (ТГФ), который хорошо растворяет все компоненты, входящие в состав композиции для мембран. Тетрагидрофуран

быстро испаряется при образовании плёнки, при этом плёнка остаётся прозрачной, что очень важно для ее дальнейшего использования в оптическом анализе.

Эластичность мембране придают пластификаторы [207] – эфиры фталевой, фосфорной, себаценовой и других кислот. В данной работе мы использовали диоктиловый эфир себаценовой кислоты [бис(2-этилгексил)себакат], диоктиловый эфир адипиновой кислоты [бис(2-этилгексил)адипат], диоктиловый эфир фталевой кислоты [бис(2-этилгексил)фталат], которые не растворяются в воде, являются нелетучими соединениями и не образуют новых соединений с компонентами, входящими в плёнку.

Важную роль при создании сенсорных материалов на катионы металлов играют соединения, восстанавливающие электронейтральность композита при комплексообразовании. Как правило, используются органические соли щелочных металлов, анион которых представляет собой объёмный органический заместитель, нерастворимый в водных средах. В данной работе были протестированы тетрафенилборат натрия, тетраакис-4-третбутилфенилборат калия, тетра(п-толил)борат натрия, тетраакис(4-хлорфенил)борат калия, которые хорошо совмещались с получаемой композиционной системой, но не взаимодействовали с лигандом или эфиром себаценовой кислоты, что было подтверждено спектрами поглощения.

Для образования комплексов сенсорных молекул с катионами металлов последние должны перейти из внешнего раствора в композит, в результате чего происходит нарушение электронейтральности ПВХ-плёнки (Рисунок 64).

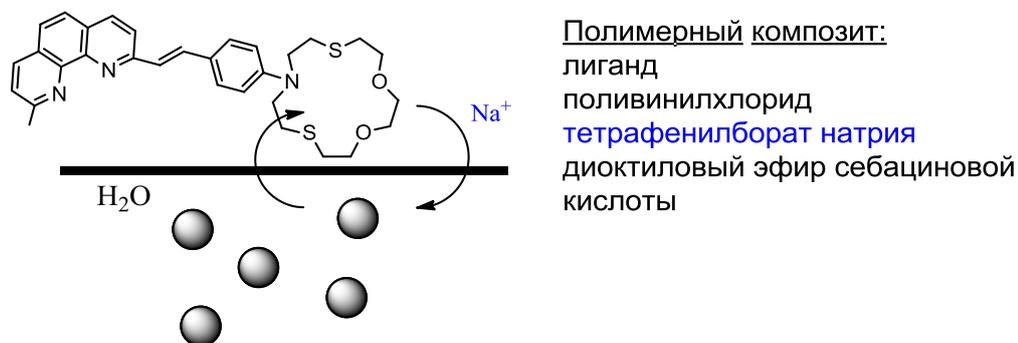


Рисунок 64 – Схема восстановления электронейтральности ПВХ-плёнки

Электронейтральность восстанавливается в результате перехода в водную среду катионов натрия из тетрафенилбората натрия. Такой процесс будет протекать до тех пор, пока плёнка будет способна образовывать комплексы с катионами металлов. Без этого вещества комплексообразование в пластифицированной поливинилхлоридной плёнке практически не происходит.

Для нанесения на подложку раствора полимерной композиции нами было использовано несколько методов: распределение раствора дозатором по поверхности, окунание, точечное нанесение раствора на подложку.

Достоинством метода распределения раствора дозатором по поверхности является простота, быстрое получение плёнок, относительно небольшой расход компонентов и возможность быстро менять концентрации веществ, а недостатком – неодинаковая толщина плёнок от опыта к опыту.

При использовании метода окунания можно получить очень тонкие и прозрачные плёнки, а также более толстые плёнки. Для этого, соответственно, необходимо поместить подложку в раствор несколько раз (около десяти раз) с интервалом времени в одну минуту. У полученных плёнок оптическая плотность повышается по сравнению с более тонкими плёнками, что было установлено при изучении спектров поглощения. Недостатки метода: в отличие от «распределения раствора дозатором по поверхности подложки», для этого метода необходимо приготовление большого количества раствора, и варьировать концентрации компонентов в этом случае неудобно. Раствор полностью не используется, следовательно – большой расход компонентов.

При использовании метода точечного нанесения раствора на тонкую прозрачную подложку основным недостатком является неодинаковая толщина плёнок от опыта к опыту. Поэтому нами был осуществлен подбор оптимального количества наносимого раствора для достижения минимальной неравномерности. В результате было найдено, что наибольшую разницу по толщине имеют пленки, полученные нанесением раствора в количестве 20 мкл – около 40%; наименьшую – при нанесении 40 мкл (не более 15%). При получении пленок из 50 мкл раствора наблюдалась потеря части вещества, так как оно растекалось за пределы подложки, при этом разница в толщине от опыта к опыту оказалась в пределах 15%. Таким образом, нами был выбран объем раствора полимерной композиции для получения пленок 40 мкл.

Необходимо отметить, что метод получения пленок точечным нанесением является наиболее простым, быстрым и экономичным, позволяет быстро менять концентрации веществ, поэтому он оказался для нас предпочтительным.

В результате исследований было установлено, что только при использовании диоктилового эфира себациновой кислоты в концентрациях 2,5-9,0 мас.% получаемые материалы остаются оптически прозрачными, поэтому для дальнейших исследований был выбран именно этот пластификатор.

Сенсорные композиты, в которых в качестве соединения, обеспечивающего электронейтральность пленки, использовался тетрафенилборат натрия, обладали более высокой

скоростью комплексообразования и не оказывали влияния на оптическую плотность ПВХ-пленки, тогда как при использовании тетраакис-4-третбутилфенилбората калия и тетра(п-толил)бората натрия скорость протонирования существенно снижалась (в 1,5 раза), а включение в состав пленки тетраакис(4-хлорфенил)бората калия приводило к повышению оптической плотности за счет светорассеяния. Также была установлена оптимальная концентрация тетрафенилбората натрия. Таким образом, для дальнейшего использования в качестве соединения, обеспечивающего электронейтральность пленки, был выбран тетрафенилборат натрия в концентрации 3,5-4,8 мас. %.

Также была определена оптимальная концентрация лиганда – 0,065-0,59 мас. %. При более низких концентрациях существенно возрастала погрешность измерения, а повышение количества краунсодержащего стирилового красителя в составе полимерного сенсорного композита не оказывало существенного влияния на качество аналитического сигнала, поэтому использование больших концентраций лиганда нецелесообразно.

Изучение влияния pH среды на оптические свойства сенсорных ПВХ-мембран. При проведении анализов растворов одним из важнейших критериев является минимизация погрешности измерений и воспроизводимость результатов. Используемые сенсорные полимерные композиты должны отвечать этим требованиям.

Поэтому очень важным является подготовка пленок к анализу. Как показано в литературном обзоре, пластифицированные поливинилхлоридные пленки, содержащие в своем составе лиганд, чувствительны к наличию протонов, т.е. эти полимерные материалы pH-чувствительны. Поэтому нами было изучено влияние pH раствора на сенсорные свойства ПВХ-мембран.

Первоначально были проведены исследования при pH=1 и pH=12, для чего использовались водные растворы соляной или уксусной кислот с pH=1 и водный раствор аммиака с pH=12. В ходе экспериментов было найдено, что воздействие растворов вышеуказанных соединений приводит к резкому росту оптической плотности ПВХ-пленки, из-за ее помутнения, поэтому работа с такими растворами реагентов нецелесообразна. Постепенным уменьшением концентрации кислот было установлено, что оптимальным является использование уксусной кислоты при pH не ниже 3,6, в данных условиях существенного роста оптической плотности пленки не наблюдается. Для аммиачного раствора оптимальными являются значения pH не выше 9.

Так как необходимо проводить измерения при постоянном значении pH, то для дальнейших исследований использовались водные буферные среды на основе ацетата натрия и уксусной кислоты (диапазон pH 3,6-7), и водные буферные среды на основе тетрабората натрия

и соляной кислоты (диапазон рН 7-9,2), которые в полной мере позволяют провести исследования в кислой, нейтральной и щелочной средах.

На Рисунке 65 показано изменение во времени спектра поглощения типового образца пленки в буферном растворе при рН=5,6.

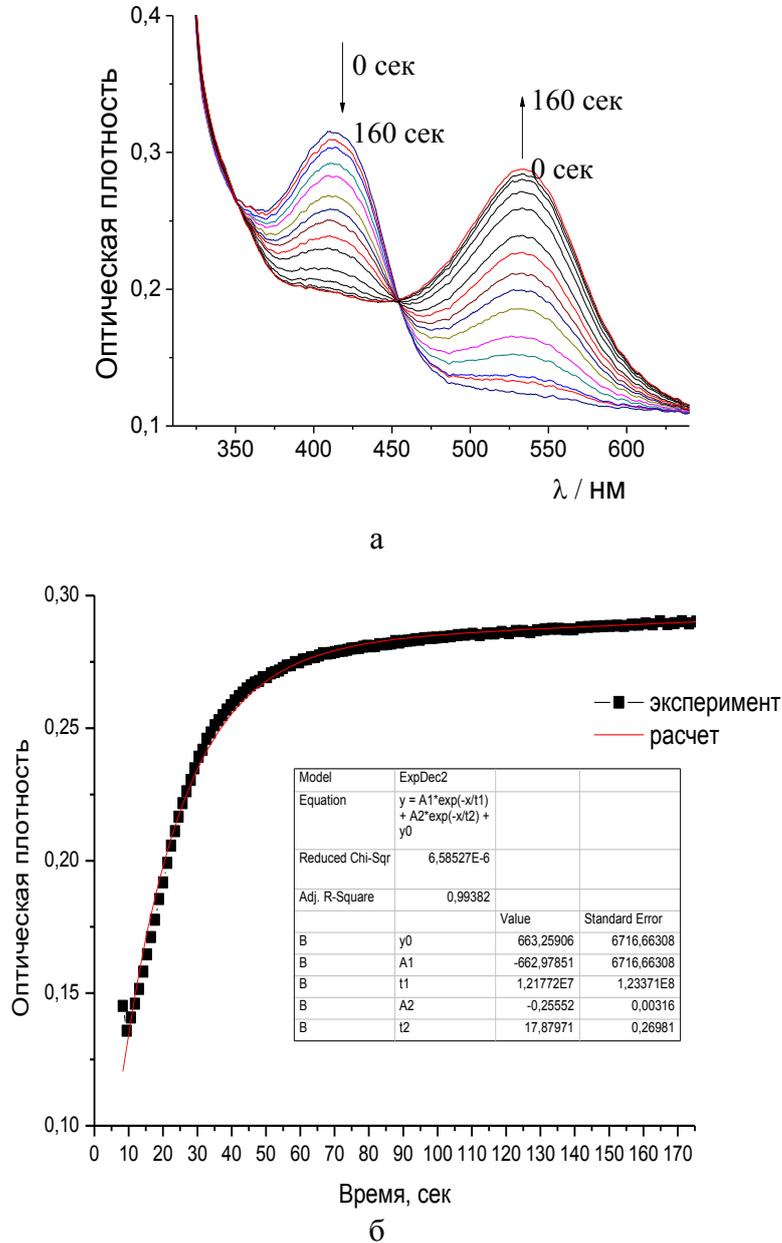


Рисунок 65 – Спектры поглощения типового образца пленки, выдержанной в буферном растворе при рН=5,6 во времени ($t_{\text{общ}}=160$ сек) (а), и зависимость изменения оптической плотности при 530 нм во времени при обработке типового образца пленки буферным раствором с рН=5,6 (б)

Видно, что наблюдается батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения (ДПП), что вызвано координацией протона по фенантролиновому фрагменту лиганда и

образованием его протонированной формы, обладающей характерным максимумом поглощения при 530 нм.

При действии на пленку боратного буферного раствора (диапазон рН 7-9,2) в спектре наблюдается слабый гипсохромный сдвиг на 4 нм, а также рост оптической плотности уже после 120 сек выдержки пленки в таком растворе. Очевидно, что в щелочной среде наблюдается сильное помутнение пленки, поэтому дальнейшие исследования проводились нами в кислой и близкой к нейтральной средах.

Также было важно понять возможность депротонирования протонированного лиганда в составе композиционного материала. С этой целью было проведено протонирование сенсорной мембраны ацетатным буферным раствором с последующей выдержкой в боратном буферном растворе. В результате найдено, что при воздействии боратного буферного раствора на протонированную ПВХ-мембрану наблюдается гипсохромный сдвиг ДПП, что, на наш взгляд, свидетельствует о депротонировании протонированной формы хромоионофора (Рисунок бб).

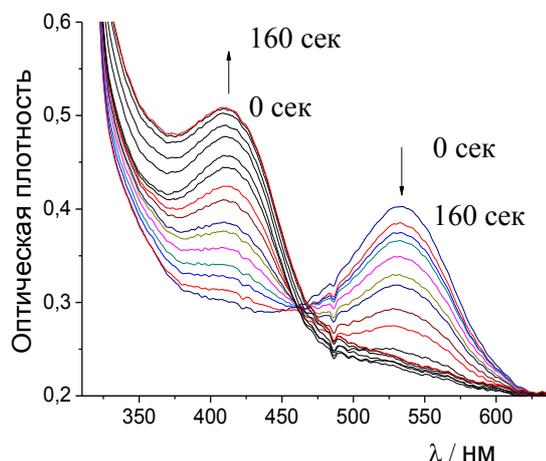


Рисунок бб – Зависимость спектров поглощения пленки, первоначально протонированной в ацетатном буферном растворе при рН=3,6, а затем выдержанной в боратном буферном растворе при рН=9 ($t_{\text{общ}}=160$ сек) во времени

Полученные в ходе экспериментов характерные значения ДПП суммированы в Таблице 26.

Таблица 26 – Характерные длинноволновые максимумы поглощения для необработанной ПВХ-пленки, выдержанной в кислотной и основной средах

Вид обработки (среда раствора)	λ_{max} , нм
Необработанная	412 ± 1
Кислотная (рН=3,6)	530 ± 1
Основная (рН=9)	408 ± 1

Также было проведено исследование влияния предварительного протонирования пластифицированных поливинилхлоридных пленок на их оптические свойства. Для этого

использовались водные буферные среды на основе ацетата натрия и уксусной кислоты (диапазон рН 3,6-7), которые в полной мере позволяют провести исследования в кислой и нейтральной средах. Данные растворы обладают достаточной буферной емкостью, поэтому можно проводить измерения при постоянном значении рН для дальнейшего обнаружения широкого ряда металлов, так как ацетаты большинства металлов растворимы в воде.

В результате было установлено, что в буферных растворах, значение рН которых не превышает 5,0, наблюдается помутнение ПВХ-пленок: они теряют прозрачность, что недопустимо при проведении оптического анализа. При использовании буферных сред, имеющих значения рН в диапазоне $5,1 \leq \text{pH} \leq 7,0$, обнаружен небольшой рост фона, который, на наш взгляд, обусловлен «кислой» средой, но рост фона происходит только в начале эксперимента – не более 15 минут проведения процесса протонирования, после чего достигается равновесное состояние (Рисунок 67).

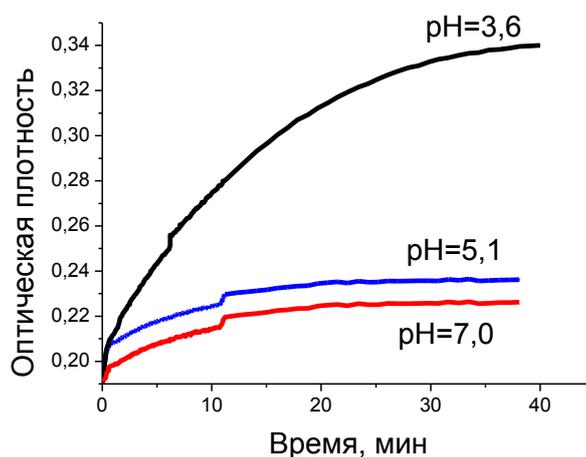


Рисунок 67 – Зависимость оптической плотности сенсорной ПВХ-пленки от времени при выдержке в буферном растворе с рН=3,6, рН=5,1 и рН=7,0 при $\lambda=475$ нм

Таким образом, для дальнейшего изучения процесса комплексообразования полимерного сенсорного композита необходима предварительная подготовка пленки путем обработки ее кислыми или нейтральными растворами. Такой подход, благодаря протонированию лиганда по фенантролиновому фрагменту в исходной мембране, позволяет наблюдать максимальный сдвиг полосы поглощения при комплексообразовании по краун-эфирному фрагменту.

Как было показано ранее [8; 9, 208], азадитиакраун-эфир образует прочные комплексы с тяжелыми металлами. Наиболее изученными являются комплексы с катионами меди, свинца и ртути. При этом катионы свинца и ртути координируются преимущественно по атомам серы. Ввиду того, что электронная плотность на атоме азота достаточно низкая, из перечисленных катионов образуют наиболее устойчивую координационную связь с этим атомом катионы меди

с образованием квадратного комплекса. Азот входит в состав хромофорной системы красителя, что при образовании комплекса с металлом приводит к существенному изменению оптических свойств молекулы.

Нами были проведены исследования комплексообразования полимерного сенсорного композита с вышеперечисленными катионами, и, как и ожидалось, наиболее интенсивный оптический отклик наблюдался в присутствии в растворе катионов меди, поэтому дальнейшие исследования выполнялись с данным металлом.

Изучение комплексообразования сенсорных ПВХ-мембран с катионами меди (II). Ион меди (II) – важный микроэлемент, он является третьим по распространенности на Земле элементом после железа и цинка, и играет существенную роль во многих биологических системах [150]. В природных источниках воды содержание меди относительно невелико, однако ее концентрация в водопроводной воде может значительно увеличиваться вследствие коррозии труб, особенно в системах с кислым рН и в обогащенных карбонатами водах с щелочным рН. Принятая на сегодня предельно допустимая концентрация (ПДК) меди в питьевой воде достаточно велика и составляет 1,0 мг/л ($1,56 \cdot 10^{-5}$ М) (СанПиН 2.1.4.1074-01, ГН 2.1.5.2280-07). Поэтому разработка экспресс-методов определения содержания катиона меди в водных средах является актуальной задачей.

Нами была изучена возможность детектирования катионов меди в водной среде с помощью сенсорных ПВХ-мембран. Исходная молекула лиганда является дитопным рецептором, в котором возможна координация катионов металлов как по макроциклическому фрагменту, так и по атому азота гетероциклического фенантролинового остатка. При расположении катиона металла внутри полости краун-эфира наблюдается гипсохромный сдвиг в спектрах поглощения, в то время как координация катионов с атомом азота акридиниевого остатка приводит к появлению новой полосы в более длинноволновой области спектра. Электронные спектры поглощения (ЭСП) раствора используемого лиганда в MeCN характеризуются наличием интенсивной длинноволновой полосы поглощения (ДПП) с максимумом 435 нм и узкой полосы с максимумом 362 нм. ДПП обусловлена электронным переходом, связанным с переносом электронной плотности от фенилазидитиакраун-эфирного фрагмента молекулы к ее гетероциклическому остатку, а полоса с максимумом при 360 нм связана с локальным электронным переходом во фрагменте акридина [208].

Для достижения максимального оптического эффекта при связывании катионов металла пленку предварительно подвергали протонированию при рН=6,9, при этом присоединение протона происходит по фенантролиновому фрагменту. Таким образом, способным к комплексообразованию с катионом меди остается краун-эфирный фрагмент. Далее к анализируемому раствору добавлялось расчетное количество раствора перхлората меди (II).

На Рисунке 68 показано типичное изменение спектра поглощения во времени в присутствии ионов меди. Наблюдается плавный рост интенсивности ДПП при $\lambda_{\max}=419$ нм и падение интенсивности при $\lambda_{\max}=536$ нм. Причем, максимумы при указанных значениях длин волн имеют одинаковую интенсивность через 15 минут после внесения раствора соли меди в кювету (Рисунок 69).

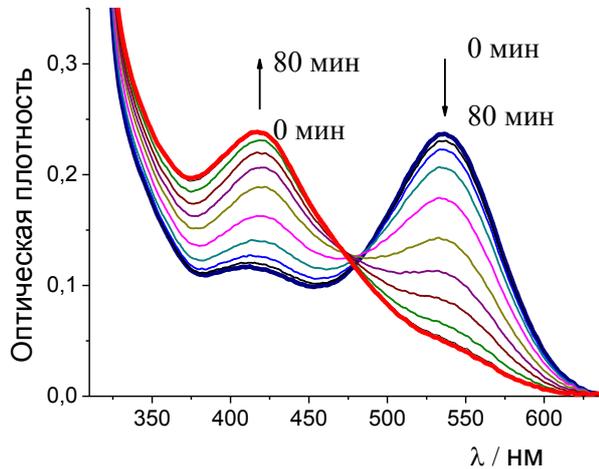


Рисунок 68 – Зависимость спектра поглощения сенсорной ПВХ-мембраны во времени при $\text{pH}=6,9$ в водном растворе в присутствии Cu^{2+} ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М)

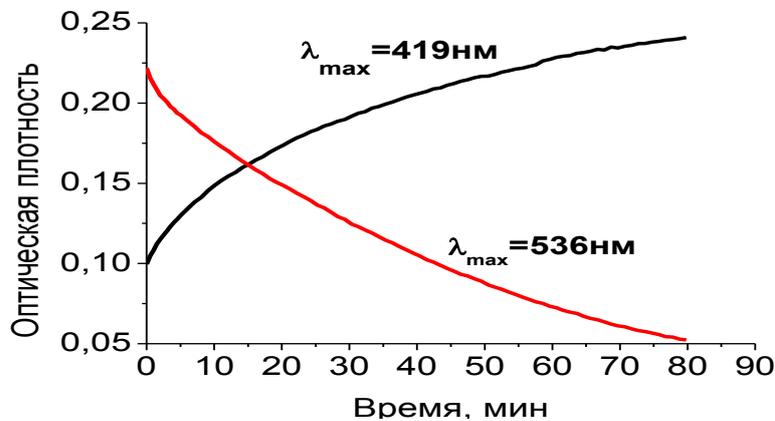


Рисунок 69 – Зависимость оптической плотности сенсорной ПВХ-пленки при 419 нм и 536 нм от времени при $\text{pH}=6,9$ в присутствии Cu^{2+} ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М)

При проведении экспериментов с различными концентрациями ионов меди в интервале от $6 \cdot 10^{-7}$ М до 0,1 М было установлено, что время изменения интенсивности ДПП при 419 нм и 536 нм на половину от максимальных значений составляет в среднем 30 минут. Поэтому для сравнения спектров поглощения при различных концентрациях металла был выбран временной срез в 30 минут (Рисунок 70). Температура при всех измерениях была постоянной и составляла 23°C .

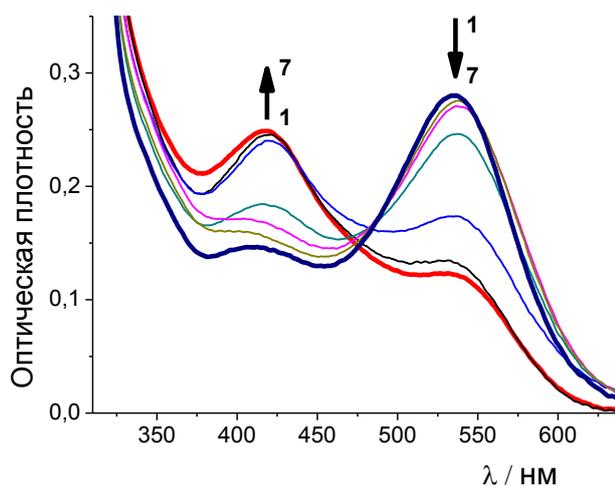


Рисунок 70 – Зависимость изменения оптической плотности от концентрации Cu^{2+} (1, $c=0$ М; 2, $c=5 \cdot 10^{-7}$ М; 3, $c=10^{-6}$ М; 4, $c=10^{-5}$ М; 5, $c=10^{-4}$ М; 6, $c=10^{-3}$ М; 7, $c=10^{-2}$ М) через 30 минут

Необходимо отметить, что при концентрации 0,1 М перхлорат меди из раствора выпадает в осадок, а при концентрации меньше, чем $5 \cdot 10^{-7}$ М, оптические изменения мало заметны и поэтому не детектируемы. Найдено, что чем выше концентрация катионов меди в растворе, тем быстрее наблюдается оптический отклик и тем выше/ниже интенсивность ДПП при 419 нм/536 нм.

Было установлено, что величина оптической плотности при данных длинах волн изменяется неодинаково, а определение доверительного интервала по изменению интенсивности только одной ДПП не является полностью достоверным. Поэтому было найдено отношение интенсивности максимума поглощения при 536 нм к интенсивности при 419 нм, и по полученным значениям построена зависимость изменения оптической плотности от концентрации определяемого металла (Рисунок 71).

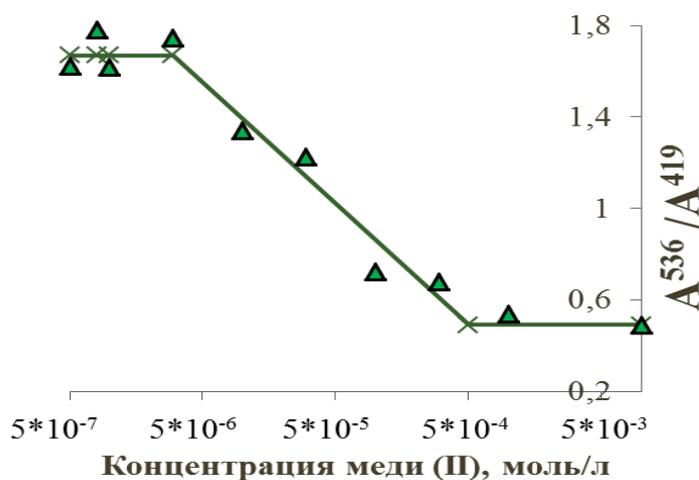


Рисунок 71 – Определение интервала концентраций для детектирования катионов Cu^{2+}

Из Рисунка 71 и Таблицы 27 видно, что при концентрациях меньших, чем $3 \cdot 10^{-6}$ М, и больших, чем $4 \cdot 10^{-4}$ М, оптические изменения незначительны и достоверно определить

концентрацию представляется затруднительным. В интервале же указанных концентраций зависимость имеет линейный характер и описывается корреляционным уравнением:

$$A_{536}/A_{419} = -2400 \lg C_{\text{Cu}^{2+}} + 1,7.$$

Таблица 27 – Концентрационный диапазон катиона меди и время его детектирования

Время, мин	15	30	60
Интервал определения С (Cu^{2+}), М	$6 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-4}$

Приведенные выше данные показали возможность использования данного композиционного материала для определения с высокой точностью концентрации катионов меди (II) в интервале от $3 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ М в водных растворах. В полученный интервал концентраций попадает промышленно и биологически важный показатель – ПДК.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Материалы

В работе без дополнительной очистки использовали, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) с $n_D^{20} = 1,4179$, персульфат аммония (ПСА) (все «Sigma-Aldrich», США), поливинилхлорид (ПВХ) («Sigma-Aldrich», США), диоктиловый эфир себадиновой кислоты («Sigma-Aldrich», США), тетрафенилборат натрия («Sigma-Aldrich», США), ацетонитрил для ВЭЖХ (Panreac, Испания), тетрагидрофуран (ТГФ) («Acros»), бензол (х.ч., «Экос-1», РФ), диметилсульфоксид (ДМСО) (РФ), этиловый спирт (РФ), соляную кислоту (РФ). N,N-Диметилакриламид (ДМА) («Sigma-Aldrich», США) очищали перегонкой в вакууме в токе сухого аргона, отбирая фракцию с $T_{кип.} 41-43^\circ\text{C}/2.8$ мбар. Формамид (х.ч., «Реахим», РФ) также очищали вакуумной перегонкой в токе сухого аргона, отбирая фракцию с $T_{кип.} = 80-81^\circ\text{C}/2,5$ мбар. Перхлораты щелочноземельных ($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$) и тяжелых металлов ($\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, «Aldrich») высушивали в вакууме при 240°C до постоянной массы.

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, KClO_4 , NaClO_4 , высушивали в вакууме при 230°C . Перхлораты цинка, кадмия, свинца и ртути (II) использовали в виде кристаллогидратов. Концентрацию катионов в ацетонитрильном растворе уточняли титрованием раствора соли соответствующего металла Трилоном Б в присутствии индикатора (ксиленоловый оранжевый). Для приготовления водных растворов применяли бидистиллированную воду.

Флуорофорсодержащие мономеры были синтезированы в Лаборатории ЛФСМС ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН.

3.2. Методы получения полимеров

Синтез флуорофорсодержащих сополимерных криогелей

Метод А

К 2,2 мл 1 М водного раствора ДМА добавляли 2,6 мл водного раствора флуоресцентного мономера (концентрация $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Полученный раствор деаэрировали, барботируя аргон в течение 15 мин, затем реакционную массу охлаждали на ледяной бане и вносили инициаторы (200 мкл 1%-ного раствора ПСА и 6 мкл ТМЭД). Затем плотно закрытую пробирку с реакционной массой помещали в камеру прецизионного криостата Proline RP 1840 («Lauda», Германия), где выдерживали 24 ч при одной из заданных отрицательных температур от минус 30 до минус 10°C с шагом в 5°C . Далее размораживали образцы на водяной бане при 25°C . Образовавшийся полимерный криогель отмывали деионизованной водой от низкомолекулярных и олигомерных фракций многократной сменой воды. Полимерный продукт

высушивали лиофильно с помощью сублимационной установки Alpha 1-2 LD plus («Martin Christ», Германия) и далее сушили до постоянной массы в вакуум-эксикаторе над прокаленным гранулированным CaCl_2 .

Синтез флуорофорсодержащих криогелей при каждой температуре проводили не менее 3 раз.

Метод Б

К 4,55 мл водного 0,1-5,0 М раствора ДМА добавляли 250 мкл 1 мМ раствора флуоресцентного мономера в ацетонитриле. Полученную смесь деаэрировали, барботируя аргон в течение 15 мин, охлаждали реакционную массу на ледяной бане и вносили инициаторы (200 мкл 1%-ного раствора ПСА и 6 мкл ТМЭД). Затем помещали плотно закрытую пробирку с реакционной массой в камеру прецизионного криостата Proline RP 1840 («Lauda», Германия), где выдерживали в течение заданного времени при минус 20°C. Промывание и сушку всех образцов осуществлялся аналогично Методу А.

Синтез флуорофорсодержащих сополимерных гелей

К 1 М раствора ДМА в формамиде добавляли 200-1700 мкл 1 мМ раствора флуоресцентного мономера в формамиде, а затем 0.01-0,07 М раствора N,N-метилден-бис-акриламида в формамиде, далее деаэрировали, барботируя аргон в течение 15 мин, охлаждали реакционную массу на ледяной бане и вносили инициаторы (40-160 мкл 1%-ного раствора ПСА и 1,5-5 мкл ТМЭД). Суммарный объем реакционного раствора составлял 2 мл, его выдерживали в течение заданного времени при температуре от 6°C до 24°C. Образовавшийся полимерный гель отмывали от золь-фракции формамидом (5x25 мл) и затем многократной сменой деионизованной воды. Полимерный продукт высушивали лиофильно с помощью сублимационной установки Alpha 1-2 LD plus («Martin Christ», Германия) и далее сушили до постоянной массы в вакуум-эксикаторе над прокаленным гранулированным CaCl_2 .

Синтез флуорофорсодержащих гелей при каждых заданных условиях проводили не менее 3 раз.

Синтез флуорофорсодержащих полимеров

К 1 М раствора ДМА в формамиде добавляли 200-1550 мкл 1 мМ раствора флуоресцентного мономера в формамиде. Полученную раствор деаэрировали, барботируя аргон в течение 15 мин, охлаждали реакционную массу на ледяной бане и вносили инициаторы (40-160 мкл 1%-ного раствора ПСА и 1,5-5 мкл ТМЭД). Суммарный объем реакционного раствора составлял 2 мл, его выдерживали в течение заданного времени при температуре от 6°C до 24°C.

Образовавшийся растворимый полимер очищали диализом через мембрану для диализа (Standart RC Tubing, MWCO: 6-8 kD) против деионизованной воды. Полученный продукт

высушивали лиофильно с помощью сублимационной установки Alpha 1_2 LD plus (Martin Christ, Германия).

Синтез флуорофорсодержащих полимеров при каждом заданных условиях проводили не менее 3 раз.

Получение хемосенсорного композиционного материала

(а) *Приготовление раствора ПВХ с пластификатором.* Растворяли 0,04 г ПВХ в 750 мкл ТГФ, затем к полученному раствору добавляли 87 мкл диоктилового эфира себаценовой кислоты (пластификатора) и тщательно перемешивали.

(б) *Получение композиции.* Приготовление композиции осуществляли при комнатной температуре. К раствору ПВХ с пластификатором в ТГФ при перемешивании добавляли 320 мкл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора лиганда - 2-{2-[4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азациклопентадекан-10-ил)фенил]винил}-9-метил-1,10-фенантролина. Затем добавляли 80 мкл 2,5 мас.% раствора тетрафенилбората натрия в ТГФ и 80 мкл ТГФ, смесь интенсивно перемешивали.

(в) *Получение хемосенсорного материала.* На инертную оптически прозрачную подложку толщиной 0,2-2 мм, шириной 1 см и длиной 5 см с помощью дозатора способом полива точечно наносили 40 мкл композиции и оставляли на 2 часа, затем полученный материал в виде плёнки помещали на 2-5 минут в водный раствор ацетата натрия и уксусной кислоты с рН = 6,8.

Полученный данным методом материал использовался для изучения комплексообразования с различными металлами в водных средах спектрофотометрическим методом.

3.3. Методы исследования

Остановка реакции в необходимый момент времени

В опытах, где время инкубации реакционной массы в замороженном состоянии было меньшим, чем 24 ч, оттаивание образцов в необходимый момент времени осуществляли в течение 1 мин на водяной бане при 40°C с последующим немедленным промыванием криогеля ацетоном и далее добавлением 10-ти кратного объема воды.

Основные расчеты физико-химических параметров гелей

Выход сшитого полимера (Y) рассчитывали по формуле:

$$Y = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{т}}} * 100\%,$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса практически полученного сшитого полимера (г), $m_{\text{т}}$ – теоретическая масса сшитого полимера (г).

Степень набухания полученных полимерных криогелей (S) рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} * 100\%$$

где $m_{\text{наб}}$ – масса набухшего в воде образца,

$m_{\text{сух}}$ – масса сухого полимера.

Определение содержания остаточной влаги в высушенных полимерных препаратах осуществляли кулонометрически с применением реактива К.Фишера.

Гель-проникающая хроматография (ГПХ)

ГПХ исследования образцов полидиметилакриламида (ПДМА) проводили на приборе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором, колонки U-Hydrogel 500, 250. Элюент 0,25 М ацетат натрия, pH 8, скорость 1 мл/м, 25°C. Калибровка по полиэтиленгликолю (ПЭГ) и полиэтиленоксиду (ПЭО).

ЯМР спектроскопия

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C были зарегистрированы на спектрометре DRX-400 («Bruker», Германия)) (рабочая частота 400,13 МГц, внутренний стандарт тетраметилсилана (ТМС)). Растворители – CDCl_3 , DMCO-d_6 . Химические сдвиги измеряли с точностью до 0,01 м.д., а константу спин-спинового взаимодействия в ЯМР-спектроскопии (КССВ) – с точностью до 0,1 Гц.

Оптические исследования

Для изучения оптических свойств полученных гелей и криогелей сухой полимер измельчали, после чего материал массой 0,1 г помещали в необходимый растворитель и выдерживали до полного набухания. Далее избыток растворителя сливали, а исследуемый образец переносили в кювету для проведения оптических исследований.

Для изучения оптических свойств полученных полимеров высушенный образец массой 0,1 г помещали в необходимый растворитель, после чего полученный раствор переносили в кювету для проведения оптических исследований.

Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре AvaSpec-ULS2048L-FCPC-USB2 («Avantes», Нидерланды) при возбуждении образцов светодиодом с максимумом излучения 405 нм. Рабочий диапазон спектрофлуориметра 350-870 нм. Наблюдаемая флуоресценция детектировалась под прямым углом относительно пучка возбуждения.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре AvaSpec-2048 USB2 («Avantes», Нидерланды). Рабочий диапазон длин волн 200-1000 нм. Максимально измеримая оптическая плотность 2. Погрешность измерения оптической плотности – 10^{-3} единиц оптической плотности. Точность измерения стационарных спектров поглощения 1 нм.

ВЫВОДЫ

Разработаны подходы к синтезу флуоресцентных сополимерных криогелей на основе диметилакриамида и аллил-производных 1,8-нафталимида путем ковалентного введения сенсорной молекулы в цепь полимера на стадии его синтеза.

Установлено, что полимеризация при минус 20°C позволяет получать криогели с максимальным выходом гель-фракции и минимальной степенью набухания. Флуоресценция сополимерных криогелей зависит как от исходной концентрации диметилакриламида, так и от концентрации аллил-производных 1,8-нафталимида.

Разработаны подходы к синтезу флуоресцентных сополимерных гелей на основе диметилакриламида и аллил-производных 1,8-нафталимида с использованием метиленбисакриламида в качестве сшивающего агента в формамиде. Подобраны оптимальные соотношение компонентов и условия проведения синтеза.

Изучено влияние природы растворителя на осмотические и оптические свойства сополимерных гелей на основе диметилакриламида и аллил-производных 1,8-нафталимида. Впервые продемонстрирована возможность получения краун-флуоресцентного полимерного геля. Проведены оптические исследования влияния природы и концентрации солей металлов в среде ацетонитрила на свойства сенсорных полимерных гелей, которые показали, что такой полимер проявляет селективное комплексообразование с катионами кальция и бария.

Разработаны подходы к получению композиционного сенсорного материала с использованием готового полимера – поливинилхлорида и краунсодержащего производного фенантролина в качестве оптического сенсора.

В результате исследований осуществлен подбор компонентов, методов нанесения на подложку, условий подготовки и регенерации при создании хемосенсорного композиционного материала на основе поливинилхлорида и краун-содержащего стирилового красителя для определения катионов металлов в различных средах.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПВХ	поливинилхлорид
ПВС	поливиниловый спирт
ДМА	N,N-диметилакриламид
ИК	инфракрасный
ВИЧ	вирус иммунодефицита человека
ACQ	тушение вследствие агрегации; англ. – aggregation caused quenching
OLED	органический светодиод – полупроводниковый прибор, изготовленный из органических соединений, эффективно излучающих свет при прохождении через них электрического тока; англ. – organic light-emitting diode
ICT	внутримолекулярный перенос заряда; англ. – Intramolecular Charge Transfer
ТГФ	тетрагидрофуран
УФ	ультрафиолетовый
PET	фотоиндцированный перенос электрона; англ. Photoinduced Electron Transfer
ПММА	полиметилметакрилат
FRET;	резонансный перенос энергии по механизму Ферстера; англ. Förster
RET	Resonance Energy Transfer
ЭДТА	этилендиаминтетрауксусная кислота
HEMA	2-Гидроксиэтилметакрилат; англ. 2-hydroxyethyl methacrylate
AM	акриламид; англ. – acrylamide
МЕТАС	2- (метакрилоилокси) этилтриметиламмоний хлорид; англ. – 2-(methacryloyloxy)ethyltrimethyl ammonium chloride
MESA	натриевая соль 2- (метакрилоилокси) этилсульфоновой кислоты; англ. – 2-(methacryloyloxy)ethylsulfonicacid sodium salt
PHEMA	поли(2-гидроксиэтилметакрилат); англ. – poly(2-hydroxyethyl methacrylate)
РАМ	поли(акриламид) (ПАМ); англ. – poly(acrylamide)
TMSPA	триметилсилилпропилакрилат; англ. – trimethyl silylpropyl acrylate
AIBN	азобисизобутиронитрил
HEPES	цвиттер-ионный органический буферный агент (4-(2-гидроксиэтил)-

	1-пиперазинэтансульфоновая кислота); англ. – (4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid)
ПАМ	то же, что РАМ
ДМФА	N,N-Диметилформамид
ДМСО	диметилсульфоксид
FE	степень разгорания флуоресценции; англ. – Fluorescence Enhancement
DOP	диоктилфталат; англ. – dioctylphthalate
DOS	ди-2-этилгексилсебакат; англ. – di-2-ethylhexyl sebacate
DAO	бис (2-этилгексил) адипат; англ. – bis(2-ethylhexyl)adipate
НРОЕ	орто-нитрофенилоктиловый эфир; англ. – ortho-nitrophenyloctyl ether
КТрСРВ	калий тетракис (4-хлорфенил) борат); англ. – potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate
NaТРВ	тетрафенилборат натрия; англ. – sodium tetraphenyl borate
о-НРОЕ	о-нитрофенил-октиловый эфир; англ. – o-nitrophenyl octyl ether
ДВР	дибутилфталат
о-нфоэ	2-нитрофенил октиловый эфир
ДЭС	диэтилсебакат
ДОС	бисэтилгексилсебакат
ДОФ	диоктилфталат
ТБФ	трибутилфосфат
ТФБNa	тетрафенилборат натрия
ПСА	персульфат аммония
ТМЭД	N,N,N',N'-Тетраметилэтилендиамин
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЯМР	спектроскопия ядерного магнитного резонанса
НЖМФ	незамерзшая жидкая микрофаза
МБА	N,N'-Метилен-бис-акриламид
ММР	молекулярно-массовое распределение
ФА	формамид
ДПП	длинноволновая полоса поглощения
ЭСП	электронные спектры поглощения
ГПХ	гель-проникающая хроматография
ПДМА	полидиметилакриламид
КССВ	константа спин-спинового взаимодействия в ЯМР-спектроскопии

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Singh K., Rotaru A. M., Beharry A. A. Fluorescent chemosensors as future tools for cancer biology. // *ACS Chemical Biology*. – 2018. – V. 13. – №. 7. – P. 1785-1798.
- 2 Oshchepkov M., Popov K. Fluorescent markers in water treatment. // *Desalination and Water Treatment*. – IntechOpen, 2018. – P. 415.
- 3 Ho C. L., Yu Z. Q., Wong W. Y. Multifunctional polymetallaynes: properties, functions and applications. // *Chemical Society Reviews*. – 2016. – V. 45. – №. 19. – P. 5264-5295.
- 4 Benkovics G., Malanga M., Fenyvesi É. The «visualized» macrocycles: Chemistry and application of fluorophore tagged cyclodextrins. // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2017. – V. 531. – №. 2. – P. 689-700.
- 5 Saleh S. M., Ali R., Ali I. A. I. A novel, highly sensitive, selective, reversible and turn-on chemi-sensor based on Schiff base for rapid detection of Cu (II). // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2017. – V. 183. – P. 225-231.
- 6 Wang H., Wang Y., Zhang J., Gaponik N., Rogach A. L.. Europium fluoride based luminescent materials: From hydrogels to porous cryogels, and crystalline NaEuF₄ and EuF₃ micro/nanostructures. // *Materials Science and Engineering: B*. – 2014. – V. 179. – P. 48-51.
- 7 Shahamirifard S. A., Ghaedi M. Design of novel and modified dual optode membrane based on carbon dots for both ultratrace copper (II) and cobalt (II): derivative spectrophotometric and central composite design study. // *New Journal of Chemistry*. – 2018. – V. 42. – №. 4. – P. 2590-2604.
- 8 Oshchepkov A. S., Oshchepkov M. S., Arkhipova A. N., Panchenko P. A., Fedorova O. A. Synthesis of 4-nitro-N-phenyl-1,8-naphthalimide annulated to thia- and azacrown ether moieties. // *Synthesis-Stuttgart*. — 2017. — V. 49. — P. 2231–2240.
- 9 Федорова О.А., Федоров Ю.В., Панченко П.А., Сергеева А.Н., Ощепков М.С., Ощепков А.С. 4-Замещенные N-арилнафталимиды, проявляющие свойства флуоресцентных сенсоров на катионы металлов, и способы их получения. Патент РФ № 2515195. — 2014.
- 10 Lozinsky V. I., Okay O. Basic principles of cryotropic gelation. // *Advances in Polymer Science*. — 2014. — V. 263. — P. 49–101.
- 11 Zaborina O. E., Gasanov R. G., Peregudov A. S., Lozinsky V. I. Cryostructuring of polymeric systems. 38. the causes of the covalently-crosslinked cryogels formation upon the homopolymerization of N,N-dimethylacrylamide in moderately-frozen aqueous media. // *European Polymer Journal*. — 2014. — V. 61. — P. 226–239.
- 12 Anzenbacher Jr P., Liu Y., Kozelkova M. E. Hydrophilic polymer matrices in optical array sensing. // *Current Opinion in Chemical Biology*. – 2010. – V. 14. – №. 6. – P. 693-704.

- 13 Ощепков М. С., Федорова О. А. Сенсоры для биохимического анализа и мониторинга окружающей среды. // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. – №. 11 (127). – С. 98 - 100
- 14 Czarnik A.W. Fluorescent chemosensors for ion and molecule recognition. // American Chemical Society, Washington, DC. – 1993.
- 15 Callan J.F., de Silva A.P., Magri D.C. Luminiscent sensors and switches in the early twenty-first century. // Tetrahedron. – 2005. – V 61. – P. 8551–8588.
- 16 Desvergne J.P., Czarnik A.W. Chemosensors for Ion and Molecule Recognition. // Kluwer, Boston. – 1997.
- 17 Buhlmann P., Pretsch E., Bakker E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. Part 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors. // Chem. Rev. – 1998. – V.98. – P. 1593–1687.
- 18 Valeur B., Leray I. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition. // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V.205. – P. 3–40.
- 19 Abdel Aziz A.A., Seda S.H., Mohammed S.F. Design of a highly sensitive and selective bulk optode based on fluorescence enhancement of N,N'-bis-(1-hydroxyphenylimine)2,2'-pyridil Schiff base: Monitoring of zinc(II) ion in real samples and DFT calculation. // Sensors Actuators B Chem. – 2016. – V. 223. – P. 566–575.
- 20 Abdel Aziz A.A., Seda S.H. Detection of trace amounts of Hg²⁺ in different real samples based on immobilization of novel unsymmetrical tetradentate Schiff base within PVC membrane. // Sensors Actuators B Chem. – 2014. – V. 197. – P. 155–163.
- 21 Sen S., Mukherjee T., Chattopadhyay B., Moirangthem A., Basu A., Marek J., Chattopadhyay P. A water soluble Al³⁺ selective colorimetric and fluorescent turn-on chemosensor and its application in living cell imaging. // Analyst. – 2012. – V. 137. – P. 3975–3981.
- 22 Панченко П. А., Федорова О. А., Федоров Ю. В. Флуоресцентные и колориметрические хемосенсоры на катионы на основе производных 1, 8-нафталимида: принципы дизайна и механизмы возникновения оптического сигнала. // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – №. 2. – С. 155-182.
- 23 Ravi A., Oshchepkov A. S., German K. E., Kirakosyan G. A., Safonov A. V., Khrustalev V. N., Kataev E. A. Finding a receptor design for selective recognition of perchlorate and pertechnetate: hydrogen vs. halogen bonding. // Chemical Communications. — 2018. — V. 54. — P. 4826–4829.
- 24 Banerjee S., Veale E. B., Phelan C. M., Murphy S. A., Tocci G. M., Gillespie L. J., Frimannsson D. O., Kelly J. M., Gunnlaugsson T. Recent advances in the development of 1,8-

naphthalimide based DNA targeting binders, anticancer and fluorescent cellular imaging agents. // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 1601-1618.

25 Duke R. M., Veale E. B., Pfeffer F. M., Kruger P. E., Gunnlaugsson T. Colorimetric and fluorescent anion sensors: an overview of recent developments in the use of 1,8-naphthalimide-based chemosensors. // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 3936-3953.

26 Chen X. Q., Wang F., Hyun J. Y., Wei T. W., Qiang J., Ren X. T., Shin I., Yoon J. Recent progress in the development of fluorescent, luminescent and colorimetric probes for detection of reactive oxygen and nitrogen species. // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – V.45. – P. 2976-3016.

27 Brana M. F., Castellano J. M., Moran M. Bis-naphthalimides: a new class of antitumor agents. // *Anti-Cancer Drug Des.* – 1993. – V.8. – P. 257-268.

28 Gopikrishna P., Meher N., Iyer P. K. Functional 1, 8-naphthalimide AIE/AIEEgens: recent advances and prospects. // *ACS Applied Materials & Interfaces.* – 2017. – V. 10. – №. 15. – P. 12081-12111.

29 Rideout D., Schinazi R., Pauza C. D., Lovelace K., Chiang L. C., Calogeropoulou T., Mccarthy M., Elder J. H. Derivatives of 4-amino-3,6-disulfonato-1,8-naphthalimide inhibit reverse-transcriptase and suppress human and feline immunodeficiency virus expression in cultured-cells. // *J. Cell. Biochem.* – 1993. – V.51. – P. 446-457.

30 Chanh T. C., Lewis D. E., Allan J. S., Sogandaresbernal F., Judy M. M., Utecht R. E., Matthews J. L. Neutralization of Hiv-1 and inhibition of Hiv-1-induced syncytia by 1,8-naphthalimide photoactive compound. // *Aids. Res. Hum. Retrov.* – 1993. – V. 9. – P. 891-896.

31 Bailly C., Brana M., Waring M. J. Sequence-selective intercalation of antitumour bis-naphthalimides into DNA - Evidence for an approach via the major groove. // *Eur. J. Biochem.* – 1996. – V. 240. – P. 195-208.

32 Mei J., Hong Y. N., Lam J. W. Y., Qin, A. J., Tang, Y. H., Tang B. Z. Aggregation-induced emission: the whole is more brilliant than the parts. // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 5429-5479.

33 Hua Q. X., Xin B., Liu J.X., Zhao L.X., Xiong Z.J., Chen T., Chen Z.Q., Li C., Gong W. L., Huang Z. L., Zhu M. Q. Bulky 4,6-disubstituted tetraphenylethene-naphthalimide dyad: synthesis, copolymerization, stimuli-responsive fluorescence and cellular imaging. // *Faraday Discuss* – 2017. – V. 196. – P. 439-454.

34 Muhammad Saleema, Ki Hwan Lee. Optical sensor: a promising strategy for environmental and biomedical monitoring of ionic species. // *RSC Adv.* – 2015. – V.5. – P. 72150–72287.

- 35 Ma Q.J., Li H.P., Yang F., Zhang J., Wu X.F., Bai Y., Li X.F., A fluorescent sensor for low pH values based on a covalently immobilized rhodamine–naphthalimide conjugate. // *Sensors and Actuators B.* – 2012. – V.166–167. – P. 68–74.
- 36 Gopikrishna P., Adil L. R., Iyer P. K. Bridge-driven aggregation control in dibenzofulvene–naphthalimide based donor–bridge–acceptor systems: enabling fluorescence enhancement, blue to red emission and solvatochromism. // *Materials Chemistry Frontiers.* – 2017. – V. 1. – №. 12. – P. 2590-2598.
- 37 García-Calvo J., Antón-García S. I., Torroba T., González-Aguilar J., Eloísa González-Lavado W.A., Fanarraga M. L. Potassium ion selective fluorescent sensors to detect cereulide, the emetic toxin of *b. cereus*, in food samples and HeLa Cells. // *Chemistry Open.* – 2017. – V. 6. – №. 4. – P. 562-570.
- 38 Dodangeh M., Gharanjig K., Arami M. A novel Ag^+ cation sensor based on polyamidoamine dendrimer modified with 1,8-naphthalimide derivatives. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2016. – V. 154. – P. 207-214.
- 39 Ji L.H., Zhang Y., Guo X., Qian X.H., A novel chromatism switcher with double receptors selectively for Ag^+ in neutral aqueous solution: 4,5-diaminoalkeneamino-N-alkyl-1,8-naphthalimides. // *Tetrahedron Letters.* – 2004. – V. 45. – P. 2973–3969.
- 40 Xu S., Li W., Chen K.C. Naphthalimide as selective fluorescent sensor for Ag^+ ions. // *Chinese Journal of Chemistry.* – 2007. – V. 25. – P.778–783.
- 41 Lee S., Lee J.H., Pradhan T., Lim C.S., Cho B.R., Bhuniya S., Kim S., Kim J.S. Fluorescent turn-on Zn^{2+} sensing in aqueous and cellular media. // *Sensors and Actuators B.* – 2011. – V.160. – P.1489–1493.
- 42 Kim S.Y., Hong J.I. Naphthalimide-based fluorescent Zn^{2+} chemosensors showing PET effect according to their linker length in water. // *Tetrahedron Letters.* – 2009. – V.50. – P.2822–2824.
- 43 Yu C., Chen L., Zhang J., Li J., Liu P., Wang W., Yan B. “Off–On” based fluorescent chemosensor for Cu^{2+} in aqueous media and living cells. // *Talanta.* – 2011. – V.85. – P.1627–1633.
- 44 Xu Z., Pan J., Spring D.R., Cui J., Yoon J. Ratiometric fluorescent and colorimetric sensors for Cu^{2+} based on 4,5-disubstituted-1,8-naphthalimide and sensing cyanide via Cu^{2+} displacement approach. // *Tetrahedron.* – 2010. – V.66. – P.1678–1683.
- 45 Zhang H.F.; Yin C.X.; Lin T.; Chao J.B.; Zhang Y.B.; Huo F.J. Selective “off-on” detection of magnesium (II) ions using a naphthalimide-derived fluorescent probe. // *Dyes Pigments.* – 2017. – V.146. – P. 344–351.
- 46 Lu. C.L., Xu Z.C., Cui J.G., Zhang R., Qian X.H. Ratiometric and selective fluorescent sensor for cadmium under physiological pH range: a new strategy to discriminate cadmium from zinc. // *Journal of Organic Chemistry.* – 2007. – V.72. – P.3554–3557.

- 47 Liu D.Y., Qi J., Liu X., Cui Z., Chang H., Chen J., Yang G. 4-Amino-1,8-naphthalimide-based fluorescent Cd^{2+} sensor with high selectivity against Zn^{2+} and its imaging in living cells. // *Sens. Actuators B Chem.* – 2014. – V.204. – P.655–658.
- 48 Tsukamoto K., Shimabukuro S., Mabuchi M., Maeda H. A Naphthalimide - based Cd^{2+} fluorescent probe with carbamoylmethyl groups working as chelators and PET-promoters under neutral conditions. // *Chemistry-A European Journal.* – 2016. – V. 22. – №. 25. – P. 8579-8585.
- 49 Li C.Y., Xu F., Li Y.F., Zhou K., Zhou Y. A fluorescent chemosensor for Hg^{2+} based on naphthalimide derivative by fluorescence enhancement in aqueous solution. // *Analytica Chimica Acta.* – 2012. – V.717. – P.122–126.
- 50 Hou C., Urbanec A.M., Cao H. A rapid Hg^{2+} sensor based on aza-15-crown-5 ether functionalized 1,8-naphthalimide. // *Tetrahedron Letters.* – 2011. – V.52. – P.4903–4905.
- 51 Mukherjee S., Thilagar P. Molecular flexibility tuned emission in "V" shaped naphthalimides: $\text{Hg}(\text{II})$ detection and aggregation-induced emission enhancement (AIEE). // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P.7292-7294.
- 52 Un H. I., Huang C. B., Huang C. S., Jia T., Zhao X.L., Wang C. H., Xu L., Yang H.B. A Versatile fluorescent dye based on naphthalimide: highly selective detection of Hg^{2+} in aqueous solution and living cells and its aggregation-induced emission behavior. // *Org. Chem. Front.* – 2014. – V.1. – P.1083-1090.
- 53 Erdemir S., Kocyigit O., Karakurt S. A new perylene bisimide-armed calix[4]-aza-crown as "turn on" fluorescent sensor for Hg^{2+} ion and its application to living cells. // *Sens. Actuators B.* – 2015. – V. 220. – P.381–388.
- 54 Lv F., Chen Y.F., Tang T.X., Chen Y.H., Xu D.M. A new reactive 1,8-naphthalimide derivative for highly selective and sensitive detection of Hg^{2+} . // *J. Fluoresc.* – 2017. – V.27. – P.1285–1292.
- 55 Fu Y., Pang X. X., Wang Z. Q., Qu H. T., Ye F. Synthesis and fluorescent property study of novel 1, 8-naphthalimide-based chemosensors. // *Molecules.* – 2018. – V. 23. – №. 2. – P. 376.
- 56 Duan L.P., Xu Y.F., Qian X.H. Sensitive and selective Pd^{2+} sensor of naphthalimide derivative based on complexation with alkynes and thio-heterocycle. // *Chemical Communications.* – 2008. – №. 47. – P.6339–6341.
- 57 Zhou Z.G., Yu M.X., Yang H., Huang K.W., Li F.Y., Yi T., Huang C.H. FRET-based sensor for imaging chromium(III) in living cells. // *Chemical Communications.* – 2008. – №. 29. – P.3387–3389.

- 58 Kumar A., Chae P. S. Electronically Tuned Sulfonamide-Based Probes with Ultra-Sensitivity for Ga^{3+} or Al^{3+} Detection in Aqueous Solution. // *Anal. Chim. Acta.* – 2017. – V.958. – P.38-50.
- 59 Xu Y.L., Mao S.S., Peng H.P., Wang F., Zhang H., Aderinto S.O., Wu H.L. A fluorescent sensor for selective recognition of Al^{3+} based on naphthalimide Schiff-base in aqueous media. // *J. Lumin.* – 2017. – V.192. – P.56–63.
- 60 Li Z., Zhou Y., Yin K., Yu Z., Li Y., Ren J. A new fluorescence “turn-on” type chemosensor for Fe^{3+} based on naphthalimide and coumarin. // *Dyes Pigments.* – 2014. – V.105. – P.7–11.
- 61 Han C. P., Huang T. H., Liu Q., Xu H. T., Zhuang Y. P., Li J. J., Hu, J. F., Wang A. M., Xu K. Design and synthesis of a highly sensitive "Turn-On" fluorescent organic nanoprobe for iron(III) detection and imaging. // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V.2. – P.9077-9082.
- 62 Liu J. F., Qian Y. A Novel naphthalimide-rhodamine dye: intramolecular fluorescence resonance energy transfer and ratiometric chemodosimeter for Hg^{2+} and Fe^{3+} . // *Dyes Pigments.* – 2017. – V.136. – P.782-790.
- 63 Alaeia P., Rouhania S., Gharanjiga K., Ghasemib J. A new polymerizable fluorescent PET chemosensor of fluoride (F^-) based on naphthalimide-thiourea dye. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2012. – V.90. – P.85–92.
- 64 Yuan X., Xu X.J., Zhao C.X., Zhang F., Lu Y.X., Shen Y.J., Wang C.Y. A novel colorimetric and fluorometric fluoride ion probe based on photoinduced electron transfer signaling mechanism. // *Sens. Actuators B Chem.* – 2017. V.253. – P.1096–1105.
- 65 Oshchepkov A. S., Shumilova T. A., Namashivaya S. R., Fedorova O. A., Dorovatovskii P. V., Khrustalev V. N., Kataev E. A. Hybrid macrocycles for selective binding and sensing of fluoride in aqueous solution. // *The Journal of Organic Chemistry.* – 2018. – V.83. – P. 2145–2153.
- 66 Pal S., Sen B., Mukherjee M., Dhara K., Zangrando E., Mandal S. K., Chattopadhyay P. Effect of substituents on FRET in rhodamine based chemosensors selective for Hg^{2+} ions. // *Analyst.* – 2014. – V. 139. – №. 7. – P. 1628-1631.
- 67 Kraithong S., Damrongsak P., Suwatpipat K., Sirirak J., Swanglap P., Wanichacheva N. Highly Hg^{2+} -sensitive and selective fluorescent sensors in aqueous solution and sensors-encapsulated polymeric membrane. // *RSC Advances.* – 2016. – V. 6. – №. 13. – P. 10401-10411.
- 68 Maity D., Kumar A., Gunupuru R., Paul, P. Colorimetric detection of mercury (II) in aqueous media with high selectivity using calixarene functionalized gold nanoparticles. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects.* – 2014. – V. 455. – P. 122-128.

- 69 Ding Y. Z., Gong H. L., Wang K. P. Highly sensitive and selective turn-on fluorescent probe for Hg^{2+} based on rhodamine 6G-thiourea conjugate. // *Journal of fluorescence*. – 2017. – V. 27. – №. 3. – P. 1095-1099.
- 70 Wei Y., Li B., Wang X., Duan Y. A nano-graphite–DNA hybrid sensor for magnified fluorescent detection of mercury (II) ions in aqueous solution. // *Analyst*. – 2014. – V. 139. – №. 7. – P. 1618-1621.
- 71 So H. S., Rao B. A., Hwang J., Yesudas K., Son Y. A.. Synthesis of novel squaraine–bis (rhodamine-6G): A fluorescent chemosensor for the selective detection of Hg^{2+} . // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – V. 202. – P. 779-787.
- 72 Guerreiro G. V., Zaitouna A. J., Lai R. Y. Characterization of an electrochemical mercury sensor using alternating current, cyclic, square wave and differential pulse voltammetry. // *Analytica chimica acta*. – 2014. – V. 810. – P. 79-85.
- 73 Wu X. F., Ma Q. J., Wei X. J., Hou Y. M., Zhu, X. A selective fluorescent sensor for Hg^{2+} based on covalently immobilized naphthalimide derivative. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – V. 183. – P. 565-573.
- 74 Zhao X.H., Ma Q.J., Zhang X.B., Huang B., Jiang Q., Zhang J., Shen G.L., Yu R.Q., A selective fluorescent sensor for Cu^{2+} based on a covalently immobilized naphthalimide derivative. // *Analytical Sciences*. – 2010. – V.26. – P. 585–590.
- 75 Li Z.Z., Niu C.G., Zeng G.M., Liu Y.G., Gao P.F., Huang G.H., Mao Y.A., A novel fluorescence ratiometric pH sensor based on covalently immobilized piperazinyl-1,8-naphthalimide and benzothioxanthene. // *Sensors and Actuators B*. – 2006. – V.114. – P. 308–315.
- 76 Su B. L., Moniotte N., Nivarlet N., Chen L. H., Fu Z. Y., Desmet J., Li, J. FI–DFO molecules mesoporous silica materials: Highly sensitive and selective nanosensor for dosing with iron ions. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 358. – №. 1. – P. 136-145.
- 77 Becerra G., Merchán F., Blasco R., Igeño, M. I. Characterization of a ferric uptake regulator (Fur)-mutant of the cyanotrophic bacterium *Pseudomonas pseudoalcaligenes* CECT5344. // *Journal of Biotechnology*. – 2014. – V. 190. – P. 2-10.
- 78 Lee D. Y., Singh N., Jang D. O. Ratiometric and simultaneous estimation of Fe^{3+} and Cu^{2+} ions: 1,3,5-substituted triethylbenzene derivatives coupled with benzimidazole. // *Tetrahedron Letters*. – 2011. – V. 52. – №. 30. – P. 3886-3890.
- 79 Khambalia A. Z., Collins C. E., Roberts C. L., Morris J. M., Powell K. L., Tasevski V., Nassar N. Iron deficiency in early pregnancy using serum ferritin and soluble transferrin receptor concentrations are associated with pregnancy and birth outcomes. // *European Journal of Clinical Nutrition*. – 2016. – V. 70. – №. 3. – P. 358 – 363

- 80 Muñoz M., Gómez-Ramírez S., Campos A. Iron supplementation for perioperative anaemia in patient blood management. // *EMJ Hema.* – 2014. – V. 1. – P. 123-132.
- 81 Xu J-H., Hou Y-M., Ma Q-J., Wu X-F., Wei X-J. A highly selective fluorescent sensor for Fe³⁺ based on covalently immobilized derivative of naphthalimide. // *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectros.* – 2013. – V.112. – P. 116–124.
- 82 Grabchev I., Sali S., Betcheva R., Gregoriou V. New green fluorescent polymer sensors for metal cations and protons. // *European Polymer Journal* – 2007. – V.43. – P. 4297–4305.
- 83 Grabchev I., Dumas S., Chovelon J.-M. Studying the photophysical properties of a polymerizable 1,8-naphthalimide dye and its copolymer with styrene as potential fluorescent sensors for metal cations. // *Polym. Adv. Technol.* – 2008. – V.19. – P. 316–321.
- 84 Grabchev I., Yordanova S., Stoyanov S., Petkov I. Synthesis of new blue fluorescent polymerizable 1,8-naphthalimides and their copolymers with styrene as sensors for Fe(III) cations. // *Journal of Chemistry* – 2014. – V.2014. – P. 1–7.
- 85 De Marco R., Martizano J. Response of a copper (II) and iron (III) ion-selective electrode bielelectrode array in saline media // *Talanta.* – 2008. – V. 75. – №. 5. – P. 1234-1239.
- 86 Soylak M., Ercan O. Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes. // *Journal of Hazardous Materials.* – 2009. – V. 168. – №. 2-3. – P. 1527-1531.
- 87 Sumner J. P., Westerberg N. M., Stoddard A. K., Fierke C. A., Kopelman R. Cu⁺-and Cu²⁺-sensitive PEBBLE fluorescent nanosensors using DsRed as the recognition element. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2006. – V. 113. – №. 2. – P. 760-767.
- 88 Tutulea-Anastasiu M. D., Wilson D., del Valle M., Schreiner C. M., Cretescu I. A solid-contact ion selective electrode for copper (II) using a succinimide derivative as ionophore. // *Sensors.* – 2013. – V. 13. – №. 4. – P. 4367-4377.
- 89 Dai X., Qiu F., Zhou X., Long Y., Li W., Tu, Y. Amino-functionalized mesoporous silica modified glassy carbon electrode for ultra-trace copper (II) determination. // *Analytica Chimica Acta.* – 2014. – V. 848. – P. 25-31.
- 90 Wu D., Chen Z., Huang G., Liu X. ZnSe quantum dots based fluorescence sensors for Cu²⁺ ions. // *Sensors and Actuators A: Physical.* – 2014. – V. 205. – P. 72-78.
- 91 Wong J.K., Todd M.H., Rutledge P.J. Recent advances in macrocyclic fluorescent probes for ion sensing. // *Molecules* – 2017. – V.22. – P. 1–28.
- 92 Zhang P., Chen J., Huang F., Zeng Z., Hu J., Yi P., Zeng F., Wu S. One-pot fabrication of polymer nanoparticle-based chemosensors for Cu²⁺ detection in aqueous media. // *Polym. Chem.* – 2013. – V.4. – P. 2325–2332.

- 93 Guo Z., Zhu W., Tian H. Hydrophilic copolymer bearing dicyanomethylene-4 H-pyran moiety as fluorescent film sensor for Cu^{2+} and pyrophosphate anion. // *Macromolecules*. – 2009. – V. 43. – №. 2. – P. 739-744.
- 94 Burnell J.M., Scribner B.H., Uyeno B.T., Villamil M.F. The effect in humans of extracellular pH change on the relationship between serum potassium concentration and intracellular potassium. // *J. Clin. Invest.* – 1956. – V.35. – P. 935-939.
- 95 Wu D., Chen L., Lee W., Ko G., Yin J., Yoon J. Recent progress in the development of organic dye based near-infrared fluorescence probes for metal ions. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2018. – V.354. – P. 74-97.
- 96 Hudgins P.M., Weiss G.B. Differential effects of calcium removal upon vascular smooth muscle contraction induced by norepinephrine, histamine and potassium. // *J. Pharmacol. Exp. Ther.* – 1968. – V.159. – P. 91-97.
- 97 Gadsby D.C., Niedergerke R., Page S. Do intracellular concentrations of potassium or sodium regulate the strength of the heart beat. // *Nature*. – 1971. – V.232. – P.651-653.
- 98 Kofuji P., Newman E.A. Potassium buffering in the central nervous system. // *Neuroscience*. – 2004. – V.129. – P.1043-1054.
- 99 Stanton B.A., Biemesderfer D., Wade J.B., Giebisch G. Structural and functional study of the rat distal nephron: effects of potassium adaptation and depletion. // *Kidney Int.* – 1981. – V.19. – P. 36-48.
- 100 Brennan C.H., Lewis A., Littleton J.M. Membrane receptors, involved in upregulation of calcium channels in bovine adrenal chromaffin cells, chronically exposed to ethanol. // *Neuropharmacology*. – 1989. – V.28. – P. 1303-1307.
- 101 Mitchell J.E., Pyle R.L., Eckert E.D., Hatsukami D., Lentz R. Electrolyte and other physiological abnormalities in patients with bulimia. // *Psychol. Med.* – 1983. – V.13. – P.273-278.
- 102 MacGregor L.C., Matschinsky F.M. Altered retinal metabolism in diabetes. II. Measurement of sodium-potassium ATPase and total sodium and potassium in individual retinal layers. // *J. Biol. Chem.* – 1986. – V.261. – P. 4052-4058.
- 103 Choi B., Fermin C.D., Comardelle A.M., Haislip A.M., Voss T.G., Garry R.F. Alterations in intracellular potassium concentration by HIV-1 and SIV Nef. // *Virology*. – 2008. – V.5. – P.60-65.
- 104 Kunzelmann K. Ion channels and cancer. // *J. Membr. Biol.* – 2005. – V.205. – P. 159-173.
- 105 Zhou X., Su F., Gao W., Tian Y., Youngbull C., Johnson R. H., Meldrum D. R. Triazacryptand-based fluorescent sensors for extracellular and intracellular K^+ sensing. // *Biomaterials*. – 2011. – V. 32. – №. 33. – P. 8574-8583.

- 106 García O., Blanco M.D., Martín J.A., Teijón J.M. 5-Fluorouracil trapping in poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-acrylamide) hydrogels: in vitro drug delivery studies. // *Eur. Polym. J.* – 2000. – V.36. – P. 111-122.
- 107 Orlov D.S., Nguyen T., Lehrer R.I. Potassium release, a useful tool for studying antimicrobial peptides. // *J. Microbiol. Meth.* – 2002. – V.49. – P.325-358.
- 108 Ozawa Y., Sato S., Matsumoto K., Nishi S., Shishido S., Imafuku Y., Yoshida H. Determination of potassium flux activity of viable human erythrocytes by measuring the release-influx ratio. // *Clin. Chim. Acta.* – 1999. – V.279. – P. 125-132.
- 109 Enríquez-Freire E., López R., Peña A. Potassium ion efflux induced by cationic compounds in yeast. // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1999. – V.1418. – P. 147-157.
- 110 Sokolov Y., Mirzabekov T., Martin D.W., Lehrer R.I., Kagan B.L. Membrane channel formation by antimicrobial protegrins. // *BBA-Biomembranes.* – 1999. – V.1420. – P. 23-29.
- 111 Matsuzaki K., Sugishita K.I., Harada M., Fujii N., Miyajima K. Interactions of an antimicrobial peptide, magainin 2, with outer and inner membranes of gramnegative bacteria. // *BBA-Biomembranes.* – 1997. – V.1327. – P. 119-130.
- 112 Katsu T., Kobayashi H., Fujita Y. Mode of action of gramicidin S on *Escherichia coli* membrane. // *BBA-Biomembranes.* – 1986. – V.860. – P. 608-619.
- 113 Masschalck B., Michiels C.W. Antimicrobial properties of lysozyme in relation to foodborne vegetative bacteria. // *Crit. Rev. Microbiol.* – 2003. – V.29. – P. 191-214.
- 114 Busschaert N., Caltagirone C., Rossom W. V., Gale P. A. Applications of supramolecular anion recognition // *Chem. Rev.* – 2015. – V.115. – P. 8038-8155.
- 115 Gale P. A., Caltagirone C. Anion sensing by small molecules and molecular ensembles // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V.44. – P. 4212-4227.
- 116 Lee M. H., Kim J. S., Sessler J. L. Small molecule-based ratiometric fluorescence probes for cations, anions, and biomolecules. // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V.44. – P. 4185-4191.
- 117 Ying Zhou, Jun Feng Zhang, Juyoung Yoon. Fluorescence and colorimetric chemosensors for fluoride-ion detection. // *Chemical Reviews* – 2014. – V.114. – P. 5511–5571.
- 118 Jiao Y, Zhu B, Chen J, Duan X. Fluorescent sensing of fluoride in cellular system. // *Theranostics* – 2015. – V.5. – P. 173–187.
- 119 Qu Y., Hua J., Jiang Y., Tian H. Novel side-chain naphthalimide polyphenylacetylene as a ratiometric fluorescent chemosensor for fluoride ion. // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 2009. – V.47. – P. 1544–1552.
- 120 Jiang J., Xiao X., Zhao P., Tian H. Colorimetric naked-eye recognizable anion sensors synthesized via RAFT polymerization. // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem* – 2010. – V.48. – P. 1551–1556.

- 121 Zhao P., Jiang J., Leng B., Tian H. Polymer fluoride sensors synthesized by RAFT polymerization. // *Macromol. Rapid Commun.* – 2009. – V. 30. – P. 1715–1718.
- 122 Popov K.I., Kovaleva N.E., Rudakova G.Y., Kombarova S.P., Larchenko V.E. Recent state-of-the-art of biodegradable scale inhibitors for cooling-water treatment applications. // *Thermal Engineering.* – 2016. – V. 63. – №. 2. – P. 122-129.
- 123 Pervov A.G., Andrianov A.P., Chukhin V.A., Efremov R.V., Rudakova G.Y., Popov K.I. Determination of the effectiveness of new green scale inhibitors for reverse osmosis. // *Petroleum Chemistry.* – 2016. – V. 56. – №. 10. – P. 936-947.
- 124 Popov K., Oshchepkov M., Kamagurov S., Tkachenko S., Dikareva J., Rudakova G. Synthesis and properties of novel fluorescent tagged polyacrylate based scale inhibitors. // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2017. – V. 134. – №. 26. – P. 11-25.
- 125 Mittapalli R.R., Namashivaya S.S., Oshchepkov A.S., Kuczyńska E., Kataev E.A. Design of anion- selective PET probes based on azacryptands: the effect of pH on binding and fluorescence properties. // *Chemical Communications.* – 2017. – V. 53. – №. 35. – P. 4822-4825.
- 126 Oshchepkov A.S., Mittapalli R.R., Fedorova O.A., Kataev E.A. Naphthalimide-based polyammonium chemosensors for anions: study of binding properties and sensing mechanisms. // *Chemistry – A European Journal.* – 2017. – V.23. – P. 9657-9665.
- 127 Panchenko P. A., Fedorov Y. V., Fedorova O. A. Selective fluorometric sensing of Hg^{2+} in aqueous solution by the inhibition of pet from dithia-15-crown-5 ether receptor conjugated to 4-amino-1,8-naphthalimide fluorophore. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* — 2018. — Vol. 364. — P. 124–129.
- 128 Atkins J. M., Moriarty B. E., Zinn P. J. Fluorescent monomers and tagged treatment polymers containing same for use in industrial water systems. Patent USA 9751789. – 2017.
- 129 Wu Yunfang, Hou Chunyang, Yang Yang, Wu Jie, Cheng Guochen, Yin Jianhua, Xu Xu, Jiao Chunlian. Fluorescent monomer and fluorescent acrylic acid polymer and preparation method of fluorescent monomer and fluorescent acrylic acid polymer. Patent China № 102093290B – 2012.
- 130 Wang Fengyun, Xia Mingzhu, Zhang Qiping, Lei Wu, Zhang Yuehua, Shi Yujun. Fluorescence labeling acrylic acid-sodium acrylic sulphonate co-polymer water treatment agent and preparation method. Patent China CN101381168B – 2010.
- 131 Камагуров С.Д., Ковалева Н. Е., Ощепков М.С., Попов К. И., Ткаченко С. В., Старкова Е. С. Флуорофор и способ получения ингибитора солеотложений, содержащего флуорофор в качестве флуоресцентной метки. Патент РФ № 2640339 – 2017.
- 132 Xia Mingzhu, Lei Wu, Ping Chunxia, Zhou Zhigao, Wang Fengyun. Methoxy group naphthyl fluorescence marked water treating agent and its preparing method. Patent China CN1781857A – 2006.

- 133 Morris J.D., Moriarty B.E., Wei M., Murray P.G., Reddinger J.L. Fluorescent monomers and tagged treatment polymers containing same for use in industrial water systems. Patent USA № 7875720 – 2011.
- 134 Bandini E., Grattan K.T.V., Tseung A.C.C. Impregnation of a pH-sensitive dye into sol-gels for fiber optic chemical sensors. // *Analyst.* – 1995. – V. 120. – P. 1025–1028.
- 135 Mahendra M., Gangaiya P., Sotheeswaran S., Narayanaswamy R. Investigation of a Cu(II) fiber optic chemical sensor using fast sulphon clack F (FSBF) immobilized onto XAD-7. // *Sensors Actuators B Chem.* – 2002. – V. 81. – P. 196–201.
- 136 Newcombe D.T., Cardwell T.J., Cattrall R.W., Kolev S.D. An optical redox chemical sensor based on ferroin immobilised in a Nafion® membrane. // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – V. 401. – P. 137–144.
- 137 Oehme I., Prattes S., Wolfbies O.S., Mohr G.J. The effect of polymeric supports and methods of immobilization on the performance of an optical copper(II)-sensitive membrane based on the colorimetric reagent Zincon. // *Talanta.* – 1998. – V. 47. – P. 595–604.
- 138 Sadeghi S., Doosti S. Novel PVC membrane bulk optical sensor for determination of uranyl ion. // *Sensors Actuators B Chem.* – 2008. – V. 135. – P. 139–144.
- 139 Zare-Shahabadi V., Akhond M., Tashkhourian J., Abbasitabar F. Characterization of a new uranyl selective bulk optode; utilizing synergistic effect in optical sensor. // *Sensors Actuators B. Chem.* – 2009. – V.141. – P. 34–39.
- 140 Aksuner N., Henden E., Yilma I., Cukurovali A. Selective optical sensing of copper(II) ions based on a novel cyclobutanesubstituted Schiff base ligand embedded in polymer films. // *Sensors. Actuators B Chem.* – 2008. – V. 134. – P. 510–515.
- 141 Amini M.K., Khezri B., Firooz A.R. Development of a highly sensitive and selective optical chemical sensor for batch and flow through determination of mercury ion. // *Sensors Actuators B Chem.* – 2008. – V. 131. – P. 470–478.
- 142 Bhagat P.R., Pandey A.K., Acharya R., Nair A.G.C., Rajurkar N.S., Reddy A.V.R. Molecular iodine preconcentration and determination in aqueous samples using poly(vinylpyrrolidone) containing membranes. // *Talanta.* – 2008. – V. 74. – P. 1313–1320.
- 143 Ngarisan N. I., Ngah C. W. Z. C. W., Ahmad M., Kuswandi B. Optimization of polymer inclusion membranes (PIMs) preparation for immobilization of Chrome Azurol S for optical sensing of aluminum (III). // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2014. – V. 203. – P. 465-470.
- 144 He D., Susanto H., Ulbricht M. Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes. // *Progress in Polymer Science.* – 2009. – V. 34. – №. 1. – P. 62-98.

- 145 Fu W., Guo X., Jia L., Ding, Y. A novel sensing membrane for the determination of ferric ions in aqueous solutions. // *Analytical Methods*. – 2015. – V. 7. – №. 7. – P. 3089-3095.
- 146 Lozano V.A., Tauler R., Ibañez G.A., Olivieri A.C. Standard addition analysis of fluoroquinolones in human serum in the presence of the interferent salicylate using lanthanide-sensitized excitation-time decay luminescence data and multivariate curve resolution. // *Talanta*. – 2009. – V. 77. – №. 5. – P. 1715-1723.
- 147 Guo X.; Jia L., Fu W. Fluorescent sensing membrane with rapid response and good selectivity for detecting Fe^{3+} . Patent China CN 104558972 – 2015.
- 148 Tirtom V.N., Çelik-Erbaş S., Birel O., Xue C. Iron (III) selective fluorescence probe based on perylene tetracarboxylic diimide. // *Journal of analytical chemistry*. – 2014. – V. 69. – №. 9. – P. 856-863.
- 149 Seiler K., Simon W. Theoretical aspects of bulk optode membranes. // *Analytica Chimica Acta*. – 1992. – V. 266. – №. 1. – P. 73-87.
- 150 Химическая энциклопедия. В 5 т. / Редкол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.). — М.: Советская энциклопедия, 1988. — Т. 1. — С. 116. — 623 с.
- 151 Barcelo J., Poschenrieder C. Phytoremediation: principles and perspectives. // *Environ Exp. Bot.* – 2002. – V. 48. – P. 75–92.
- 152 Verstraeten S.V., Aimò L., Oteiza P.I. Aluminium and lead: molecular mechanisms of brain toxicity. // *Arch. Toxicol.* – 2008. – V. 82. — P. 789–802.
- 153 Gupta V.K., Jain A.K., Maheshwari G. Aluminum (III) selective potentiometric sensor based on morin in poly(vinyl chloride) matrix. // *Talanta*. – 2007. – V. 72. – P. 1469–1473.
- 154 Arduini M., Felluga F., Mancin F., Rossi P., Tecilla P., Tonellato U., Valentinuzzi N. Aluminium fluorescence detection with a FRET amplified chemosensor. // *Chem. Commun.* – 2003. – V. 13. – P. 1606–1607.
- 155 Jung J.Y., Han S.J., Chun J., Lee C., Yoon J. New thiazolothiazole derivatives as fluorescent chemosensors for Cr^{3+} and Al^{3+} . // *Dyes Pigments*. – 2012. – V. 94. – P. 423–426.
- 156 Aziz A.A.A., Mohamed R.G., Elantabli F.M., El-Medani S.M. A novel fluorimetric bulk optode membrane based on NOS tridentate schiff base for selective optical sensing of Al^{3+} ions. // *Journal of Fluorescence*. – 2016. – V. 26. – №. 6. – P. 1927-1938.
- 157 Bakker E., Buhlmann P., Pretsch P. Carrier based ions elective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics. // *Chem. Rev.* – 1997. – V. 97. – P. 3083–3132.
- 158 Harvey D. *Modern analytical chemistry*. – New York : McGraw-Hill, 2000. – V. 381.
- 159 Morf W.E., Seiler K., Lehmann B., Behringer C., Hartman K., Simon W. Carriers for chemical sensors: design features of optical sensors (optodes) based on selective chromoionophore. // *Pure Appl. Chem.* – 1989. – V. 61. – P. 1613–1618.

160 Aragoni M.C., Arca M., Bencini A., Blake A.J., Caltagirone C., De Filippo G., Devillanova F.A., Garau A., Gelbrich T., Hursthouse M.B., Isaia F., Lippolis V., Mameli M., Mariani P., Valtancoli B., Wilson C. Tuning the selectivity/specificity of fluorescent metal ion sensors based on N2S2 pyridine-containing macrocyclic ligands by changing the fluorogenic subunit: spectrofluorimetric and metal ion binding studies. // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 4548–4559.

161 Shamsipur M., Alizadeh K., Hosseini M., Caltagirone C., Lippolis V. A selective optode membrane for silver ion based on fluorescence quenching of the dansylamidopropyl pendant arm derivative of 1-aza-4,7,10-trithiacyclododecane([12]aneNS3). // *Sens. Actuators B.* – 2006. – V. 113. – P. 892–899.

162 Shamsipur M., Sadeghi M., Alizadeh K., Sharghi H., Khalifeh R. An efficient and selective fluorescent optode membrane based on 7-[(5-chloro-8-hydroxy-7-quinolinyl)methyl]-5,6,7,8,9,10-hexahydro-2H-1,13,4,7,10-benzodioxatriazacyclopentadecine-3,11(4H,12H)-dione as a novel fluoroionophore for determination of cobalt(II) ions. // *Anal. Chim. Acta.* – 2008. – V. 630. – P. 57–66.

163 Shamsipur M., Hosseini M., Alizadeh K., Alizadeh N., Yari A., Lippolis V., Caltagirone C. Novel fluorimetric bulk optode membrane based on a dansylamido-propyl pendant arm derivative of 1-aza-4,10-dithia-7-oxacyclododecane([12]aneNS₂O) for selective subnanomolar detection of Hg(II) ions. // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – V. 533. – P. 17–24.

164 Bazzicalupi C., Caltagirone C., Cao Z., Chen Q., Di Natale C., Garau A., Lippolis V., Lvova L., Liu H., Lundström I., Mostallino M. C., Nieddu M., Paolesse R., Prodi L., Sgarzi M., Zaccheroni N. Multimodal use of new coumarin-based fluorescent chemosensors: towards highly selective optical sensors for Hg²⁺ probing. // *Chemistry-A European Journal.* – 2013. – V. 19. – №. 43. – P. 14639-14653.

165 Shamsipur M., Poursaberi T., Avanes A., Sharghi H. Copper(II)-selective fluorimetric bulk optode membrane based on a 1-hydroxy-9,10-anthraquinone derivative having two propenyl arms as a neutral fluorogenic ionophore. // *Spectrochim. Acta A.* – 2006. – V. 63. – P. 9–14.

166 Shamsipur M., Sadeghi M., Alizadeh K., Bencini A., Valtancoli B., Garau A., Lippolis V. Novel fluorimetric bulk optode membrane based on 5,8-bis((5-chloro-8-hydroxy-7-quinolinyl)methyl)-2,11-dithia-5,8-diaza-2,6-pyridinophane for selective detection of lead(II) ions. // *Talanta.* – 2010. – V. 80. – P. 2023–2033.

167 Shamsipur M., Poursaberi T., Rezapour M., Hassanisadi M., Nourmohammadian F., Alizadeh K. A new chelation induced enhanced fluorescence-type optical sensor based on parared immobilized in a plasticized PVC membrane for selective determination of Zn(II) ions. // *Sens. Actuators B.* – 2012. – V. 161. – P. 1080–1087.

- 168 Shamsipur M., Sadeghi M., Garau A., Lippolis V. An efficient and selective fluorescent chemical sensor based on 5-(8-hydroxy-2-quinolinylmethyl)-2,8-dithia-5-aza-2,6-pyridinophane as a new fluoroionophore for determination of iron(III) ions. // *Anal. Chim. Acta.* – 2013. – V. 761. – P. 169–177.
- 169 Panawong C., Pandhumas T., Youngme S., Martwiset S. Enhancing performance of optical sensor through the introduction of polystyrene and porous structures. // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2015. – V. 132. – №. 14. – P. 1–8.
- 170 Suah F.B.M., Ahmad M., Heng L.Y. Highly sensitive fluorescence optode based on polymer inclusion membranes for determination of Al (III) ions. // *Journal of Fluorescence.* – 2014. – V. 24. – №. 4. – P. 1235-1243.
- 171 Shamsipur M., Mohammadi M., Taherpour A. A., Lippolis V., Montis R. Development of a novel PVC-membrane fluorescent sensor based on N, N'-bis (dansylamidoethyl)-N, N'-bis (2-pyridylmethyl) propylene-diamine as a new fluoroionophore for highly sensitive and selective monitoring of trace amounts of La³⁺ ions in aqueous solutions. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2014. – V. 192. – P. 378-385.
- 172 Ertas N., Akkaya E.U., Yavuz Ataman O. Simultaneous determination of cadmium and zinc using a fiber optic device and fluorescence spectrometry. // *Talanta.* – 2000. – V. 51. – P. 693–699.
- 173 Ling L., Zha Y., Du J., Xiao D. An optical sensor for mercuric ion based on immobilization of Rhodamine B derivative in PVC membrane. // *Talanta.* – 2012. – V. 91. – P. 65–71.
- 174 Yari A., Papi F. Highly selective sensing of mercury (II) by development and characterization of a PVC-based optical sensor. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2009. – V. 138. – №. 2. – P. 467-473.
- 175 Gholivand M. B., Mohammadi M., Rofouei M. K. Optical sensor based on 1, 3-di (2-methoxyphenyl) triazene for monitoring trace amounts of mercury (II) in water samples. // *Materials Science and Engineering: C.* – 2010. – V. 30. – №. 6. – P. 847-852.
- 176 Abbasitabar F., Zare-Shahabadi V., Shamsipur M., Akhond M. Development of an optical sensor for determination of zinc by application of PC-ANN. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2011. – V. 156. – №. 1. – P. 181-186.
- 177 Aksuner N., Henden E., Yenigul B., Yilmaz I., Cukurovali A. Highly sensitive sensing of zinc (II) by development and characterization of a PVC-based fluorescent chemical sensor. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2011. – V. 78. – №. 3. – P. 1133-1138.

178 Aksuner N., Henden E., Yilmaz I., Cukurovali A. A highly sensitive and selective fluorescent sensor for the determination of copper (II) based on a schiff base. // *Dyes and Pigments*. – 2009. – V. 83. – №. 2. – P. 211-217.

179 Beiraghi A., Babae S., Roshdi M. A selective optical sensor for beryllium determination based on incorporating of 1, 8-dihydroxyanthrone in a poly (vinyl chloride) membrane. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 190. – P. 962-968.

180 Aksuner N., Henden E., Yilmaz I., Cukurovali A. A novel optical chemical sensor for the determination of nickel (II) based on fluorescence quenching of newly synthesized thiazolo-triazol derivative and application to real samples. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – V. 166. – P. 269-274.

181 Fouladgar M., Ensafi A. A. A novel optical chemical sensor for thallium (III) determination using 4-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)-phenol. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2010. – V. 143. – №. 2. – P. 590-594.

182 Hosseini M., Ganjali M. R., Veismohammadi B., Faridbod F., Norouzi P., Abkenar S. D. Novel selective optode membrane for terbium ion based on fluorescence quenching of the 2-(5-(dimethylamino) naphthalene – 1 –yl sulfonyl) – N - henylyhydrazine carbo thio amid. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2010. – V. 147. – №. 1. – P. 23-30.

183 Shamsipur M., Zargoosh K., Mizani F., Eshghi H., Rostami, F. A novel PVC-membrane optical sensor for highly sensitive and selective determination of UO_2^{2+} ion based on a recently synthesized benzo-substituted macrocyclic diamide and dibenzoylmethane. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2010. – V. 77. – №. 1. – P. 319-323.

184 Барашков Н. Н. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства флуоресцирующих конденсационных полимеров // *Успехи химии*. – 1985. – Т. 54. – №. 7. – С. 1175–1207.

185 Chen S. A., Jen T. H., Lu H. H. A review on the emitting species in conjugated polymers for photo-and electro-luminescence. // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 2010. – V. 57. – №. 3B. – P. 439-458.

186 Kumar M., Kumawat L. K., Bhatt P., Jha A., Agarwal S., Sharma A., Gupta V. K.. Optical and electrochemical dual channel sensing of Cu^{2+} using functionalized furo [2, 3-d] pyrimidines-2, 4 [1H, 3H]-diones. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2017. – V. 181. – P. 73-81.

187 Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. – С.336.

188 Ощепкова М.В., Ощепков А.С., Заборина О.Е., Федорова О.А., Федоров Ю.В., Лозинский В.И. Флуоресцентные криогели на основе сополимеров N,N-диметилакриламида и

аллилпроизводных 1,8-нафталимида. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, 2015. – Т. 57.- № 6. - С.437–443.

189 Лозинский В.И., Заборина О.Е. Способ получения сшитого гидрофильного полимера, проявляющего свойства суперабсорбента. Патент РФ №. 2467017 – 2012.

190 Zaborina O. E., Gasanov R. G., Peregudov A. S., Lozinsky V. I. Cryostructuring of polymeric systems. 38. The causes of the covalently-crosslinked cryogels formation upon the homopolymerization of N, N-dimethylacrylamide in moderately-frozen aqueous media. // *European Polymer Journal*. – 2014. – V. 61. – P. 226-239.

191 Cipriano B. H., Banik S. J., Sharma R., Rumore D., Hwang W., Briber R. M., Raghavan, S. R.. Superabsorbent hydrogels that are robust and highly stretchable. // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47. – №. 13. – P. 4445-4452.

192 Панченко П. А., Федоров Ю. В., Федорова О. А., Перевалов В. П., Йонушаускас Г. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства 4-(ацетил)-амино-N-арилнафталимидов, содержащих электронодонорные группы в N-арильном заместителе. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2009. – №. 6. – С. 1199-1206.

193 Cao H., Chang V., Hernandez R., Heagy M. D. Matrix screening of substituted N-aryl-1, 8-naphthalimides reveals new dual fluorescent dyes and unusually bright pyridine derivatives. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2005. – V. 70. – №. 13. – P. 4929-4934.

194 Лозинский В. И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения. // *Успехи химии*. – 2002. – Т. 71. – №. 6. – С. 559-585.

195 *Macroporous Polymers: Production, Properties and Biological/biomedical Applications*. // Ed. by V.Mattiasson, A.Kumar, I.Galaev. Boca Raton: CRC Press; 2010. – P.501

196 Lozinsky V. I., Okay O. Basic principles of cryotropic gelation. // *Adv. Polym.Sci.* – 2014. – P. 49-101.

197 Ощепкова М. В., Ощепков М.С., Федорова О.А., Федоров Ю.В., Лозинский В.И.. Новые сополимерные гели на основе N, N-диметилакриламида и краунсодержащего аллильного производного 1, 8-нафталимида в качестве оптических сенсоров на катионы металлов в органической среде. // *Доклады Академии наук*. – 2017. – Т. 476. – №. 5. – С. 530-534.

198 Федорова О.А., Федоров Ю.В., Ощепкова М.В., Лозинский В. И., Панченко П.А., Архипова А.Н., Ощепков А.С., Ощепков М.С. Новые производные N-арил-1,8-нафталимидов и способ их получения// Патент РФ № 2656106. — 2018.

199 Заборина О.Е. Криополимеризация N,N-диметилакриламида в неглубоко замороженных водных и органических средах: дис. канд. хим. наук: 02.00.06 – М.: ИНЭОС РАН, 2013.

- 200 Лисицын В.Н. Химия и технология ароматических соединений: / М.: ДеЛи плюс, 2014. 391с.
- 201 Геллер А. А., Геллер Б. Э., Чиртулов В. Г. Практическое руководство по физико-химии волокнообразующих полимеров. – М. : Химия, 1996. – 432 с.
- 202 Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия и физика полимеров: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.
- 203 Шур А.М. Высокмолекулярные соединения. Учебник для ун-тов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1981. – 656 с.
- 204 Панченко П.А. Синтез и катион управляемые фотофизические свойства краунсодержащих производных 4-амино- и 4-(ацил)амино-1,8-нафталимида: дис. канд. хим. наук: 02.00.03 – М.: ИНЭОС РАН, 2011.
- 205 Мокрушин В.С., Вавилов Г.А. Основы химии и технологии биоорганических и синтетических лекарственных веществ. Екатеринбург, ВПО Уральский ГТУ-УПИ, 2004. – 357с.
- 206 Колосова О.Ю., Гулакова Е.Н., Ощепкова М.В., Шепель Н.Э., Федоров Ю.В., Федорова О.А. Хемосенсорный композитный материал для определения катионов меди (II) и композиция для его получения. // Патент РФ № 2543881. — 2015.
- 207 Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров, М., 1982. – с. 200.
- 208 Колосова О.Ю. Синтез и свойства новых функциональных производных 1,10-фенантролина: дис. канд. хим. наук: 02.00.03 – М.: ИНЭОС РАН, 2011.