

**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

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Лаборатории криохимии (био)полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией криохимии
(био)полимеров ИНЭОС РАН
Лозинский Владимир Иосифович

Официальные оппоненты: **Махаева Елена Евгеньевна**
Доктор физико-математических наук, профессор
кафедры физики полимеров и кристаллов,
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», г. Москва.

Селектор София Львовна
Доктор химических наук, доцент, ведущий научный
сотрудник лаборатории физической химии
супрамолекулярных систем, Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Институт физической химии и электрохимии
имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук,
г. Москва.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
г. Москва.

Защита состоится «18» июня 2019 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.02 по присуждению учёной степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН и на сайте ineos.ac.ru.

Автореферат разослан «__» 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.250.02
кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: К весьма эффективным химическим сенсорам относятся оптические химические сенсоры, используемые в экспресс-методах аналитической химии для детектирования аналитов в жидких и газовых средах. Анализ проводится по изменению спектральных характеристик сенсорного материала при комплексообразовании с аналитом. Большой интерес к этому типу сенсоров обусловлен, прежде всего, их высокой чувствительностью и скоростью отклика, невосприимчивостью к электрическим помехам. 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.

Ранее была показана возможность получения различных полимерных гелей, представляющих собой набухшие сшитые сетки, способные сорбировать и удерживать большое количество жидкости. Невысокая стоимость гелевых систем, их доступность, возможность простыми приемами варьировать свойства – все это делает их перспективными материалами для создания химических датчиков. Также интересным и перспективным направлением является использование для этих целей полимерных криогелей, которые обладают особыми осмотическими свойствами, химической и механической устойчивостью. Несмотря на имеющиеся работы по синтезу и спектральным свойствам люминофорсодержащих полимеров, люминесцирующие криогели ранее были синтезированы лишь на основе неорганических соединений.

Для получения полимерных сенсорных материалов применяется еще один подход, позволяющий нековалентно ввести сенсорную молекулу в состав готовой полимерной матрицы. Данный подход существенно расширяет набор используемых органических лигандов. Кроме того, исчезает необходимость в проведении реакции полимеризации, в выделении сенсорного полимера и его очистке от мономеров. Для получения плёнки, в состав которой входит органический краситель, необходимо качественно и количественно подбирать компоненты, а также оптимизировать последовательность их введения для получения оптически прозрачного композиционного материала, что является вторым объектом исследований в рамках настоящей диссертационной работы.

Аза- и тиакраунсодержащие производные стироловых красителей и флуоресцентные производные 1,8-нафталимида хорошо зарекомендовали себя как высокоэффективные молекулярные сенсоры на катионы металлов для органических и водных сред. В то же время в литературе имеется небольшое количество работ по созданию оптических сенсорных полимерных материалов на их основе. Применение

этих органических красителей ограничивается сложностью в сохранении исходных свойств при переходе к полимерному материалу.

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

Целью работы являлось 1) получение 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 метода создания хемосенсорного композиционного материала на основе поливинилхлорида (ПВХ) и краунсодержащего 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 -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.

Изучено влияние природы растворителя на осмотические и оптические свойства сополимерных гелей на основе ДМА и аллил-производных 1,8-нафталимида. Впервые продемонстрирована возможность получения краунфлуоресцентного 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 на основе ПВХ и краунсодержащего стирилового красителя для определения катионов металлов в водных средах.

Практическая значимость. Совместно с сотрудниками лаборатории Фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН продемонстрированы возможности применения полученных гелевых материалов в качестве флуоресцентных сенсоров на щелочноземельные металлы в среде ацетонитрила, а также создан хемосенсорный композиционный материал на основе ПВХ и

краунсодержащего стирилового красителя для определения катионов свинца и меди (II) в водных средах.

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, формулировки 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 (Лаборатория 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 цитируемой литературы из **208** ссылок. Работа содержит **27** таблиц и **71** рисунок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы основная цель и задачи работы, а также изложена структура работы.

Первая глава содержит аналитический обзор литературы по теме диссертационного исследования. В первом разделе литературного обзора даны общие сведения о флуоресцентных свойствах производных 1,8-нафталимида и полученных на их основе сенсорных полимерных материалах на неорганические ионы. Во втором разделе рассмотрены основные принципы работы оптических хемосенсоров на основе ПВХ; особое внимание уделено классам органических красителей и подходам их введения в состав полимерной матрицы.

Вторая глава посвящена обсуждению результатов, полученных в ходе подбора условий получения сенсорных материалов и исследования их прикладных свойств.

Третья глава посвящена описанию экспериментальных подходов и методов, примененных в работе. Подробно описаны методики синтеза криогелей, содержащих флуоресцентный сенсор на основе производных 1,8-нафталимида. Изложены методики изучения свойств и макропористой структуры полученных материалов. Описан метод получения хемосенсорных материалов на основе ПВХ. Дано описание методик оценки прикладного потенциала сенсорных криогелей, гелей и материалов на основе пленок ПВХ.

Объектами исследования диссертационной работы являлись полимерные сенсорные материалы (криогели, гели, линейные сополимеры и полимерные пленки), включающие в свой состав органические красители, содержащие рецепторные группы, а также способы получения указанных материалов.

В исследованиях в качестве флуорофорсодержащих мономеров для получения флуоресцентных полимеров были использованы аллильные производные 1,8-нафталимида, обладающего интенсивной флуоресценцией и высокой химической устойчивостью. Данные соединения (рисунок 1) были предоставлены лабораторией ЛФСМС ИНЭОС РАН.

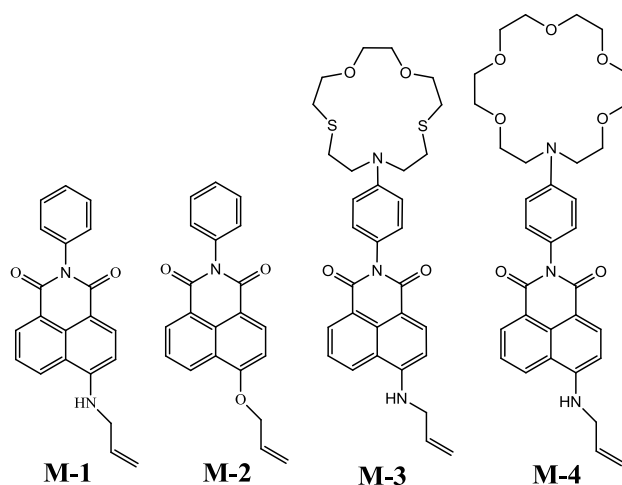


Рисунок 1 – Структуры мономеров на основе 1,8-нафталимида

Мономеры М-1 – М-4 содержат в своей структуре двойную связь, необходимую для их использования в сополимеризации с ДМА, и обладают интенсивной флуоресценцией в видимой области спектра: максимумы флуоресценции в воде 557 нм (для М-1, М-3, М-4) и 491 нм (для М-2). В качестве инициаторов полимеризации применяли окислительно-восстановительную пару персульфатаммония (ПСА) и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД).

В работе были впервые синтезированы флуоресцентные криогели на основе сополимеров ДМА и производных 1,8-нафталимида и изучено влияния условий

проведения полимеризации на свойства образующихся в результате гелевых материалов. Так, на примере криогеля ДМА/М-1 была установлена оптимальная (-20°C) температура для проведения синтеза.

Важным параметром, оказывающим влияние на протекание процесса сополимеризации и свойства полученных продуктов, является концентрация исходных компонентов, поэтому была исследована зависимость выхода гель-фракции и степени набухания полимерной фазы макропористых криогелей ДМА/М-1 от концентрации основного мономера – ДМА, содержание которого в исходном растворе варьировали от 0,1 до 5,0 моль/л (рисунок 2).

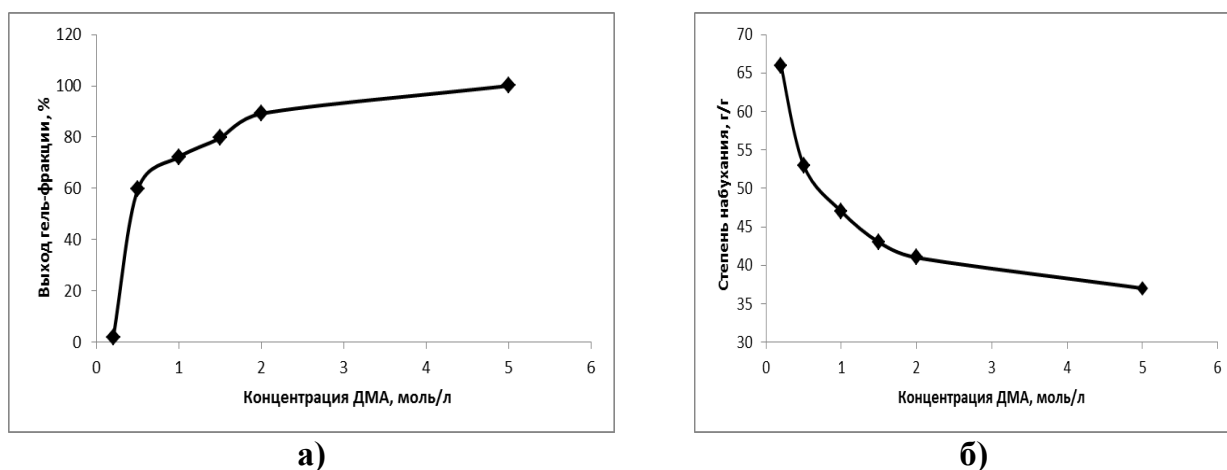


Рисунок 2 – Зависимость выхода гель-фракции (а) и степени набухания (б) ДМА/М-1 криогелей от концентрации ДМА в исходном растворе. $[\text{M-1}] = 1 \times 10^{-5}$ моль/л; температура криополимеризации -20°C

Выход гель-фракции монотонно возрастал при повышении исходной концентрации ДМА, а степень набухания получающихся образцов снижалась. Эти зависимости для флуоресцентных сополимеров практически не отличались от тех же показателей для «гомополимерных» криогелей на основе только ДМА – выход гель-фракции закономерно возрастал при повышении исходной концентрации мономера, а показатель степени набухания уменьшался.

Таким образом, введение в полимеризационную систему небольших количеств сомономера с 1,8-нафталимидным заместителем в боковой цепи не оказывало существенного влияния на результаты криополимеризации.

Экспериментальные данные о влиянии продолжительности криополимеризации на осмотические свойства криогелей суммированы в таблице 1, где помимо величин выхода гель-фракции также приведена качественная характеристика флуоресцентных свойств синтезированных полимерных продуктов.

Таблица 1 – Влияние продолжительности криополимеризации ($T = -20^{\circ}\text{C}$) на образование сшитого криогеля и его флуоресценцию (возбуждение при 405 нм)*

Продолжительность реакции, ч	2	5	8	12	15	20	24	28
Выход гель-фракции, %	0	0,2±0,1	3,6±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	-	-	-+	+	+	+	+	+
* $[\text{DMA}]_{\text{исх}} = 1,0$ моль/л, $[\text{M-1}]_{\text{исх}} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л								

Было найдено, что при продолжительности реакции 5-8 ч образуется небольшое количество криогеля (таблица 1), при этом образцы практически не флуоресцировали (рисунок 3), что позволяет сделать вывод о крайне малой степени встраивания мономера М-1 в полимерные цепи в начале образования сшитой сетки. Заметной же флуоресценцией обладали сополимерные криогели, сформированные в ходе более продолжительной (>12 ч) полимеризации (рисунок 3), которая при -20°C практически завершалась за сутки, и далее выход гель-фракции уже не повышался. К этому времени переставала изменяться и степень набухания сшитого полимера (таблица 1), что также указывает на практическое окончание формирования его трехмерной сетки.

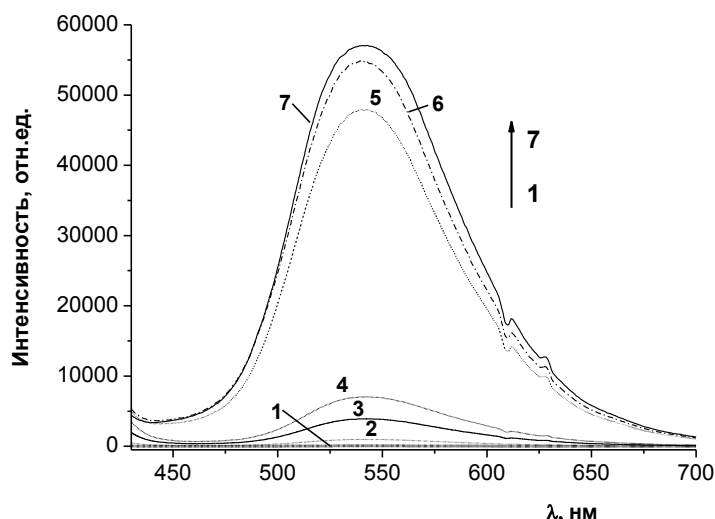


Рисунок 3 – Спектры флуоресценции набухших сополимерных криогелей в зависимости от времени криополимеризации при -20°C : 5 ч (1), 8 ч (2), 12 ч (3), 15 ч (4), 20 ч (5), 24 ч (6) и 28 ч (7). Длина волны возбуждения 405 нм, температура записи спектров 20°C , $[\text{DMA}] = 1$ моль/л, $[\text{M-1}] = 1 \times 10^{-5}$ моль/л

Оказалось, что повышение исходной концентрации М-1 от 5×10^{-6} моль/л в 2-10 раз слабо влияло на выход сшитого продукта и лишь примерно на 5-10% увеличивало показатель степени набухания, но при 2-кратном повышении исходной концентрации М-1 значение интенсивности флуоресценции увеличивалось более, чем в 5 раз, а при 10-кратном повышении исходной концентрации М-1 интенсивность флуоресценции возрастала только в 3 раза. При повышении исходной концентрации М-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. В дальнейших экспериментах мы использовали растворы с исходной концентрацией М-1 1×10^{-5} моль/л. Наибольшая интенсивность флуоресценции наблюдалась для криогелей, синтезированных из реакционных систем с $[ДМА] = 1,0-1,5$ моль/л.

Также мы сравнили характеристики образцов, синтезированных сополимеризацией основного мономера с аллил-производными 1,8-нафталимида М-1 и М-2. В результате криополимеризации в одинаковых условиях ($[ДМА] = 1$ моль/л, $[М-1] = [М-2] = 1 \times 10^{-5}$ моль/л, температура процесса: $-20^{\circ}C$) было найдено, что как выход гель-фракции, так и параметр степени набухания сшитых продуктов были практически одинаковыми. Это свидетельствует о слабом влиянии различий структуры мономеров М-1 и М-2 при указанной их концентрации как на протекание гелеобразования таких систем в неглубоко замороженной водной среде, так и на осмотические свойства образующихся сшитых сеток. Таким образом, на примере соединений М-1 и М-2 показана возможность встраивания подобных флуорофоров в полимерную цепь.

На следующем этапе работы были синтезированы флуоресцентные гели при положительной температуре синтеза. Из-за низкой растворимости флуоресцентного мономера в воде заметно повысить содержание его звеньев в составе образующегося сшитого полимера не удастся. Поэтому сополимеризация флуоресцентных мономеров с ДМА была проведена в среде формамида (ФА), растворимость в нем аллильных производных 1,8-нафталимида до 10^{-3} моль/л. В отличие от криополимеризации в водной среде образование трехмерной сшитой сетки при проведении синтеза в формамиде возможно только при использовании сшивающего агента, в качестве которого был использован N,N-метилден-бис-акриламид (МБА). Установлено, что оптимальной для дальнейших опытов с флуоресцентными гелями состава ДМА-[М-1]-МБА является концентрация МБА = 0,025 моль/л.

Необходимо было выяснить, как исходная концентрация аллилнафталимида влияет на свойства получаемых гелей. Для этого начальную концентрацию

флуоресцентного мономера варьировали в интервале 0,1-0,86 ммоль/л, а концентрацию остальных реагентов поддерживали постоянной. Эффективность процесса гелеобразования оценивали по выходу гель-фракции. Определяли степень набухания образцов в воде и в формамиде (рисунок 4), затем для набухших препаратов оценивали интенсивность флуоресценции в среде тех же растворителей.

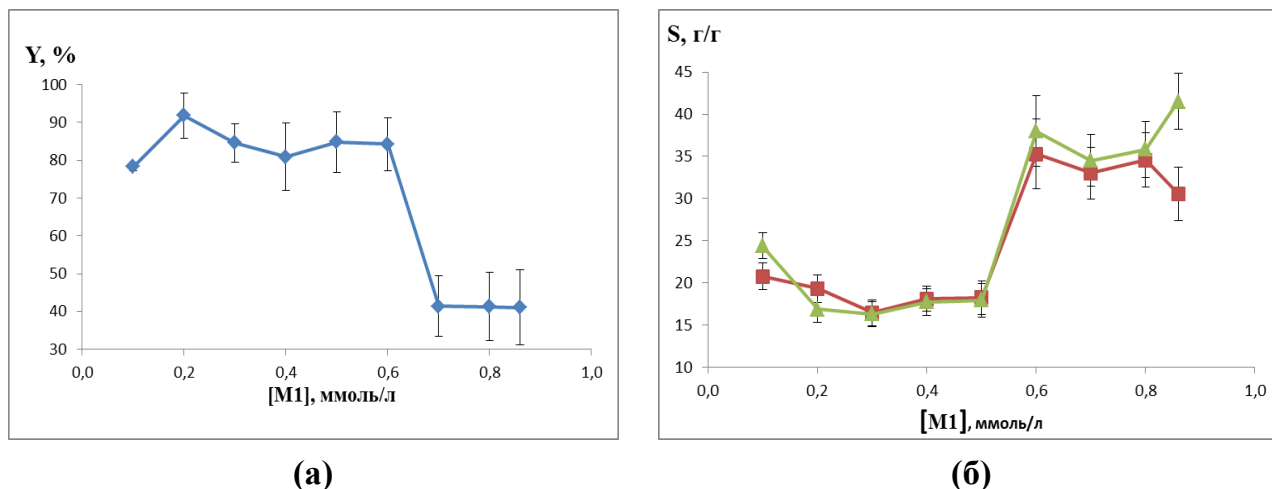


Рисунок 4 – Зависимости выхода (Y) гель-фракции (а), степени набухания (S) (б) в воде и формамиде флуоресцентного геля от исходной концентрации М-1:

—■— S, г ФА/г полимера, —▲— S, г H₂O/г полимера

Также была проведена серия опытов по получению линейных флуоресцентных сополимеров и изучению их свойств (таблица 2).

Таблица 2 – Зависимости выхода линейного сополимера ДМА-[М-1], интенсивности флуоресценции и оптической плотности растворов сополимера в воде и формамиде от исходной концентрации флуоресцентного мономера М-1

[М-1] _{исх} , ммоль/л	Выход (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

Установлено, что оптимальной концентрацией данного флуорофорсодержащего мономера как для получения сополимерных гелей, так и растворимых линейных сополимеров, является [М-1]_{исх} = 0,5-0,6 ммоль/л.

При изучении влияния температурных режимов формирования флуоресцентного геля на его свойства установлено, что снижение температуры

начальных этапов полимеризации не оказывает существенного влияния. Понижение температуры синтеза до +6°C приводило к уменьшению выхода гель-фракции на 7-11% и практически не оказывало влияния на показатели степени набухания. В то же время, интенсивность флуоресценции в среде формамида повышалась 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. Поэтому далее синтез проводили при постоянной пониженной температуре +6°C и при исходных концентрациях производных аллилфталимида – 0,3 ммоль/л или 0,6 ммоль/л.

Целью варьирования концентрации инициаторов являлось определение их оптимального количества для получения флуоресцентных сополимерных гелей с высоким выходом гель-фракции в сочетании с максимальными оптическими показателями. Синтез проводили при постоянной исходной концентрации мономера М-1, равной 0,6 ммоль/л, и при +6°C.

Таблица 3 – 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 H ₂ O \г полимера	Интенсивность флуоресценции, отн. ед.	
				ФА	H ₂ O
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 не более 1,32/8 ммоль/л выход гель-фракции флуоресцентного геля невысокий, что, скорее всего, связано с неполной конверсией исходных мономеров за время 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.

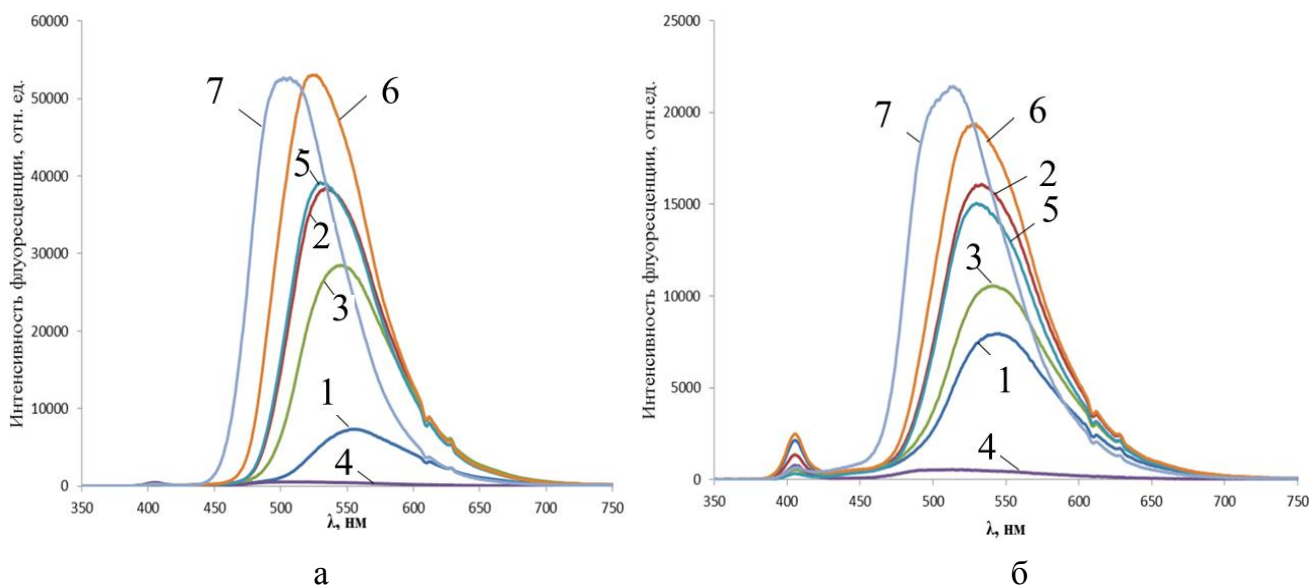
У набухших в формамиде гелей, синтезированных при концентрациях инициаторов от 0,88/8 до 1,76/10 ммоль/л, наблюдался рост интенсивности

флуоресценции. При дальнейшем повышении концентрации иницирующей системы оптический отклик таких гелей оказывался менее интенсивным. Вероятно, происходило возрастание скорости полимеризации, и флуоресцентный мономер с низкой реакционной способностью в меньшем количестве встраивался в полимерную цепь. Аналогичные зависимости наблюдались и для водных сред.

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.

Известно, что в подавляющем большинстве случаев электронные спектры поглощения и флуоресценции нафталимидов, содержащих электронодонорные группы в составе нафталинового ядра, чувствительны к природе растворителя.

Спектры поглощения и испускания флуоресценции для мономера М-1 и полученных сополимеров (рисунок 5, таблица 4) были зарегистрированы в шести различных растворителях, среди которых 4 – апротонные и 2 – протонные.



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 5 – Спектры флуоресценции а) раствора мономера М-1, $[\text{M-1}] = 10^{-5}$ моль/л, б) набухшего флуоресцентного геля в среде разных растворителей.

В ряду апротонных растворителей: бензол – ацетонитрил – диметилсульфоксид – формамид, длинноволновые полосы в спектрах поглощения 4-аминоаллил-1,8-нафталимида (М-1) сдвигаются батохромно (таблица 4). При переходе от воды к формамиду (как для мономера, так и для гелей и растворимых линейных сополимеров) возрастает способность растворителя к специфической сольватации через образование водородной связи, что приводит к сдвигу длинноволновой полосы поглощения (ДПП) в синюю область.

Таблица 4 – Данные электронных спектров поглощения и флуоресцентные характеристики 4-алиламиноарил-1,8-нафталимида (М-1) и флуорофорсодержащих сополимеров 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
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

Из полученных данных следует, что оптические свойства М-1 сильно зависят от природы растворителя, в котором он находится. Соплимеры, содержащие М-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 полосы испускания сополимеров имеют те же зависимости, что и у мономеров – соответствие с диэлектрической проницаемостью растворителя.

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 М-3 и М-4 в органической среде использовались безводные перхлораты металлов. В таблице 5 приведены значения увеличения интенсивности флуоресценции (FE – Fluorescence Enhancement) при комплексообразовании соединений М-3 и М-4 с каждым из катионов металлов в среде ацетонитрила при мольном соотношении компонентов 1:15. Данное соотношение было установлено экспериментально, т.к. большой избыток неорганических солей не приводил к

оптическим изменениям. За счет варьирования количества и природы гетероатомов в макроцикле достигалась различная селективность к катионам металлов. Так, например, для азадитиакраунсодержащего ацетамида М-3 в ацетонитриле интенсивность флуоресценции в присутствии катионов ртути увеличивалась в 7,3 раза, влияние катионов серебра и меди проявлялось существенно в меньшей степени, тогда как в отношении других катионов флуоресцентный отклик не наблюдался. В водной среде М-3 селективно взаимодействовал с катионами серебра и ртути, при этом наблюдалось повышение интенсивности флуоресценции в 3 и 5,1 раз, соответственно (таблица 5), но флуоресцентный отклик не такой ярко выраженный, как в среде ацетонитрила. При взаимодействии с остальными катионами металлов в среде ацетонитрила оптических изменений не наблюдалось. В водных растворах добавление любого из приведенных в таблице 5 катионов не оказывало влияния на флуоресценцию соединения М-4. Последнее хорошо согласуется с известными данными о комплексообразовании катионов металлов с фенилмоноазакраун-эфирами.

Таблица 5 – Степень увеличения интенсивности флуоресценции растворов соединений М-3, М-4 при добавлении перхлоратов металлов в ацетонитриле и в воде

Соединение/ растворитель	Mg ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Ca ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺
М-3 / ацетонитрил	1	1	1,4	1	1	1	7,3	4.5	1	1
М-3 / вода	1	1	1	1	1	1	5,1	3	1	1
М-4 / ацетонитрил	1,1	1	1	1	1	3	1	1	1	9,4
М-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.

Был проведен синтез сшитых гелей сополимеризацией ДМА, МБА и соединений М-3 и М-4 в формамиде. При использовании мономера М-3 его встраивание в полимерную цепь не происходило, после отмывки полученного геля от золь-фракции образец не обладал флуоресцентными свойствами. Было выдвинуто предположение о нестабильности мономера в условиях полимеризации. Однако, данные, полученные с помощью ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии, свидетельствуют об устойчивости исходного мономера М-3 в реакционной системе, т.к. 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 М-1, меньше на 45%) и не встраивается в структуру полимера.

Синтез флуоресцентного геля на основе соединения М-4 проводили сополимеризацией ДМА, МБА и мономера М-4, растворенных в формамиде (ФА).

Выход гель-фракции составил 75%. Также была осуществлена сополимеризация ДМА и мономера М-4 в формамиде с получением линейного полимера, выход – 80%. Степень набухания сшитого геля в формамиде был 35 г ФА/г полимера, в воде – 37 г Н₂О/г полимера, в ацетонитриле – 18 г ацетонитрила/г полимера. Полученный гель в среде ацетонитрила имел следующие оптические характеристики: $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 424$ нм и $\lambda_{\max}^{\text{fl}} = 522$ нм (одинаковы как для сшитых, так и для растворимых образцов).

Изучение сенсорных свойств синтезированного флуоресцентного геля и линейного полимера по отношению к катионам металлов проводили так же, как и для мономеров М-3 и М-4. При комплексообразовании краунсодержащих фрагментов сополимеров с ионами кальция и бария происходило возрастание интенсивности флуоресценции (таблица 6), но не так значительно, как в случае растворов мономера М-4 (таблица 5). В частности, повышение интенсивности флуоресценции имело место вплоть до мольного соотношения флуоресцентного компонента геля к перхлорату металла 1:30. Дальнейшее повышение концентрации перхлората металла не оказывало влияния на интенсивность флуоресценции.

Таблица 6 – Степень увеличения интенсивности флуоресценции растворов М-4-содержащих сополимеров при добавлении перхлоратов металлов в ацетонитриле

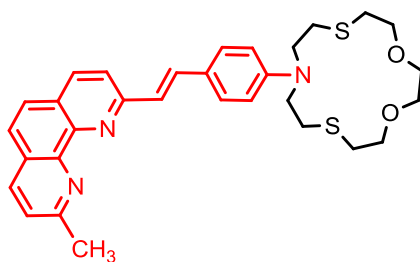
Соединение	Mg(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Ca(II)	Hg(II)	Ag(I)	Pb(II)	Ba(II)
гель	1	1	1	1	1	2,3	1	1	1	4,8
растворимый сополимер	1	1	1	1	1	2,4	1	1	1	4,7

Поскольку оптический отклик флуоресцентного геля на остальные протестированные нами катионы практически отсутствовал, можно сделать вывод о селективном связывании 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.

Еще одним направлением диссертационной работы являлось получение хемосенсорных полимерных материалов путем нековалентного введения сенсорных молекул 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.

Были подобраны основные компоненты композиции: поливинилхлорид (ПВХ), диоктиловый эфир себациновой кислоты (пластификатор), тетрафенилборат натрия (восстанавливает электронейтральность системы при комплексообразовании) и

краунсодержащее производное фенантролина (М-5, рисунок 6) в качестве комплексообразователя.



М-5

Рисунок 6 – Краунсодержащее производное фенантролина

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, а 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 более высоких концентраций лиганда нецелесообразно. Также были подобраны оптимальные условия получения пластифицированных поливинилхлоридных плёнок, соотношения компонентов в них, и, кроме того, выбран метод получения пленок точечным нанесением, а также определен объем раствора полимерной композиции для их получения – 40 мкл.

Важным является подготовка пленок к анализу, т.к. использованный лиганд рН-чувствителен. Поэтому было изучено влияние рН раствора аналита на оптические свойства таких ПВХ-мембран. Исследования проводились в Na-ацетатных (диапазон рН 3,6-7) и Na-боратных (диапазон рН 7-9,2) водных буферных растворах, которые позволили провести исследования в кислой, нейтральной и щелочной средах.

На рисунке 7 показано изменение во времени спектра поглощения типичного образца пленки в буферном растворе при рН=5,6. Наблюдался батохромный сдвиг 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 наблюдался слабый гипсохромный сдвиг на 4 нм, а также рост оптической плотности уже после 120 сек выдержки пленки в таком растворе.

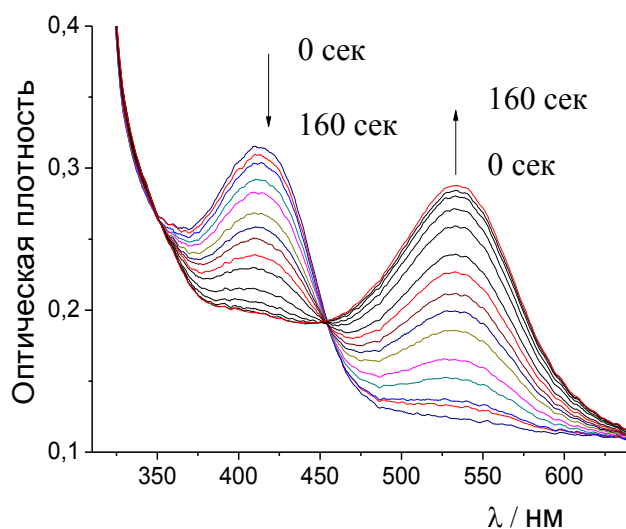


Рисунок 7 – Спектры поглощения типичного образца пленки при ее инкубации ($t_{\text{общ}}=160$ сек) в буферном растворе при $\text{pH}=5,6$

Так как в щелочной среде происходило сильное помутнение пленки, то дальнейшие исследования проводились в кислой и близкой к нейтральной средах. Также было установлено, что возможно депротонирование протонированного лиганда в составе композиционного материала воздействием боратного буферного раствора, при этом наблюдается гипсохромный сдвиг ДПП (рисунок 8.)

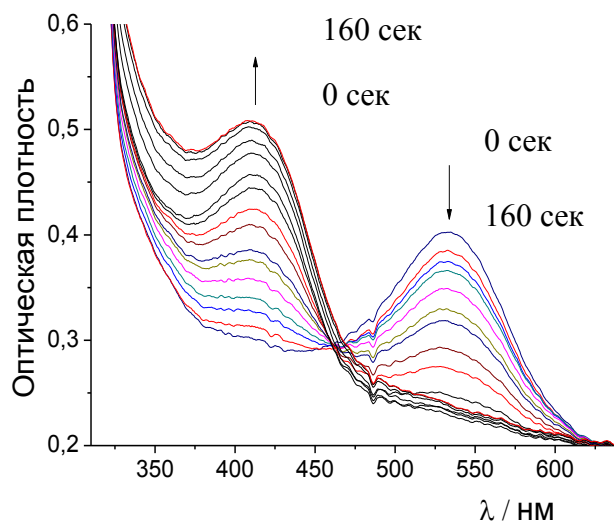


Рисунок 8 – Зависимость спектров поглощения пленки, первоначально протонированной в ацетатном буфере при $\text{pH}=6,9$, а затем выдержанной ($t_{\text{общ}}=160$ сек) в боратном буфере при $\text{pH}=9$ во времени

Полученные в ходе экспериментов характерные значения ДПП суммированы в таблице 6. При использовании буферных сред, имеющих значения pH 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.

Таблица 7 – 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

Таким образом, для дальнейшего изучения процесса комплексообразования полимерного сенсорного композита необходима предварительная подготовка пленки путем ее обработки кислотными или нейтральными растворами. Такой подход, благодаря протонированию лиганда по фенантролиновому фрагменту в исходной мембране, позволил наблюдать максимальный сдвиг полосы поглощения при комплексообразовании ионов металлов по краун-эфирному фрагменту. При этом, как и ожидалось, наиболее интенсивный оптический отклик имел место в присутствии в растворе катионов меди, поэтому дальнейшие исследования выполнялись с данным металлом.

При проведении исследований пленку предварительно подвергали протонированию при рН=6,9. Далее к анализируемому раствору добавлялось расчетное количество раствора перхлората меди (II).

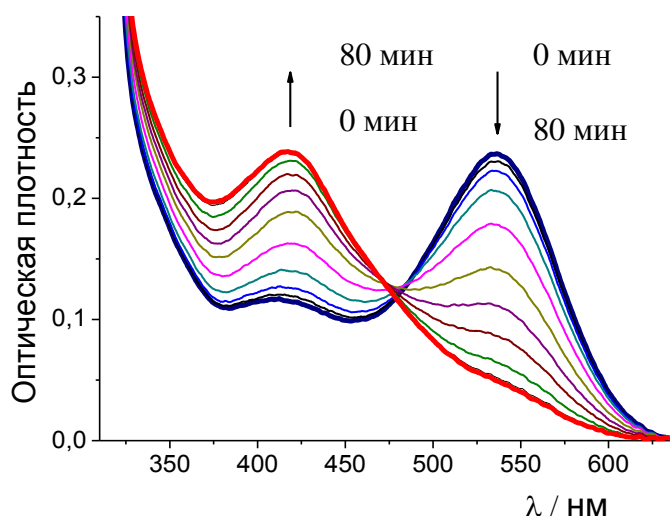


Рисунок 9 – Зависимость спектра поглощения сенсорной ПВХ-мембраны во времени при рН=6,9 в водном растворе в присутствии Cu^{2+} ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М)

На рисунке 9 показано типичное изменение спектра поглощения во времени в присутствии ионов меди. Наблюдается плавный рост интенсивности ДПП при $\lambda_{\text{max}}=419$ нм и падение интенсивности при $\lambda_{\text{max}}=536$ нм. Причем, максимумы при указанных значениях длин волн имеют одинаковую интенсивность через 15 минут после внесения раствора соли меди в кювету.

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 10). Температура при всех измерениях была постоянной -23°C .

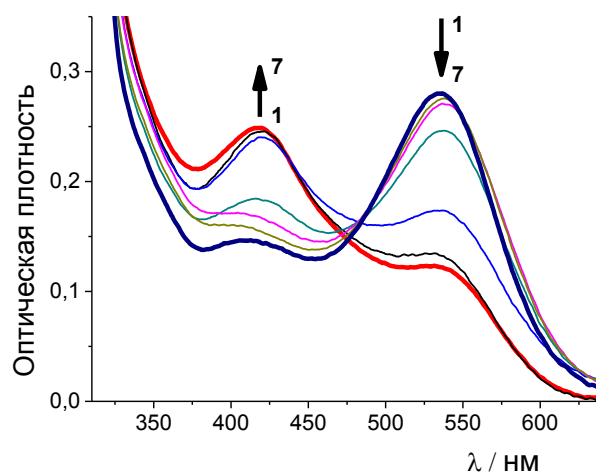


Рисунок 10 – Зависимость изменения оптической плотности от концентрации Cu^{2+} (1, $c=0\text{M}$; 2, $c=5 \cdot 10^{-7}\text{M}$; 3, $c=10^{-6}\text{M}$; 4, $c=10^{-5}\text{M}$; 5, $c=10^{-4}\text{M}$; 6, $c=10^{-3}\text{M}$; 7, $c=10^{-2}\text{M}$) через 30 минут

Необходимо отметить, что при концентрации $0,1\text{M}$ перхлорат меди из раствора выпадает в осадок, а при концентрации меньше, чем $5 \cdot 10^{-7}\text{M}$, оптические изменения мало заметны и поэтому не детектируемы. Найдено, что чем выше концентрация катионов меди в растворе, тем быстрее оптический отклик и тем выше/ниже интенсивность ДПП при 419 нм/536 нм. Также 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 логарифма концентрации определяемого металла (рисунок 11).

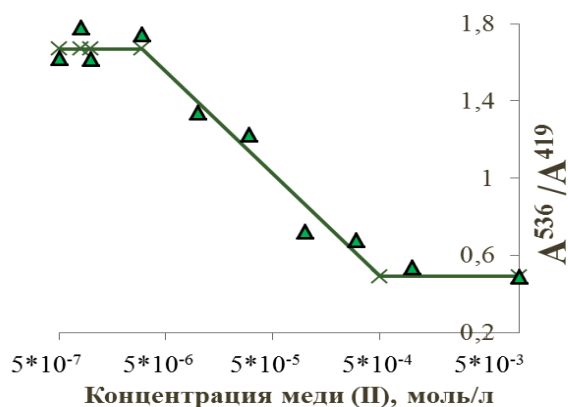


Рисунок 11 – Определение интервала концентраций для детектирования катионов Cu^{2+}

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

Приведенные выше данные показали возможность использования полученного 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 этот интервал концентраций попадает промышленно- и биологически-важный показатель – ПДК.

Также необходимо отметить, что полимерный сенсор предполагает многоразовое использование. Он может быть регенерирован раствором $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ со 100%-ной эффективностью. Одна сенсорная пленка может использоваться в течение примерно 15 повторяющихся циклов и храниться в насыщенном эксикаторе над ТГФ в темноте. Такая сенсорная пленка стабильна в течение 4 месяцев.

Основные результаты и выводы

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

Установлено, что полимеризация при -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 краунсогдержающего 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 краунсодержащего стирилового красителя для определения катионов металлов в различных средах.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. 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 от 10.03.2015.
2. 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.
3. 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 производного 1,8-нафталимида в качестве оптических сенсоров на катионы металлов в органической среде. // Доклады Академии наук. 2017. – Т. 476. – № 3. – С. 530–534.
4. 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 от 31.05.2018.
5. Ощепкова М.В., Суханова Е.М., Ощепков А.С., Колосова О.Ю., Заборина О.Е., Федорова О.А., Лозинский В.И., Федоров Ю. В. Разработка метода введения органических флуорофоров на основе 1,8-нафталимида в состав полимерных криогелей. // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. XXVII. – №3 (143). – С. 127–131.
6. Ощепков А.С., Ощепкова М.В., Федорова О.А. Синтез производных нафталимидов, содержащих рецепторный фрагмент на основе ди(гидроксиэтил)амин. // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. XXIX. – № 1 (160). – С. 127–131.
7. Ощепкова М.В., Шепель Н.Э., Колосова О.Ю. Получение новых оптических сенсоров на основе поливинилхлорида. // XIX Молодежная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013». – Москва: МАКС Пресс. – 2013.
8. Ощепков А.С., Колосова О.Ю., Ощепкова М.В., Заборина О.Е., Лозинский В.И., Федоров Ю.В. Получение новых флуоресцентных криогелей на основе N,N-

диметилакриламида. // 6-ая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2014». – Том II. – Москва. – С. 640.

9. Ощепкова М.В., Шепель Н.Э., Колосова О.Ю., Федорова О.А., Федоров Ю.В. Получение нового оптического сенсорного композиционного материала на основе пластифицированного поливинилхлорида. // 6-ая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2014». – Том II. – Москва. – С. 851.

10. Ощепкова М.В., Толкачева Н.С., Шепель Н.Э., Колосова О.Ю. Изучение комплексообразования с катионами металлов краунсодержащего производного фенантролина в полимерной матрице на основе поливинилхлорида. // VI Молодежная конференция ИОХ РАН, посвященная 80-летию со дня основания ИОХ РАН. – Москва: МАКС Пресс. – 2014. – С. 240–241.

11. Ощепкова М.В., Ощепков А.С., Колосова О.Ю., Заборина О.Е. Изучение влияния температуры синтеза на свойства флуоресцентных криогелей на основе N,N-диметилакриламида. // XXI Молодежная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014». – Москва: МАКС Пресс. – 2014.

12. Ощепкова М.В. Флуорофорсодержащие криогели на основе поли-N,N-диметилакриламида. // XXIV Молодежная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017». – Москва: МАКС Пресс. – 2017.

13. Ощепков А.С., Ткаченко С.В., Ощепкова М.В. Синтез бензокраунсодержащих 1,8-нафталимидов и изучение процесса комплексообразования с катионами металлов. // VII Молодежная конференция ИОХ РАН: Москва: Сборник тезисов докладов. – М.: МАКС Пресс. – 2017. – С. 144.

14. Ощепкова М.В., Ощепков А.С., Лозинский В.И. Новые гели на основе N,N-диметилакриламида, содержащие флуорофорные группировки. // 7-ая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2017». – Том I. – Москва. – С. 315.

15. Ощепков А.С., Ощепкова М.В. Синтез флуоресцентных мономеров для создания сенсорных полимерных материалов. // IX Молодежная конференция «Инновации в химии: достижения и перспективы 2018». – М.: Издательство «Перо». – 2018. – С. 654.