

ПОЛИМЕРНЫЕ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ МОЛЕКУЛЫ С АНТРИЛЬНОЙ СИГНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Дубоносов А.Д.¹, Толпыгин И.Е.², Ревинский Ю.В.¹, Федянина А.Ю.², Цуканов А.В.¹, Брень В.А.²

¹Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия (344006, пр. Чехова, 41), e-mail: aled@ipoc.rsu.ru

²Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

Получены полимерные пленки, содержащие иммобилизованные хемосенсоры с антрильной сигнальной группой, которые могут быть использованы для создания сенсорных систем, ионных жидкостей, OLED-материалов, жидких кристаллов. Методами электронной спектроскопии поглощения и испускания исследованы их спектрально-люминесцентные свойства и взаимодействие с катионами металлов. Полиметилметакрилатные пленки, содержащие 2-{{2-(антрацен-9-ил)-3-(пиридин-2-илметил)имидазолидин-1-ил}метил}пиридин или (антрацен-9-илметил)(4,5-диметокси-2-морфолин-4-илфенил)амин проявляют достаточно слабую активность по отношению к катионам цинка, меди, кадмия, ртути, однако являются эффективными сенсорами на катионы водорода. Полиметилметакрилатная пленка на основе 2-амино-4-(антрацен-9-ил)-3-циано-4H-бензотиено[3,2-b]пирана представляет собой высокоселективный и высокоэффективный хемосенсор на катионы ртути, действие которого основано на полном тушении исходной флуоресценции.

Ключевые слова: хемосенсоры, полиметилметакрилат, антрацен, поглощение, флуоресценция, катионы.

POLYMERIC CHEMOSENSOR MATERIALS CONTAINING MOLECULES WITH ANTHRYL SIGNAL MOIETY

Dubonosov A. D.¹, Tolpygin I. E.², Revinskii Yu. V.¹, Fedyanina A. Yu.², Tsukanov A. V.¹, Bren V. A.

¹Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov on Don, Russia (344006, Chekov st., 41), e-mail: aled@ipoc.rsu.ru

²Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov on Don, Russia

Polymeric films containing immobilized chemosensors with anthryl signal moiety which can be used for development of sensor systems, ionic liquids, OLED materials, liquid crystals were obtained. Their spectral luminescent properties and complexation of metal cations were investigated by methods of electron absorption/emission spectroscopy. Polymethylmethacrylate films containing 2-{{2-(anthracene-9-yl)-3-(pyridine-2-ylmethyl)imidazolidin-1-yl}methyl}pyridine or (anthracene-9-ylmethyl)(4,5-dimethoxy-2-morpholine-4-ylphenyl)amine display rather low activity towards zinc, copper, cadmium, mercury cations but represent effective sensors for protons. Polymethylmethacrylate film based on 2-amino-4-(anthracene-9-yl)-3-cyano-4H-benzothieno[3,2-b]pyran is highly selective and highly effective chemosensor for mercury cations which action is based on the total quenching of initial fluorescence.

Key words: chemosensors, polymethylmethacrylate, anthracene, absorption, fluorescence, cations.

Введение

Полимерные материалы, содержащие органические функциональные молекулы, широко применяются для создания эффективных и селективных сенсорных систем, ионных жидкостей, OLED-материалов, жидких кристаллов и др. [3–6]. Потребность в сенсорах, контролирующих химическую природу различных объектов, диктуется необходимостью постоянного мониторинга химического (анионного, катионного и молекулярного) состава гидросферы, литосферы, атмосферы. Сигнальные органические молекулы, составляющие основу сенсорной композиции, при взаимодействии с субстратом генерируют

электромагнитный сигнал, регистрируемый визуально или с применением современных физико-химических методов контроля оптических свойств материалов.

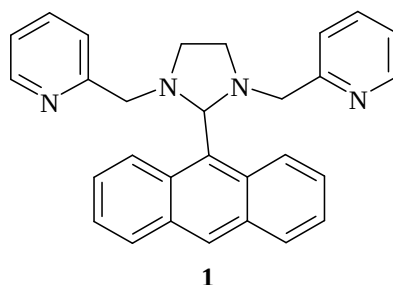
Ранее нами были исследованы молекулярные хемосенсоры, пригодные для качественного и количественного определения вредных ионов в окружающей среде [1, 2, 7]. В данной работе было осуществлено получение полиметилметакрилатных полимерных пленок, содержащих иммобилизованные сенсорные соединения. Методами электронной спектроскопии поглощения / испускания и люминесцентного анализа произведено исследование их спектров поглощения, флуоресценции и хемосенсорной активности.

Экспериментальная часть

Соединения **1–3** были синтезированы по методикам, описанным ранее [1]. Электронные спектры поглощения полиметилметакрилатных пленок (ПММА) с иммобилизованными хемосенсорами **1–3** получали на спектрофотометре VarianCary 100, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре VarianCaryEclipse. Исследованные катионы использовались в виде ацетатов. Толщина ПММА пленок – 0.01 см. Относительное увеличение интенсивности флуоресценции до и после взаимодействия с катионами определялось в максимуме испускания образца (I/I_0).

Обсуждение результатов

ПММА пленка, содержащая 2-{[2-(антрацен-9-ил)-3-(пиридин-2-илметил)имидазолидин-1-ил]метил}пиридин **1**, обладает поглощением в области 330–400 нм (рис. 1).



Спектр поглощения структурированный, содержит три характерных для антрислсодержащих соединений максимума в области 348, 368, 389 нм. В спектре флуоресценции соединения **1** также содержатся три основных максимума в области 380–450 нм (рис. 2). Спектр возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}$ 360 нм) соответствует спектру поглощения, что является четким доказательством сохранения структуры **1** в полимерных матрицах.

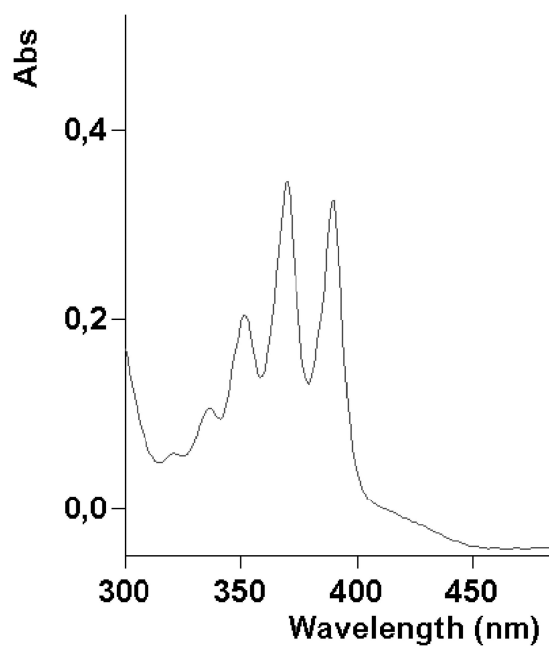


Рис. 1. Электронный спектр поглощения полиметилметакрилатной пленки, содержащей иммобилизованное соединение **1** ($C = 5 \times 10^{-3}$ M)

Данный полимерный сенсор проявил высокую селективность по отношению к катионам водорода, которая соответствует уменьшению относительной интенсивности флуоресценции в 8 раз (рис 2, 3).

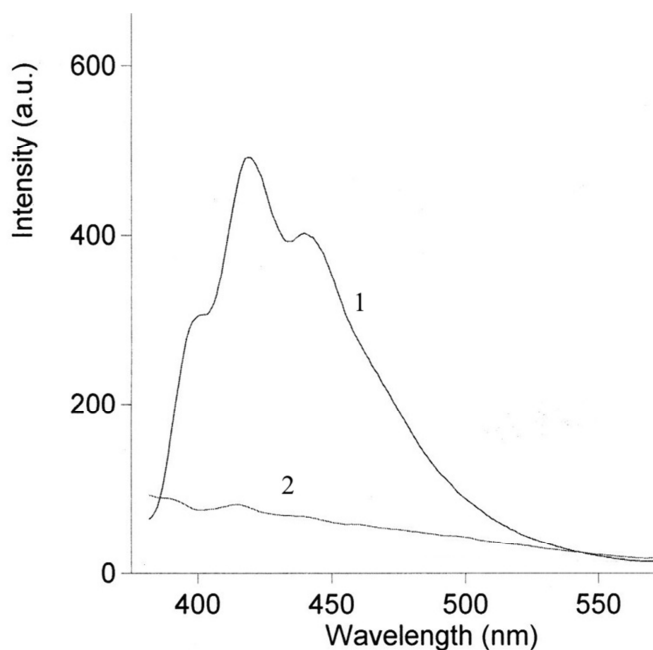


Рис. 2. Спектр флуоресценции полиметилметакрилатной пленки, содержащей иммобилизованное соединение **1** (1), и спектр в присутствии катионов водорода (2)

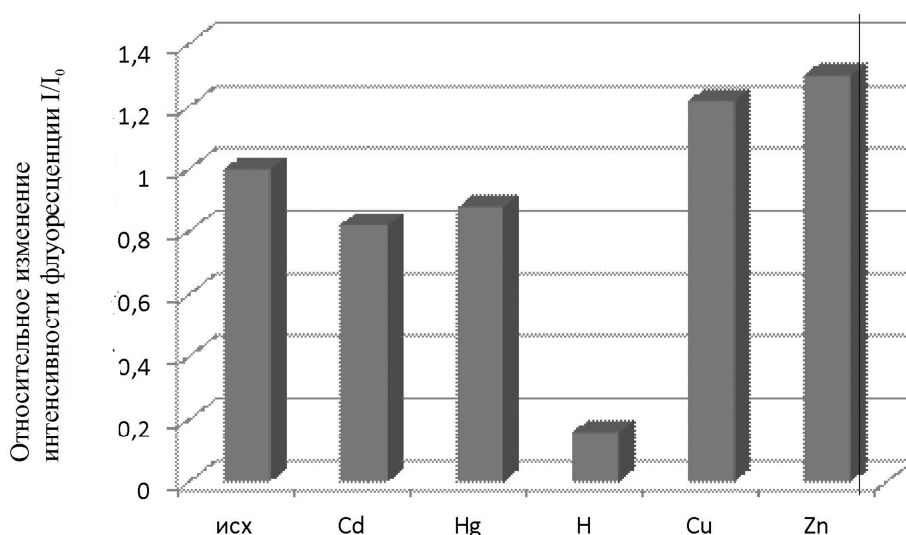
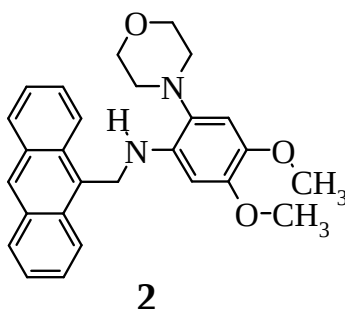


Рис. 3. Относительное изменение интенсивности флуоресценции (I/I_0) соединения **1** ($C = 5 \times 10^{-3}$ моль/л) в полиметилметакрилатной пленке в присутствии различных катионов ($C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л)

Интересные свойства были обнаружены у полиметилметакрилатной пленки, содержащей иммобилизованный (антрацен-9-илметил)(4,5-диметокси-2-морфолин-4-илфенил) амин **2**.



Этот полимер характеризуется отсутствием выраженной структурированной картины в спектрах поглощения и флуоресценции. Полимерный хемосенсор **2** проявляет достаточно слабую активность по отношению к катионам цинка, меди, кадмия, ртути (рис. 4), однако, отзывается сильным разгорание флуоресценции в присутствии кислот (рис. 5). Такие свойства позволяют считать его эффективным полимерным pH-сенсором.

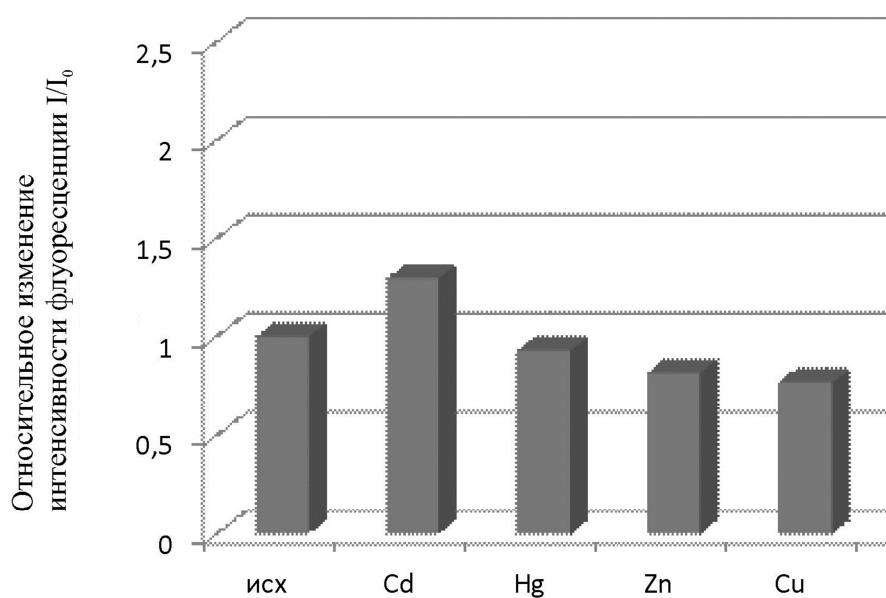


Рис. 4. Относительное изменение интенсивности флуоресценции (I/I_0) соединения **2** ($C = 5 \times 10^{-3}$ моль/л) в полиметилметакрилатной пленке в присутствии различных катионов ($C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л)

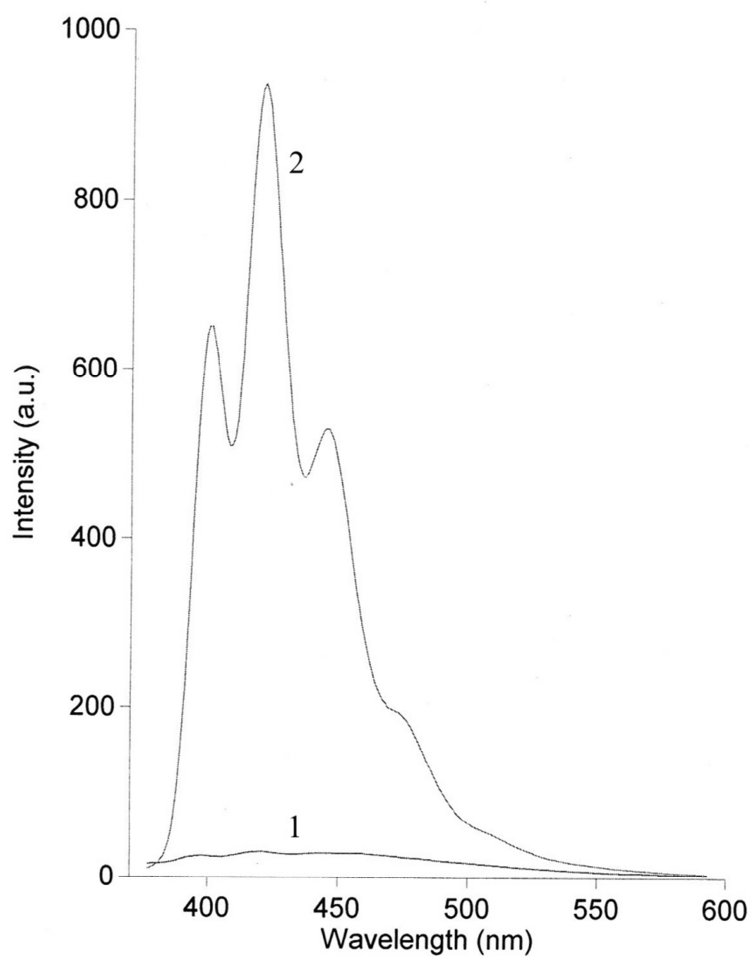


Рис. 5. Спектр флуоресценции полиметилметакрилатной пленки, содержащей иммобилизованное соединение **2** (1), спектр в присутствии катионов водорода (2) (относительное увеличение интенсивности флуоресценции – 82 раза)

С целью поиска селективных полимерных флуоресцентных хемосенсоров особое внимание было уделено 2-амино-4-(антрацен-9-ил)-3-циано-4*H*-бензотиено[3,2-*b*]пирану **3**. В растворах соединение **3** селективно взаимодействует с катионами ртути. В полиметилметакрилатной пленке, содержащей соединение **3**, селективность полностью сохранилась. В данном случае катионы ртути полностью (на 100 %) тушат исходную флуоресценцию (рис. 6).

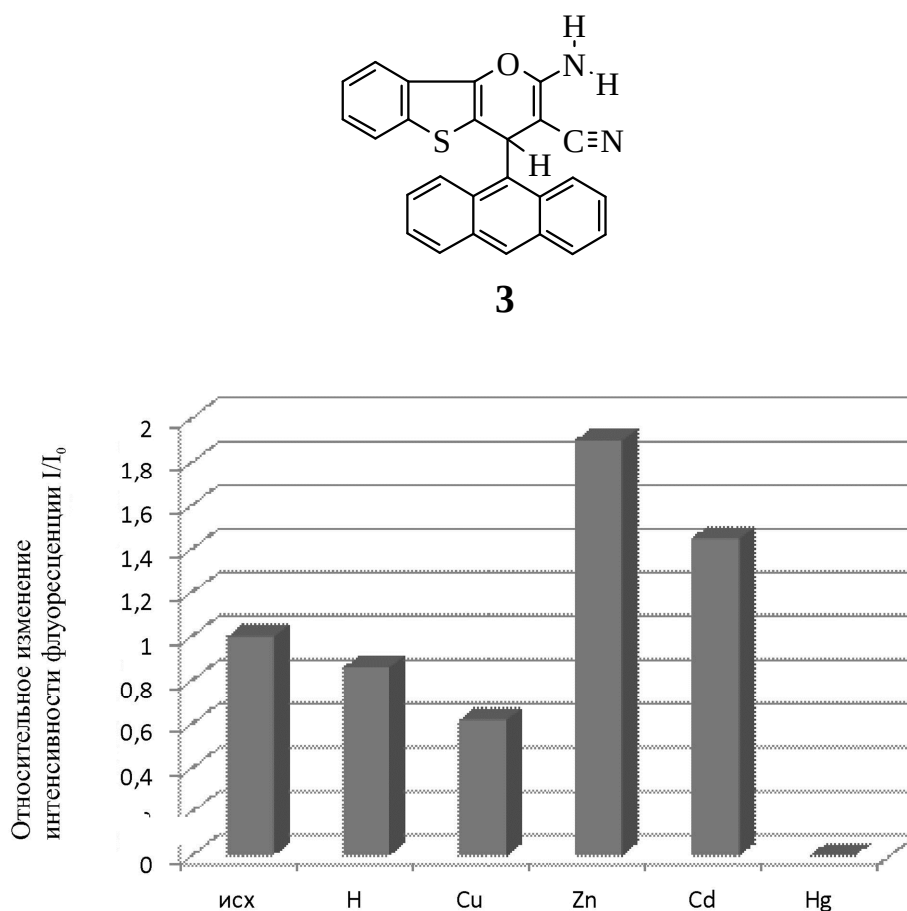


Рис. 6. Относительное изменение интенсивности флуоресценции (I/I_0) соединения **3** ($C = 5 \times 10^{-3}$ моль/л) в полиметилметакрилатной пленке в присутствии различных катионов ($C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л)

Полученные данные свидетельствуют о том, что полиметилметакрилатная пленка, содержащая 2-амино-4-(антрацен-9-ил)-3-циано-4*H*-бензотиено[3,2-*b*] пиран **3**, представляет собой высокоселективный и высокоэффективный хемосенсор на катионы ртути.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».

Список литературы

1. Толпыгин И. Е. Флуоресцентные сенсоры на основе 2-замещенных ими дазолидинов / И. Е. Толпыгин, Е. Н. Шепеленко, Ю. В. Ревинский, А. В. Цуканов, А. Д. Дубоносов, В. А. Брень, В. И. Минкин // Журн. орган. химии. – 2010. – Т. 46. № 8. – С. 1180-1183.
2. Толпыгин И. Е. Эффективные pH-сенсоры на основе 1-(антрацен-9-илметил)-1H-бензимидазол-2-амин / И. Е. Толпыгин, Ю. В. Ревинский, А. Г. Стариков, А. Д. Дубоносов, В. А. Брень, В. И. Минкин // Хим. гетероцикл. соед. – 2011. – № 10. – С. 1491-1498.
3. Basabe-Desmonts L. Design of fluorescent materials for chemical sensing / L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama // Chem. Soc. Rev. – 2007. – Vol. 36. – P. 993–1017.
4. Hu J. Responsive polymers for detection and sensing applications: current status and future developments / J. Hu, S. Liu // Macromolecules. – 2010. – Vol. 43. – P. 8315–8330.
5. Ojeda C. B. Recent development in optical chemical sensors coupling with flow injection analysis / C. B. Ojeda, F. S. Rojas // Sensors. – 2006. – Vol. 6. – P. 1245-1307.
6. Thompson R. B. Fluorescence sensors and biosensors. CRC, Taylor & Francis, 2006. – 394 p.
7. Minkin V. I. Chemosensors with crown ether based receptors / V. I. Minkin, A. D. Dubonosov, V. A. Bren, A. V. Tsukanov // ARKIVOC (Archive for Organic Chemistry). – 2008. – № 4. – P. 90-102.

Рецензенты:

Харабаев Н. Н., д.х.н., профессор, зав. кафедрой физики Ростовского государственного строительного университета, г. Ростов-на-Дону.

Кужаров А. С., д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Донского государственного технического университета, г. Ростов-на-Дону.