

## ХЕМОСЕНСОРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ АНИОНОВ

Толпыгин И. Е.<sup>1</sup>, Цуканов А. В.<sup>2</sup>, Дубонос А. Д.<sup>2</sup>, Ревинский Ю. В.<sup>2</sup>, Федянина А. Ю.<sup>1</sup>, Брень В. А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия (344090, пр. Стачки, 194/2), e-mail: aled@ipoc.rsu.ru

<sup>2</sup>Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

Создание хемосенсорных полимерных материалов для детектирования анионов требует учета особых факторов: более объемных рецепторных групп, различной геометрии анионов и т.д. Нами были получены полиметилметакрилатные (ПММА) пленки, содержащие иммобилизованные хемосенсоры с тио/селеномочевинными рецепторами и антраценовым флуорофором. Полимерные материалы были исследованы методами электронной спектроскопии поглощения и испускания. ПММА пленка, содержащая 1-(антрацен-9-илметил)-3-бензоилселеномочевину, является селективным хемосенсором по отношению к ионам хлора. Для ПММА пленок с иммобилизованными 3-[(антрацен-9-илметилен)амино]-1-[2-(диэтиламино)фенил]-тиомочевинной или 3-(антрацен-9-илметил)-1-бензоилтиомочевинной было обнаружено селективное тушение флуоресценции в присутствии тиоцианат-анионов. Полимерный материал, содержащий 3-[(антрацен-9-илметилен)амино]-1-(2-метоксифенил)тиомочевину, обладает повышенной чувствительностью к фторид-анионам, которая мало зависит от присутствия других анионов.

Ключевые слова: хемосенсоры, полиметилметакрилат, флуоресценция, анионы.

## CHEMOSENSOR POLYMERIC MATERIALS FOR DETECTION OF ANIONS

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

<sup>1</sup>Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov on Don, Russia (344090, Stachki av., 194/2), e-mail: aled@ipoc.rsu.ru

<sup>2</sup>Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov on Don, Russia

Special factors must be taken into account for the development of chemosensor polymeric materials for anion detection: bulky receptors, different structure of anions etc. Polymethylmethacrylate (PMMA) films containing immobilized chemosensors with thio/selenourea moieties and anthracene fluorophore were obtained. Polymeric materials were investigated by methods of electron absorption/emission spectroscopy. PMMA film containing 1-(anthracene-9-ylmethyl)-3-benzoylselenourea represents selective chemosensor for chloride anions. Selective fluorescence quenching was revealed in PMMA films containing 3-[(anthracene-9-ylmethylidene)amino]-1-[2-(diethylamino)phenyl]thiourea or 3-(anthracene-9-ylmethyl)-1-benzoylthiourea in presence of thiocyanate anions. Polymeric material with immobilized 3-[(anthracene-9-ylmethylidene)amino]-1-(2-methoxyphenyl)thiourea possesses enhanced sensitivity towards fluoride anions which slightly depends on presence of other anions.

Key words: chemosensors, polymethylmethacrylate, fluorescence, anions.

### Введение

При создании хемосенсорных полимерных материалов для детектирования анионов важны факторы, принципиально отличающие их от хемосенсорных систем для определения катионов [1, 2, 4]. Во-первых, анионы, как правило, больше по размеру, чем катионы, и, следовательно, им должны соответствовать более объемные рецепторы. Во-вторых, анионы обладают меньшим соотношением величины заряда к радиусу частицы по сравнению с катионами, что приводит к снижению эффективности их связывания с рецептором. В-

третьих, анионы имеют более высокие энергии сольватации по сравнению с катионами того же размера. Кроме того, форма многих анионов имеет различную геометрию (анионы галогенов – сферическую, фосфатов и сульфатов – тетраэдрическую, нитратов – тригональную планарную, тиоцианатов и азидов – линейную) [5–8].

### **Экспериментальная часть**

Соединения **1–4** синтезированы по методикам, описанным ранее [3]. Электронные спектры поглощения полиметилметакрилатных пленок с иммобилизованными хемосенсорами **1–4** получены на спектрофотометре VarianCary 100. Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции измерены на спектрофлуориметре VarianCaryEclipse. Исследованные анионы входили в состав солей тетрабутиламмония. Толщина полиметилметакрилатных пленок – 0.01 см. Относительное увеличение интенсивности флуоресценции  $I/I_0$  до и после взаимодействия с анионами определялось в максимуме испускания образца (~ 370 нм).

### **Обсуждение результатов**

Особый интерес представляют полимерные флуоресцентные материалы, пригодные для детектирования токсичных анионов. Мы исследовали полиметилметакрилатную пленку, содержащую иммобилизованную 1-(антрацен-9-илметил)-3-бензоилселеномочевину **1**. Электронный спектр поглощения соединения **1** имеет характерный вид для органических соединений, содержащих в своей структуре антраценовый фрагмент – четкие узкие интенсивные максимумы в районе 349, 368, 388 нм и малоинтенсивный максимум 333 нм. Спектр возбуждения флуоресценции в области 360 нм практически полностью соответствует спектру поглощения, что свидетельствует о сохранении структуры **1** в полимерных матрицах.

Концентрационная зависимость относительной интенсивности этого полимерного хемосенсора в зависимости от концентрации аниона хлора показана на рис. 1.

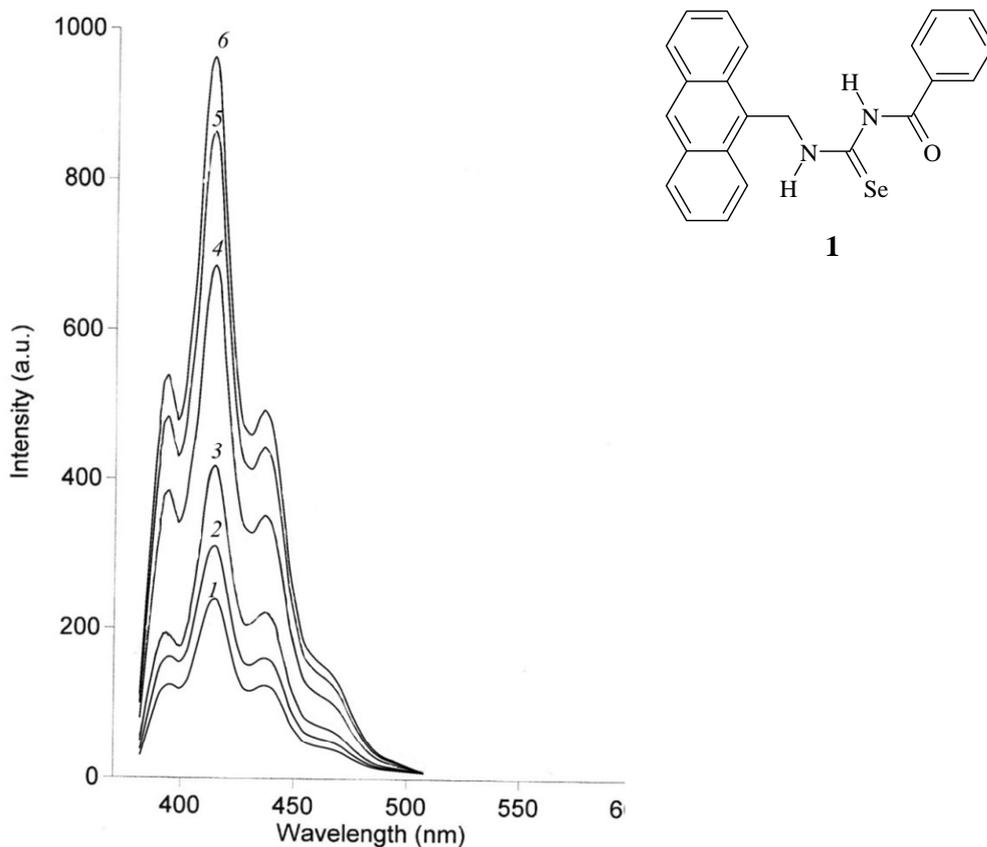


Рис. 1. Спектр флуоресценции полиметилметакрилатных пленок, содержащих иммобилизованное соединение **1** ( $C = 5 \times 10^{-3}$  М) (1), и спектры в присутствии анионов хлора, мольное соотношение 1:0.5 (2), 1:1 (3), 1:2 (4), 1:5 (5), 1:10 (6)

Полимерный сенсор **1** проявляет заметную селективность в отношении ионов хлора, несколько меньшую – в отношении иона фтора и довольно слабо реагирует на цианид-, ацетат-, хлорат-, тиоцианат- и гидросульфат-анионы. Очевидно, что достаточное для детектирования анионов хлора соотношение концентраций составляет 1:1. При этом наблюдается увеличение фактора  $I/I_0$  примерно в 2 раза, что достаточно для надежного определения аниона.

С целью получения полимерного хемосенсора для селективного распознавания тиоцианат-аниона была приготовлена полиметилметакрилатная пленка с иммобилизованной 3-[(антрацен-9-илметилен)амино]-1-[2-(диэтиламино)фенил]тиомочевиной **2**. В присутствии аниона  $SCN^-$  наблюдается значительное селективное тушение флуоресценции (рис. 2).

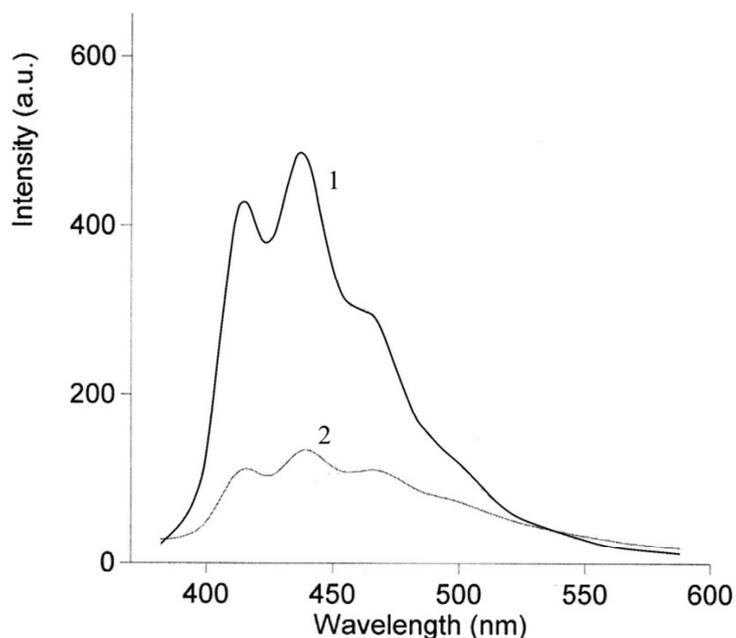
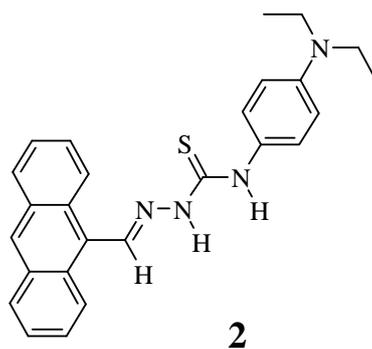


Рис. 2. Спектр флуоресценции полиметилметакрилатной пленки, содержащей иммобилизованное соединение **2** ( $C = 5 \times 10^{-3}$  М) (1), и спектр в присутствии тиоцианат-анионов (2) (уменьшение относительной интенсивности флуоресценции  $I_0/I = 4.9$ )

Из данных о концентрационной зависимости флуоресценции соединения **2**, иммобилизованного в полиметилметакрилате, мы определили, что оптимальное молярное соотношение хемосенсора **2** и тиоцианат-аниона составляет 1:0.5. Таким образом, данный образец позволяет производить определение тиоцианат-анионов даже в малых концентрациях.

Полиметилметакрилатные пленки, содержащие иммобилизованную 3-(антрацен-9-илметил)-1-бензоилтиомочевину **3**, проявляют повышенную хемосенсорную селективность по отношению к тиоцианат- и цианид-анионам (рис. 3).

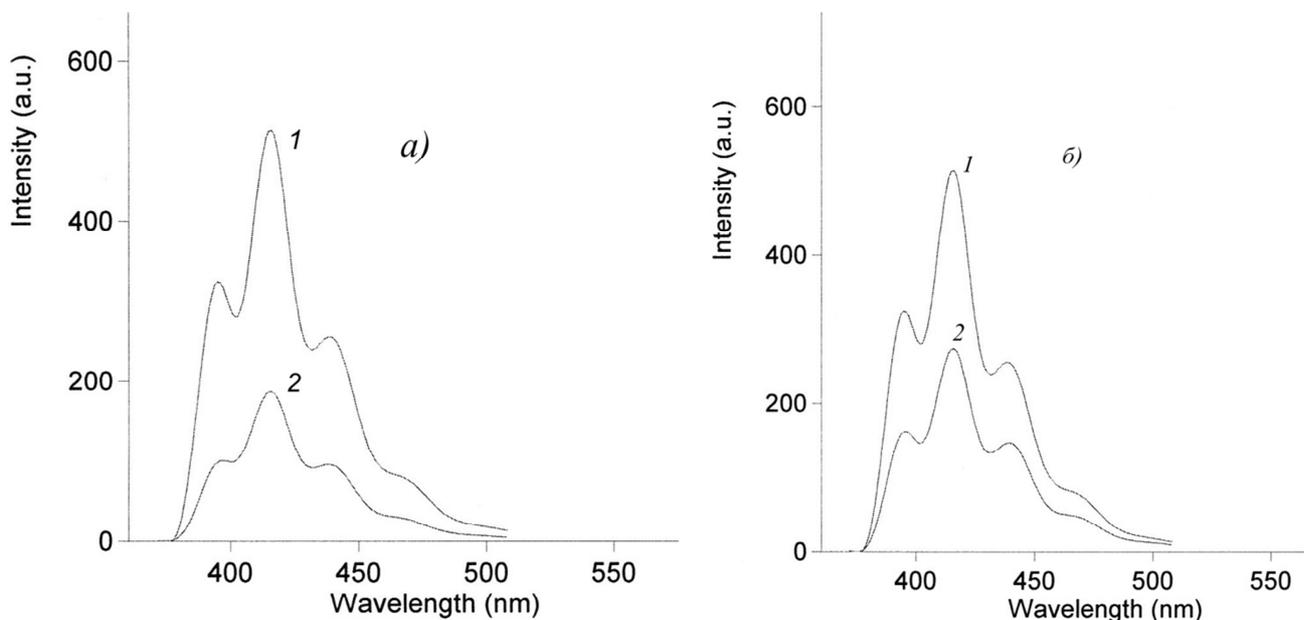
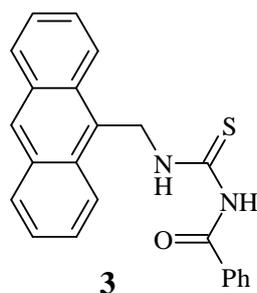
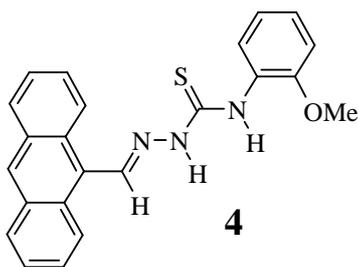


Рис. 3 а, б. Спектры флуоресценции полиметилметакрилатной пленки, содержащей иммобилизованное соединение **3** ( $C = 5 \times 10^{-3}$  M) (1), спектр в присутствии тиоцианат-анионов (2а) ( $C = 5 \times 10^{-3}$  M) и цианид-анионов (2б) ( $C = 5 \times 10^{-3}$  M).

С целью получения селективного полимерного флуоресцентного хемосенсора для определения токсичных фторид-анионов была получена полиметилметакрилатная пленка, содержащая иммобилизованную 3-[(антрацен-9-илметилен)амино]-1-(2-метоксифенил)тиомочевину **4**.



Этот полимерный материал действительно обладает повышенной чувствительностью к фторид-анионам, которая мало зависит от присутствия других анионов (рис. 4).

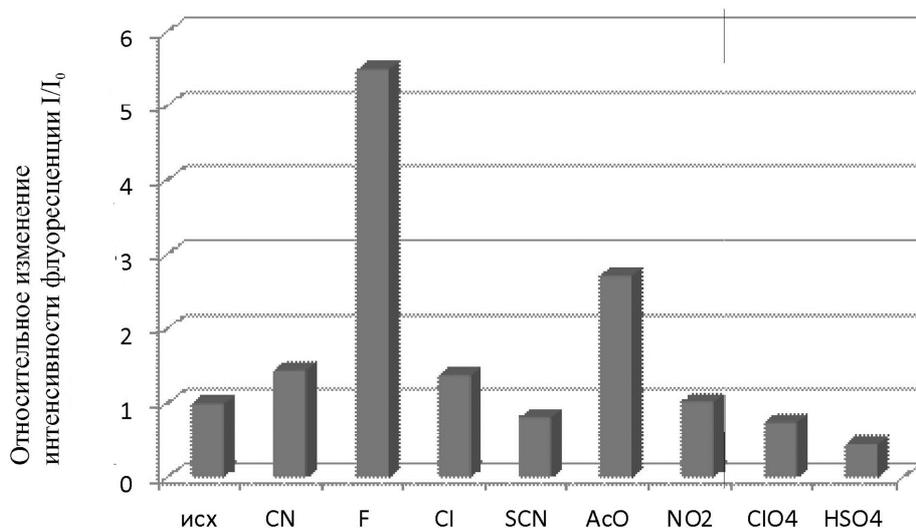


Рис. 4. Относительное изменение интенсивности флуоресценции соединения **4** ( $C = 5 \times 10^{-3} M$ ) в полиметилметакрилатных пленках в присутствии различных анионов ( $C = 5 \times 10^{-3} M$ )

Таким образом, получены полимерные материалы, содержащие иммобилизованные хемосенсоры, пригодные для детектирования хлорид-, тиоцианат-, цианид- и фторид-анионов.

*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. Брень В. А. Реакции образования комплексов краунсодержащих хемосенсоров с катионами, анионами и молекулами / В. А. Брень, А. Д. Дубонос, А. В. Цуканов, В. И. Минкин // Рос. хим. журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2009. – Т. 53. № 1. – С. 42-53.
2. Цуканов А. В. Органические хемосенсоры с краун-эфирными группировками / А. В. Цуканов, А. Д. Дубонос, В. А. Брень, В. И. Минкин // Химия гетероцикл. соед. – 2008. № 8. – С. 1123-1151.
3. Толпыгин И. Е. Хемосенсорные свойства моно- и бис-тиомочевин на основе 9-антриметилзамещенных алкиламинов и диаминов / И. Е. Толпыгин, Е. Н. Шепеленко, Ю. В. Ревинский, А. В. Цуканов, А. Д. Дубонос, В. А. Брень, В. И. Минкин // Журнал общ. хим. – 2010. – Т. 80. № 4. – С. 603-608.

4. Kim S. K. Recent Development of Anion Selective Fluorescent Chemosensors / S. K. Kim, H. N. Kim, Z. H. N. Lee, H. N. Lee, J. H. Soh, K. M. K. Swamy, J. Yoon // *Supramol. Chem.* – 2007. – Vol. 19. – P. 221-227.
5. Prados P. Recent Advances in Macrocyclic and Macrocyclic-Based Anion Receptors / P. Prados, R. Quesada // *Supramol. Chem.* – 2008. – Vol. 20. – P. 201-216.
6. Suksai C. Chromogenic anion sensors / C. Suksai, T. Tuntulani // *Chem. Soc. Rev.* – 2003. – Vol. 32. – P. 192-202.
7. Martinez-Manez R. New Advances in Fluorogenic Anion Chemosensors / R. Martinez-Manez, F. Sancenon // *J. Fluorescence.* – 2005. – Vol. 15. – P. 267-285.
8. Curiel D. Fluorescent Anion Complexation Agents / D. Curiel, E. J. Hayes, P. D. Beer // In: *Topics in Fluorescence Spectroscopy.* – Vol. 9. – US: Springer, 2007. – P. 59-118.
9. Minkin V. I. Chemosensors with crown ether based receptors / V. I. Minkin, A. D. Dubonosov, V. A. Bren, A. V. Tsukanov // *ARKIVOC.* – 2008. – Vol. 4. – P. 90-102.

Рецензенты:

Межерицкий В. В., д.х.н., профессор, зав. отделом химии гетероциклических соединений НИИ ФОХ ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.

Стариков А. Г., д.х.н., ведущий научный сотрудник отдела ФОХ ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону.