

ФЛУОРОГЕННЫЕ И ХРОМОГЕННЫЕ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(4-ВИНИЛПИРИДИНА)

¹Федянина А.Ю., ¹Тихомирова К.С., ¹Николаева О.Г., ¹Толпыгин И.Е., ²Нефедов В.С.,
²Дергачева Е.В., ³Дубоносов А.Д., ¹Брень В.А.

¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия (344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2), e-mail: tolpygin@ipoc.sfedu.ru.

²Физический факультет ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия (344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5), e-mail: dubon@ipoc.sfedu.ru.

³ФГБУН Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия (344010, Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41), e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru.

Разработаны методы синтеза и получен ряд новых полимерных хемосенсорных систем на основе поли(4-винилпиридина) и его сополимера с поли(бутилметакрилатом). Модификация исходных полимеров проводилась путем введения в его структуру фрагментов, содержащих рецепторные и сигнальные центры. Проведенные спектральные исследования полученных полимерных сенсоров позволили установить их структуру, определить основные характеристики и оценить проявляемые ими ионактивные свойства. Синтезированные соединения обладают слабой флуоресценцией в растворах и проявляют высокую хемосенсорную активность по отношению к анионам. Взаимодействие с анионами F⁻ и AcO⁻ приводит к резкому увеличению интенсивности флуоресценции. Наиболее эффективными и селективными флуорогенными системами для определения фторид-анионов оказываются хемосенсоры, полученные за счет модификации сополимера поли(4-винилпиридина) с поли(бутилметакрилатом). Одновременно с этим соединения на основе данного сополимера являются эффективными хромогенными хемосенсорами для детектирования ионов F⁻ и CN⁻.

Ключевые слова: хемосенсорные материалы, полимеры, (4-винил)пиридин, бутилметакрилат, антрацен, амины.

FLUOROGENIC AND CHROMOGENIC CHEMOSENSOR MATERIALS BASED ON POLY(4-VINYLPYRIDINE)

¹Fedyanina A.Y., ¹Tikhomirova K.S., ¹Nikolaeva O.G., ¹Tolpygin I.E., ²Nefedov V.S.,
²Dergacheva E.V., ³Dubonosov A.D., ¹Bren V.A.

¹ Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia (344090, Rostov-on-Don, Stachka Av. 194/2), e-mail: tolpygin@ipoc.sfedu.ru.

² Department of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia (344090, Rostov-on-Don, Zorge ct., 5), e-mail: dubon@ipoc.sfedu.ru.

³ Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia (344010, Rostov-on-Don, Chekhova st., 41), e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru.

Series of novel polymeric chemosensor systems based on poly(4-vinyl)pyridine and its copolymer with poly(buthylmethacrilate) were synthesized. Initial polymers were modified by introduction in their framework of fragments containing receptor and signaling centers. Structure, main characteristics and ionochromic properties were investigated by spectral methods. Synthesized compounds reveal weak fluorescence and intense chemosensor activity towards anions. Interaction with F⁻ and AcO⁻ leads to strong increase of fluorescence intensity. Chemosensors synthesized by modification of poly(4-vinyl)pyridine - poly(buthylmethacrilate) copolymer are the most effective and selective fluorogenic systems for fluoride anions detection. These compounds at the same time display effective chromogenic activity for F⁻ and CN⁻ recognition.

Keywords: chemosensor materials, polymers, (4-vinyl)pyridine, buthylmethacrilate, anthracene, amines.

Введение

В условиях загрязнения окружающей среды (водного бассейна, воздуха и т.д.) существует реальная потребность в создании новых химических систем, позволяющих проводить постоянный контроль критических параметров. Одним из таких факторов является уровень содержания ионов металлов (особенно тяжелых), а также органических и

неорганических анионов в воде. В настоящее время существуют высокочувствительные методы определения ионов металлов, однако они требуют применения дорогостоящего высокотехнологического оборудования. В связи с этим возникает необходимость в создании мобильных ионактивных фотоуправляемых оптических хемосенсоров и материалов на их основе. Иохромная реакция должна обладать обратимостью при действии излучения, обеспечивающего повторное использование данных материалов. Образующиеся при взаимодействии сенсора и иона комплексы обнаруживаются визуально по изменению окраски и/или флуоресценции. Характеристики образующихся в растворе комплексов зависят от структуры хемосенсора и природы поллютанта, что позволяет с высокой селективностью определять как тип иона (катиона или аниона), так и его концентрацию.

Одним из главных параметров, определяющих сенсорные и фотохромные свойства, является топология органической молекулы, используемой для этих целей. Это, прежде всего, множество фрагментов, входящих в состав молекулы флуоресцентного хемосенсора, их пространственное (конформационное) расположение друг относительно друга, их свойства (электронные и химические), а также все виды внутри- и межмолекулярных взаимодействий (в том числе и взаимодействие со средой, например, с растворителем), приводящих к изменению структуры и свойств молекулы.

Целью данного исследования является разработка методов получения новых хемосенсорных материалов, изучение зависимости избирательности и эффективности сенсоров от структуры рецепторного узла, их количества и природы иона.

Материалы и методы исследования

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре Varian Unity 300 (300 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$. В качестве внутреннего стандарта использовались остаточные сигналы $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (δ 2,50 м.д.). Электронные спектры поглощения сняты на спектрофотометре Varian Cary 100, спектры люминесценции измерены на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Колебательные спектры сняты на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR. Температуры плавления определяли в стеклянных капиллярах на приборе ПТП (М). Полноту протекания реакций и индивидуальность полученных соединений контролировали с помощью ТСХ (пластины Silufol U254, элюент – $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, v/v – 5/1, проявление парами йода во влажной камере).

Поли(4-винил)пиридин (2). В четырехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и системой подачи газа (аргон), помещали 200 мл бидистиллированной воды, пропускали ток инертного газа и дегазировали растворитель в течение 30 мин. Затем добавляли 54 мл (0,5 моль) свежеперегнанного 4-винилпиридина (1) и 1,2 г (5 ммоль) 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрила). Эмульсию при

интенсивном перемешивании и термостатировании (50-60°C) выдерживали в течение 10-12 ч., растворитель отгоняли на роторном испарителе в вакууме, остаток охлаждали, тщательно размешивали со 100 мл холодной воды и отфильтровывали. Затем повторно смешивали со 100 мл ацетона, через 1 ч. осадок отфильтровывали и промывали на фильтре холодным метанолом (3×10 мл). Тщательно измельчали и сушили в течение 1 сут. при 100-105°C в сушильном вакуумном шкафу, а затем в вакуум-эксикаторе над гидроксидом калия. Выход: 41 г (78%), т.пл. >100°C (размягчается). Найдено, %: С 80,10; Н 6,61; N 13,29. (C₇H₇N)_n. Вычислено, %: С 79,97; Н 6,71; N 13,32. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1600, 1417, 820, 715.

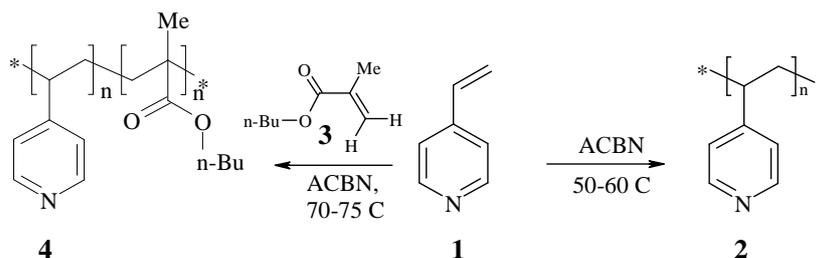
Сополимер полибутилметакрилата и поли(4-винил)пиридина (4). В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным водяным холодильником, ртутным термометром и системой подачи газа (аргон), помещали 100 мл ДМФА, пропускали ток инертного газа и дегазировали растворитель в течение 15 мин. Добавляли 27 мл (0,25 моль) свежеперегнанного 4-винилпиридина (1), 40 мл (0,25 моль) свежеперегнанного бутилового эфира метакриловой кислоты (3) и 1,2 г (5 ммоль) 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрил). Смесь при интенсивном перемешивании и термостатировании (70-75°C) выдерживали в течение 20 ч. Избыток растворителя отгоняли на роторном испарителе в вакууме, остаток охлаждали и тщательно размешивали с 200 мл холодного диэтилового эфира. Через 30 мин осадок отфильтровывали, промывали на фильтре эфиром (3×25 мл). Тщательно измельчали и выдерживали в сушильном вакуумном шкафу при 100°C в течение 1 сут., а затем в вакуум-эксикаторе над гидроксидом калия в течение нескольких дней. Выход: 61 г (69%). Т.пл. >90°C (размягчается). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1675, 1610, 1410, 1365, 820. Синтезированные полимер (2) и сополимер (4) представляют собой гигроскопичные стеклообразные вещества, кристаллизующиеся при длительном высушивании.

Четвертичные соли (9-16) получали кватернизацией полимера (2) и сополимера (4) алкилгалогенидами [1]. Смесь 2,1 г поли(1-винилпиридина) (2) [или 2,5 г сополимера поли(бутилметакрилата) и поли(4-винилпиридина) (4)], 50 мл диоксана и 5 ммоль соответствующего хлорацетамида или хлорпропионамида нагревали в течение 8-10 ч. По окончании реакции растворитель выпаривали на роторном испарителе в вакууме водоструйного насоса до ¼ объема, полученный остаток охлаждали и разбавляли 30 мл толуола, тщательно размешивали и кипятили полученную суспензию 5-10 мин. Смесь охлаждали и через ~1 ч. осадок отфильтровывали, тщательно промывали на фильтре эфиром, измельчали и сушили при 70-80°C. Полученные соли переносили в вакуум-эксикатор и сушили в вакууме над P₂O₅ в течение 2-3 дней.

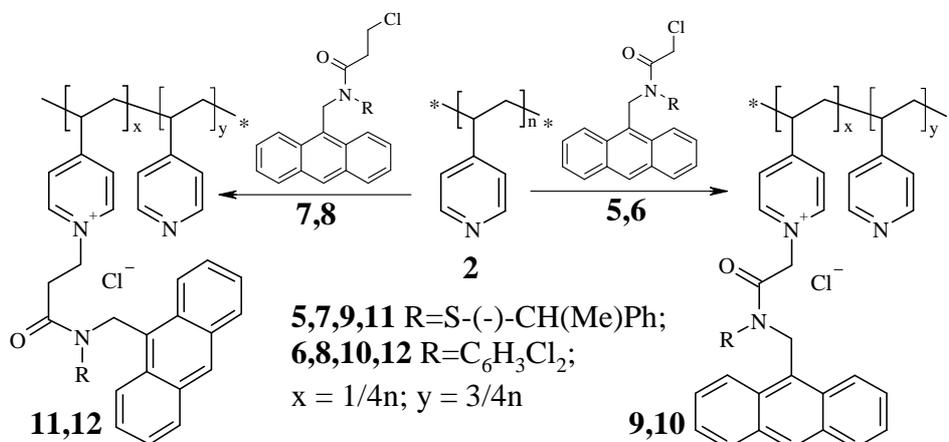
Оценку хемосенсорной активности полученных соединений проводили по данным спектров поглощения и флуоресценции. Для этого к раствору веществ ($c 5 \times 10^{-6}$ моль/л) добавляли расчетный пятикратный мольный избыток катионов металлов (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+}) или анионов (F^- , Cl^- , CN^- , NO_3^- , AcO^-) в виде тетрабутиламмониевых солей и перемешивали раствор до полного растворения соли. Затем проводили съемку спектров флуоресценции исходного раствора и растворов, содержащих помимо исследуемого соединения другие катионы или анионы.

Результаты исследования и их обсуждение

Основным направлением проводимых исследований было получение сенсорных материалов, содержащих привитые флуоресцентные фрагменты. В качестве полимерной основы содержащей химически активные центры выбраны полимеры и сополимеры на основе 4-винилпиридина. Поли(4-винилпиридин) (**2**) был получен полимеризацией водной эмульсии 4-винилпиридина при действии радикального агента – 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрил) (ACBN). Для синтеза сополимера поли(4-винилпиридина) с поли(бутилметакрилатом) была использована гомогенная полимеризация.

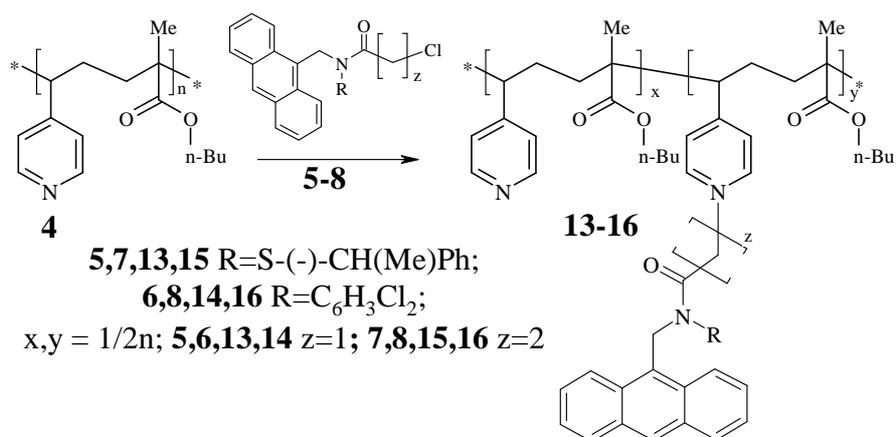


В дальнейшем полученные полимеры и сополимеры были модифицированы за счет кватернизации пиридиновых атомов азота при действии алкилгалогенидов различной структуры с целью получения катионных хемосенсорных систем, способных к детектированию поллютантов ионной и нейтральной природы.



В результате проведенных работ было определено, что оптимальные сенсорные характеристики достигаются при использовании алкилирующих агентов в таком

соотношении с полимером, которое позволяет задействовать каждый четвертый (для полимера (2)) или второй (для сополимера (4)) пиридиновый атом азота.



Исследование спектральных данных модифицированных полимеров показало, что количественные соотношения между сигналами протонов полимерных алифатических фрагментов и CH₂-амидных групп подтверждают предложенные структуры (табл.).

Таблица. Данные ЯМР ¹H спектров соединений (9,12,14,15).

Соединение	Химический сдвиг, δ, м.д. (J, Гц)	
	H _{алифат.}	H _{аром.}
9	1,40-3,70 м {(16H) _n , (CH) _n , (CH ₃) _n , [(CHCH ₂) ₄] _n }, 4,40-5,40 м [(2H) _n , (CH ₂) _n], 5,60-6,20 м [(2H) _n , (CH ₂) _n],	6,90-9,80 м [(29H) _n , (H _{Ar}) _n]
12	1,80-3,20 м {(14H) _n , (CH ₂) _n , [(CHCH ₂) ₂] _n }, 4,40-5,40 м [(2H) _n , (CH ₂) _n], 5,50-6,30 м [(2H) _n , (CH ₂) _n],	6,70-9,50 м (28H)
14	0,90-5,30 м {(36H) _n , (CH ₃) _n , (n-Bu) _n , [(CHCH ₂) ₂] _n , (CH) _n , (CH ₂) _n }, 5,50-6,40 м [(2H) _n , (CH ₂) _n]	6,80-10,20 м (20H)
15	1,00-5,50 м {(42H) _n , (CH ₃) _n , (CH ₂) _n , (n-Bu) _n , [(CHCH ₂) ₂] _n , (CH) _n , (CH ₂) _n }, 5,70-6,40 м [(2H) _n , (CH ₂) _n]	6,60-9,40 м (22H)

На основании данных электронной спектроскопии поглощения и люминесцентного анализа была проведена оценка хемосенсорной активности полученных полимерных систем. В электронных спектрах исследованных материалов наблюдаются три характерных для антрилпроизводных максимума в области 340-390 нм (поглощение) и 380-450 нм (флуоресценция).

Изучение сенсорной активности показало, что все полученные полимеры и сополимеры обладают низкой селективностью при определении катионов металлов. Максимальные изменения интенсивности флуоресценции вызывают ионы Zn²⁺ и Cd²⁺ в случае полимеров (9-12). В то же время синтезированные соединения обладают высокой хемосенсорной активностью по отношению к анионам. Так, полимеры (9-12) и сополимеры (13-16) являются эффективными флуорогенными сенсорами для определения анионов F⁻, CN⁻

, AcO⁻. При этом наблюдается возрастание эффективности распознавания и увеличение селективности (по отношению к анионам F⁻) при переходе от полимеров (9-12) к сополимерам (13-16). Наиболее эффективным для определения фторид-анионов оказалось соединение (14), для которого наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции в 22 раза (рис. 1).

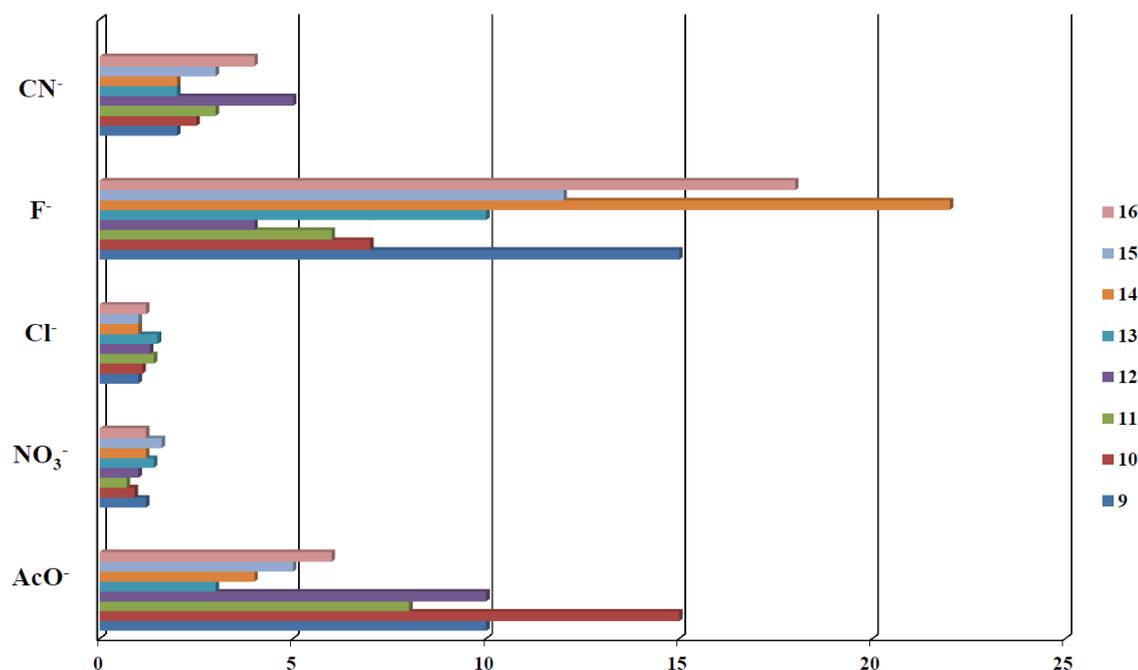


Рисунок 1. Относительное изменение интенсивности флуоресценции соединений (9-12,13-16) ($c 5,0 \times 10^{-6}$ моль/л) в MeCN при добавлении солей NBu₄⁺A⁻ ($c 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л).

Сополимеры (13-16) проявляют также свойства хромогенных сенсоров. Например, соединение (14) проявляет повышенную селективность по отношению к токсичным цианид- и фторид-анионам, выражающуюся в изменение окраски раствора полимера с бесцветного на желтый. Аналогичные эффекты наблюдаются в случае производных (13,15,16).

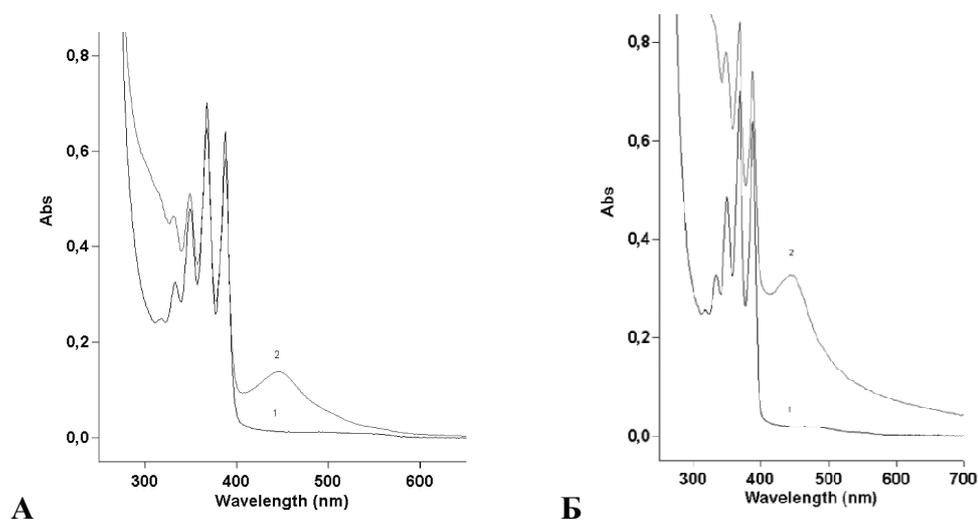


Рисунок 2. Спектр поглощения сополимера (**14**) в ацетонитриле до (1) и после прибавления (2) фторид-аниона (**А**) или цианид аниона (**Б**).

Заключение

Таким образом, в ходе выполнения работ по поиску эффективных ионактивных материалов синтезированы полимеры и сополимеры 4-винилпиридина, содержащие привитые рецепторные и сигнальные центры. Полученные спектральные характеристики позволили выявить новые эффективные и селективные полимерные флуоресцентные хемосенсоры для определения 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» (проект № 14.А18.21.0803).

Список литературы

1. Федянина А.Ю. Новые пути создания хемосенсорных материалов/ А.Ю. Федянина, И.Е.Толпыгин, А.А. Старикова, О.Г. Николаева, И.В. Левитина, А.В. Цуканов, А.Д. Дубонос, В.А. Брень // *Фундаментальные исследования*. – 2012. – № 11, часть 6. – С. 1526-1530.
2. Cejas M.A. Fluorescent diazapyrenium films and their response to dopamine / M.A. Cejas, F.M. Raymo // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21. – P. 5795–5802.
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, № 6. – P. 993–1017.
4. Fei M., Adam H. Polymeric transition metal complexes and uses thereof // Патент США № 6605200. 2003.
5. Gianneschi N.C. Development of Coordination Chemistry-Based Approach for Functional Supramolecular Structures / N.C. Gianneschi, M. S. Masar, C.A. Mirkin // *Acc. Chem. Res.* – 2005. – Vol. 38, № 11. – P. 825-837.
6. Huang R. Polymeric core-shell stars with a novel fluorescent, cross-linked and swollen core: Their efficient one-step preparation, further self-assembly into superparticles and application as a chemosensor / R. Huang, D. Chen, M. Jiang // *J. Mater. Chem.* – 2010. – Vol. 20. – P. 9988-9994.
7. Palaniappan K. Block copolymer containing poly(3-hexylthiophene) and poly(4-vinylpyridine): synthesis and its interaction with CdSe quantum dots for hybrid organic applications / K. Palaniappan, N. Hundt, P. Sista, H. Nguyen, J. Hao, M.P. Bhatt, Y.-Y. Han, E.A. Schmiedel, E.E.

Sheina, M.C. Biewer, M.C. Stefan // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. – 2011. – Vol. 49, №8. – P. 1802–1808.

8. Park J.-S. Liposome fusion induced by pH-sensitive copolymer: Poly(4-vinylpyridine-co-N,N'-diethylaminoethyl methacrylate) / J.-S.Park, Y.-B. Lim, Y.-M. Kwon, B. Jeong, Y.H. Choi, S.W. Kim // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. – 1999. – Vol. 37, № 14. – P. 2305–2309.

9. Steed J.W., Turner D.R., Wallace K.J. Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry. - New York: John Wiley & Sons. – 2007. – 307 p.

10. Thompson R.B. Fluorescence sensors and biosensors. - New York: CRC/Taylor & Francis. – 2006. – 394 p.

Рецензенты:

Миняев Р.М., д.х.н., профессор, зав лабораторией НИИ ФОХ ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.

Черныш Ю.Е., д.х.н., в.н.с. НИИ ФОХ ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.