

На правах рукописи

ИРХА ВЕРОНИКА ВЯЧЕСЛАВОВНА

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.02. – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Москва – 2006

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Дмитриенко Станислава Григорьевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Лисичкин Георгий Васильевич

доктор химических наук, профессор
Ермолаева Татьяна Николаевна

Ведущая организация: Российский химико-технологический
Университет им. Д.И. Менделеева

Защита состоится 5 апреля 2006 года в 16 ч. 15 мин. в аудитории 344 на заседании диссертационного совета Д 501.001 88 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу:
119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан 3 марта 2006 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

 Торочешникова И.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Поиск и исследование химико-аналитических свойств новых селективных сорбентов – важная задача, особенно если выделение сочетают с простыми и доступными способами определения веществ. К числу наиболее перспективных материалов, предложенных в последнее время для селективного выделения и концентрирования органических соединений, относятся полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО).

Это новое поколение сорбентов, которые принципиально отличаются от других сорбентов способами синтеза, структурой и свойствами. Благодаря наличию в составе этих сорбентов высокоспецифичных центров связывания (сайтов молекулярного распознавания), комплементарных по размеру, форме и структуре определенным органическим молекулам, ПМО способны селективно связывать, «узнавать» эти молекулы среди множества других и удерживать их в полимере за счет нековалентных взаимодействий различной природы.

Растущее внимание со стороны исследователей, работающих в различных областях химии, к этим новым материалам связано с рядом достоинств, которыми они обладают. Прежде всего эти полимеры можно рассматривать в качестве синтетических рецепторов, принцип действия которых основан на эффекте молекулярного распознавания. Технология молекулярного импринтинга позволяет получать сорбенты, обладающие управляемой и высокой селективностью по отношению к любому, в принципе, органическому соединению. В отличие от более сложных биологических рецепторов, ПМО отличаются высокой устойчивостью к химическим и физическим воздействиям: их можно хранить в течение нескольких лет без потери памяти сайтов молекулярного распознавания. Эти материалы отличает простота получения и относительно низкая стоимость.

Однако применения ПМО для разделения и концентрирования только начинают появляться; исследование возможности таких применений и самих свойств ПМО – актуальная задача современной аналитической химии. Пока основной тенденцией в исследованиях ПМО является решение прикладных задач выделения и концентрирования веществ. Значительно меньше работ посвящено обсуждению закономерностей молекулярного распознавания, в частности факторов, определяющих селективность ПМО. Отсутствуют систематические исследования, направленные на выявление взаимосвязей между природой функционального мономера, молекулы-темплата и способностью ПМО к повторному связыванию органических соединений. Сведения о влиянии растворителей на процессы молекулярного распознавания с участием ПМО являются эпизодическими.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-03-32639а).

Автор выражает искреннюю благодарность акад. Ю.А. Золотову за постоянное внимание и помощь в работе и обсуждении результатов.



Цель работы – синтез и систематическое изучение сорбционных свойств полимеров с молекулярными отпечатками различных органических соединений; выявление связей между природой функционального мономера, темплата, органического растворителя, а также их соотношением в предполимеризационной смеси и способностью ПМО к молекулярному распознаванию органических соединений. Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих задач:

- выбор оптимальных условий синтеза полимеров с отпечатками органических соединений методом нековалентного импринтинга;
- подбор растворителей для удаления целевых молекул-темплатов из ПМО;
- оценку удельной поверхности ПМО и соответствующих полимеров сравнения (ПС);
- изучение особенностей сорбции структурно родственных гидроксibenзойных кислот, их эфиров, 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, никотинамида, барбитала и гистамина на полимерах с отпечатками этих соединений в зависимости от факторов, варьируемых как на стадии синтеза новых материалов, так и на этапе повторного связывания целевых молекул-темплатов;
- изучение возможности использования ПМО для динамического сорбционного концентрирования органических соединений.

Научная новизна. Синтезированы новые сорбенты для селективного выделения органических соединений – полимеры с молекулярными отпечатками. Установлено, что все синтезированные полимеры с отпечатками лучше всего сорбируют из водных растворов те соединения, в присутствии которых был осуществлен их синтез. На основании изотерм сорбции показано, что различие в сорбционном поведении полимеров с отпечатками и соответствующих полимеров сравнения наблюдается в широком интервале концентраций. Выявлены основные факторы, оказывающие влияние на удельную поверхность и сорбционные свойства ПМО: природа функционального мономера, сшивающего агента и целевой молекулы-темплата, соотношение функциональный мономер:темплант в предполимеризационной смеси, природа и количество растворителя, используемого на стадии синтеза этих материалов. Показано определяющее влияние на сорбционные свойства ПМО карбоксильной группы органических кислот-темплатов. Установлено, что полимеры с молекулярными отпечатками сорбируют изученные органические соединения в молекулярной форме.

Практическая значимость работы. Разработаны и оптимизированы условия получения полимеров с молекулярными отпечатками различных органических соединений. Предложены новые сорбенты для динамического сорбционного концентрирования из водных растворов 4-гидроксibenзойной и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислот – полимеры с отпечатками этих соединений. Выбраны условия концентрирования. Разработана спектрофотометрическая методика определения 4-гидроксibenзойной кислоты по реакции азосочетания с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония после селективного выделения кислоты на микроколонке, заполненной полимером на основе акриламида с молекулярными отпечатками определяемого соединения

Положения, выносимые на защиту:

1. Методики синтеза полимеров на основе акриламида, 4-винилпиридина и метакриловой кислоты с отпечатками различных органических соединений, а также соответствующих полимеров сравнения.
2. Совокупность данных о влиянии различных факторов на удельную поверхность ПМО и соответствующих ПС.
3. Результаты исследования и изученные особенности сорбции 2- и 4-гидрокси-, 2,4- и 3,4-дигидроксibenзойных кислот, ацетилсалициловой кислоты, метилпарабена, натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты, 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты, никотинамида, барбитала и гистамина на полимерах с отпечатками этих соединений и соответствующих полимерах сравнения. Данные о связи сорбционной способности ПМО с природой функционального мономера и молекулы-темплата, соотношением функциональный мономер:темплант в предполимеризационной смеси, природой и количеством растворителя.
4. Результаты исследования селективности ПМО.
5. Результаты использования ПМО для динамического сорбционного концентрирования 4-гидроксibenзойной и 2,4-дихлорфеноксисукусной кислот

Апробация работы. Основные результаты доложены на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003» (Москва, 2003), IV Российской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2003), Всероссийском симпозиуме «Хроматография и хроматографические приборы» (Москва, 2004), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004» (Москва, 2004), Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России» (Москва, 2004), II Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ (2 статьи, тезисы 7 докладов).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, одной главы обзора литературы, четырёх глав экспериментальной части, выводов и списка литературы (263 наименований). Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка и 26 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

Проанализированы и обобщены основные подходы и методы, которые используют на стадии синтеза ПМО. Рассмотрены факторы, влияющие на способность ПМО к молекулярному распознаванию. Обсуждены преимущества этих сорбентов по сравнению с традиционными и приведены примеры практического использования полимеров с молекулярными отпечатками для выделения и концентрирования органических соединений.

Экспериментальная часть

В качестве функциональных мономеров (ФМ) при синтезе ПМО и ПС применяли 4-винилпиридин (4-ВП), акриламид (АА) и метакриловую кислоту

(МАК) Сшивающими агентами служил этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА) и N,N-метилсбисакриламид (N,N-MAA). В качестве темплатов (Т) – молекул, с которых предполагалось снять отпечатки – использовали 2-гидроксисбензойную (2-ГБК), 4-гидроксисбензойную (4-ГБК), 2,4-дигидроксисбензойную (2,4-ДГБК), 3,4-дигидроксисбензойную (3,4-ДГБК), 2,4-дихлорфеноксисукусную (2,4-Д), ацетилсалициловую (АСК) кислоты, натриевую соль 4-аминосалициловой кислоты (ПАСК), метилпарабен (МП), никотинамид (НА), барбитал (Б) и гистамин (Г). Инициатором реакции полимеризации служил 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН). Синтез осуществляли в метаноле, ацетонитриле и в смесях этих растворителей с водой. Синтез проводили в ультразвуковой ванне В 1510-DTH «Branson» (США).

Исходные (0,01М) растворы веществ готовили растворением их точных навесок в дистиллированной воде. Рабочие растворы соединений готовили разбавлением исходных непосредственно перед использованием.

Спектры поглощения и оптические плотности растворов регистрировали на спектрофотометрах UV-2201 «Shimadzu» (Япония), СФ-103 «Аквилон» (Россия), значения рН контролировали на иономере «Эксперт 001» (Россия).

Для изучения сорбции веществ в статическом режиме точные навески сорбента (обычно $0,020 \pm 0,001$ г) помещали в пробирки с притертыми пробками, затем добавляли 5 мл водного раствора исследуемого вещества и встряхивали на электромеханическом вибросмесителе до установления сорбционного равновесия. После этого сорбент отделяли от раствора фильтрованием через складчатый бумажный фильтр и определяли концентрацию исследуемого соединения в равновесной водной фазе спектрофотометрическим методом.

Для изучения сорбции в динамическом режиме использовали концентрирующие микроколонки объемом 0,1 мл ($17 \times 2,7$ мм), заполненные ПМО или ПС, и перистальтический насос.

Синтез полимеров с молекулярными отпечатками

Общий подход к синтезу этих материалов подразумевает проведение известных реакций полимеризации в присутствии молекул-темплатов – молекул, с которых предполагают «снять отпечатки». Важным условием получения этих полимеров является образование устойчивого предполимеризационного комплекса между молекулами мономера и темплата. Полимеризацию проводят в присутствии больших количеств сшивающего агента, обеспечивающего получение полимера с жесткой структурой. После полимеризации полимер размельчают, просеивают до нужного размера частиц и удаляют темплат многократным промыванием с помощью органических растворителей.

Методом термической радикальной полимеризации с использованием нековалентного подхода было синтезировано 3 пары полимеров на основе 4-ВП с отпечатками 2-гидрокси-, 4-гидроксисбензойной кислот и никотинамида, 28 пар полимеров на основе АА с отпечатками 2-гидрокси-, 4-гидрокси-, 2,4-дигидрокси-, 3,4-дигидроксисбензойной, ацетилсалициловой, 2,4-дихлорфеноксисукусной кислот, натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты, метилпарабена и барбитала, 10 пар полимеров на основе МАК с отпечатками 4-гидроксисбензойной кислоты, никотинамида и гистамина. Степень сшивки

сорбентов, которую определяли по содержанию сшивающего агента в предполимеризационной смеси, изменялась от 92 до 94% (вс.).

Выбор пар ФМ-Т обусловлен принципиальной возможностью образования ассоциатов в предполимеризационной смеси между этими компонентами преимущественно за счет межмолекулярных водородных связей. Кроме того, при выборе целевых молекул учитывали и практический интерес: большинство из перечисленных выше соединений относятся к биологически активным или лекарственным веществам. Были оптимизированы условия синтеза полимеров путем варьирования ФМ, сшивающего агента и молекулы-темплата, соотношения ФМ:Т в предполимеризационной смеси и природы растворителя. В табл. 1 перечислены синтезированные в работе ПМО и соответствующие ПС; все полимеры были получены с использованием в качестве сшивающего агента этиленгликольдиметакрилата, за исключением ПМО₁₆ и ПС₁₆, при синтезе которых использовали N,N-метилсбисакриламид.

Методика синтеза ПМО. Для синтеза ПМО в бюкс помещали вещество, используемое в качестве темплата, в количестве 0,294; 0,588; 1,175; 2,35; 4,7 или 9,4 ммоль и растворяли его в выбранном заранее растворителе. К смеси добавляли 2,35 ммоль функционального мономера — 4-ВП; АА или МАК — и помещали смесь на 1 час в холодильник для образования предполимеризационного комплекса. Затем к смеси добавляли 15,7 ммоль (2,95 мл) ЭГДМА и 0,24 ммоль (0,040 г) АИБН. Мешающее воздействие кислорода исключали, проводя синтез в инертной атмосфере аргона (реакционную смесь продували аргоном в течение 15 мин). Полимеризацию проводили в ультразвуковой ванне при температуре 63 °С в течение 12 часов. Одновременно с ПМО были синтезированы ПС. Полученные твердые полимеры растирали в агатовой ступке, просеивали на лабораторных ситах и отбирали фракцию с размером частиц 250-400 мкм.

Выбор растворителей для удаления целевых молекул из ПМО

На примере полимера с отпечатками 4-ГБК на основе АА (ПМО₁₅) проведено сравнительное изучение влияния природы растворителя на степень извлечения молекул темплата из полимерной матрицы. Эксперимент проводили по следующей методике: в пробирку с притертой пробкой помещали навеску ПМО или ПС массой ~ 0,04 г, добавляли 15 мл растворителя или смеси растворителей и встряхивали в течение 15 мин на механическом вибросмесителе. После измеряли оптическую плотность раствора и оценивали содержание темплата по заранее построенному градуировочному графику. Зная количество темплата, введенного на стадии синтеза ПМО, рассчитывали степень извлечения темплата. В качестве растворителей использовали смесь метанол-уксусная кислота (9:1), 0,005 М раствор гидроксида натрия, смесь гидроксид натрия (0,1 М)-этанол (1:9) и этанол. Спектрофотометрически установлено, что все изученные растворители вымывают 4-ГБК. Степень извлечения темплата составляет 99,4; 62,3; 89,3; 97,6% соответственно. Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее эффективным растворителем для удаления темплата оказалась смесь метанол-уксусная кислота (9:1).

Таблица 1. Синтезированные ПМО и соответствующие ПС

Сорбент	ФМ	ФМ Т	Растворитель*	$S_{уд}$ (м ² /г)	Сорбент	ФМ	ФМ Т	Растворитель*	$S_{уд}$ (м ² /г)
4-Гидроксibenзойная кислота					Ацетилсалициловая кислота				
ПМО ₃	4-ВП	1:1	I	170	ПМО ₄₀	AA	1:1	I	3,4
ПС ₃	4-ВП	—	I	83	ПС ₄₀	AA	—	I	2,2
ПМО ₃₈	МАК	1:1	I	92	Метилпарабен				
ПС ₃₈	МАК	—	I	84	ПМО ₃₉	AA	1:1	I	22
ПМО ₁₆ **	AA	1:1	I	—	ПС ₃₉	AA	—	I	2,3
ПС ₁₆ **	AA	—	I	—	Никотинамид				
ПМО ₃₀	AA	1:0,125	I	2,4	ПМО ₆	4-ВП	1:1	I	93
ПС ₃₀	AA	—	I	2,3	ПС ₆	4-ВП	—	I	85
ПМО ₁₉	AA	1:0,25	I	5,5	ПМО ₂₈	МАК	1:0,125	IX	87
ПС ₁₉	AA	—	I	2,0	ПС ₂₈	МАК	—	IX	33
ПМО ₁₅	AA	1:1	I	8,2	ПМО ₆₀	МАК	1:0,25	IX	265
ПС ₁₅	AA	—	I	1,8	ПС ₆₀	МАК	—	IX	317
ПМО ₂₅	AA	1:2	I	16	ПМО ₃₂	МАК	1:0,5	IX	283
ПС ₂₅	AA	—	I	2,5	ПС ₃₂	МАК	—	IX	317
ПМО ₃₁	AA	1:4	I	2,8	ПМО ₂₄	МАК	1:1	IX	345
ПС ₃₁	AA	—	I	1,3	ПС ₂₄	МАК	—	IX	310
ПМО ₃₉	AA	1:1	III	6,0	ПМО ₂₇	МАК	1:2	IX	383
ПС ₃₉	AA	—	III	4,5	ПС ₂₇	МАК	—	IX	314
ПМО ₃₈	AA	1:1	IV	0,9	Барбитал				
ПС ₃₈	AA	—	IV	0,7	ПМО ₄₃	AA	1:0,5	II	4,1
ПМО ₄₁	AA	1:1	VI	211	ПС ₄₃	AA	—	II	3,7
ПС ₄₁	AA	—	VI	213	ПМО ₄₄	AA	1:1	II	4,9
ПМО ₃₇	AA	1:1	VII	289	ПС ₄₄	AA	—	II	3,7
ПС ₃₇	AA	—	VII	189	ПМО ₄₅	AA	1:2	II	7,3
ПМО ₃₆	AA	1:1	VIII	351	ПС ₄₅	AA	—	II	3,7
ПС ₃₆	AA	—	VIII	106	Гистамин				
2-Гидроксibenзойная кислота					ПМО ₅₀	МАК	1:0,25	I	35
ПМО ₃₄	AA	1:1	I	50	ПС ₅₀	МАК	—	I	84
ПС ₃₄	AA	—	I	2,3	ПМО ₅₁	МАК	1:0,5	I	63
ПМО ₅	4-ВП	1:1	I	87	ПС ₅₁	МАК	—	I	83
ПС ₅	4-ВП	—	I	83	ПМО ₅₂	МАК	1:1	I	121
2,4-Дигидроксibenзойная кислота					ПС ₅₂	МАК	—	I	84
ПМО ₃₅	AA	1:1	I	18	ПМО ₅₃	МАК	1:2	I	159
ПС ₃₅	AA	—	I	2,3	ПС ₅₃	МАК	—	I	81
3,4-Дигидроксibenзойная кислота					2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота				
ПМО ₃₆	AA	1:1	I	7,1	ПМО ₂₂	AA	1:0,25	V	45
ПС ₃₆	AA	—	I	2,5	ПС ₂₂	AA	—	V	2,3
Натриевая соль 4-аминосалициловой кислоты					ПМО ₆₃	AA	1:0,5	V	315
ПМО ₄₉	AA	1:0,25	I	2,5	ПС ₆₃	AA	—	V	7,9
ПС ₄₉	AA	—	I	2,3	ПМО ₂₆	AA	1:1	V	342
ПМО ₄₆	AA	1:0,5	I	2,4	ПС ₂₆	AA	—	V	8,6
ПС ₄₆	AA	—	I	2,3	ПМО ₆₂	AA	1:2	V	343
ПМО ₄₇	AA	1:1	I	26	ПС ₆₂	AA	—	V	8,2
ПС ₄₇	AA	—	I	2,3	ПМО ₄₂	AA	1:1	VI	324
ПМО ₄₈	AA	1:2	I	4,1	ПС ₄₂	AA	—	VI	152
ПС ₄₈	AA	—	I	2,3					

* I-CH₃OH:H₂O (3:1/ 3,2 мл); II-CH₃OH:H₂O (3:1/ 4,8 мл); III-CH₃OH:H₂O (3:1/ 6,4 мл); IV-CH₃OH:H₂O (1:3/ 3,2 мл); V-CH₃OH:H₂O (4:1/ 3,2 мл); VI-CH₃OH (3,2 мл); VII-CH₃CN:H₂O (3:1/ 3,2 мл); VIII-CH₃CN (3,2 мл); IX-CH₃CN (5 мл).

** ПМО₁₆ и ПС₁₆ были синтезированы с использованием N,N-метиленисакриламида
Относительная погрешность определения $S_{уд}$ не превышала 10%

Удельная поверхность

Одной из важнейших структурных характеристик сорбентов является удельная поверхность. Между тем в литературе практически отсутствуют сведения о том, какие факторы влияют на величину удельной поверхности ПМО по сравнению с удельной поверхностью соответствующих ПС. Для всех синтезированных полимеров были определены значения удельной поверхности методом тепловой десорбции азота (табл. 1). Анализ экспериментальных данных показал, что в большинстве случаев полимеры с отпечатками органических соединений имеют более развитую поверхность по сравнению с соответствующими полимерами сравнения. Установлено, что величина удельной поверхности ПМО зависит от ряда факторов, варьируемых при их синтезе: природы функционального мономера, природы и количества растворителя, природы молекулы-темплата, соотношения функциональный мономер-темплат в предполимеризационной смеси. При сравнении пар полимеров с отпечатками 4-ГБК, при синтезе которых использовали одинаковый состав реакционной смеси ФМ:Т=1:1, а варьировали только природу ФМ установлено, что удельная поверхность (указана в скобках, $\text{м}^2/\text{г}$) уменьшается в рядах: 4-ВП (170; ПМО₃) > МАК (92; ПМО₃₈) > АА (8,2; ПМО₁₅) для ПМО и соответственно для ПС: МАК (84) ≥ 4-ВП (83) > АА (1,8).

Обнаружено, что наиболее развитая удельная поверхность получается при проведении реакции полимеризации в среде ацетонитрила или метанола. Для полимеров на основе акриламида с отпечатками 4-ГБК, при синтезе которых варьировали только растворитель, она оказалась равной 351 (ПМО₅₆), 211 (ПМО₄₁), и 8,2 (ПМО₁₅) $\text{м}^2/\text{г}$ для ацетонитрила, метанола или водно-метанольной смеси соответственно, а для соответствующих ПС - 106, 213 и 1,8 $\text{м}^2/\text{г}$. На примере полимеров на основе акриламида показано, что удельная поверхность снижается симбатно уменьшению содержания метанола в смеси и незначительно возрастает при увеличении объема реакционной смеси. Экспериментальные данные, полученные в работе, указывают на то, что при выборе растворителя для синтеза полимеров с отпечатками необходимо учитывать не только растворимость в нем всех компонентов, участвующих в реакции полимеризации, возможность образования и существования в этом растворителе молекулярного комплекса мономер-темплат, но и вероятность существенного изменения удельной поверхности полимеров.

На примере полимеров на основе акриламида с отпечатками структурно родственных соединений 2- и 4-гидрокси, 2,4- и 3,4-дигидроксibenзойных кислот, ацетилсалициловой кислоты, натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты, и эфира 4-ГБК – метилпарабена показано, что природа молекулы-темплата может оказывать существенное влияние на удельную поверхность полимеров. Обнаружено, что наиболее развитая поверхность (указана в скобках, $\text{м}^2/\text{г}$), формируется при введении в реакционную смесь 2-ГБК (50, ПМО₃₄), 2,4-ДГБК (18, ПМО₃₅), ПАСК (26, ПМО₄₇) и метилпарабена (22, ПМО₃₉) – соединений, образующих с акриламидом менее устойчивые комплексы, чем 4-ГБК, 3,4-ДГБК и АСК. В присутствии трех последних соединений были получены ПМО с $S_{\text{уд}}$ равной 8,2 (ПМО₁₅), 7,1 (ПМО₃₆) и 3,4 (ПМО₄₀) $\text{м}^2/\text{г}$.

Показано, что для большинства синтезированных ПМО величина удельной

поверхности возрастает при увеличении соотношения ФМ:Т от 1:0,25 до 1:0,5 и далее до 1:1, а иногда и до 1:2. В то же время при дальнейшем увеличении соотношения удельная поверхность может и уменьшаться. Так, например, для полимеров с отпечатками 4-ГБК на основе АА величина удельной поверхности изменялась в последовательности: 2,4 (1:0,125; ПМО₃₀); 5,5 (1:0,25; ПМО₁₉); 8,2 (1:1; ПМО₁₅); 16 (1:2; ПМО₂₅) и 2,8 (1:4; ПМО₃₁) м²/г. Для ПАСК получена следующая последовательность: 2,5 (1:0,25; ПМО₄₉); 2,4 (1:0,5; ПМО₄₆); 26 (1:1; ПМО₄₇) и 4,1 (1:2; ПМО₄₈) м²/г. Установлено, что значения удельных поверхностей ПС, синтезированных в разное время, но с одинаковым соотношением компонентов в реакционной смеси, и, как будет показано ниже, их сорбционные свойства близки.

На примере полимеров на основе 4-ВП (ПМО₃, ПС₃) проведено исследование пористой структуры. Установлено, что средний диаметр пор равен 53,3 (ПМО₃) и 52,8 (ПС₃) Å, а объем пор изменяется от 0,229 см³/г для ПМО₃ до 0,103 см³/г для ПС₃. Распределение объема пор по размерам указывает на то, что на долю макропор приходится 49,8% (ПМО₃) и 55,4% (ПС₃) от общего объема пор, на долю мезопор - 48,2% (ПМО₃) и 42,3% (ПС₃), а на долю микропор - 2,0% (ПМО₃) и 2,3% (ПС₃).

Исследование сорбционных свойств полимеров с молекулярными отпечатками органических веществ. Факторы, влияющие на стадии синтеза

Все синтезированные сорбенты были исследованы на предмет извлечения из водных растворов тех органических соединений, в присутствии которых они были получены. Интерпретацию полученных результатов проводили, сравнивая изотермы сорбции тестируемых соединений на соответствующих парах полимеров. Для подавления ионизации сорбцию соединений осуществляли в присутствии 0,001 М НСl. Поскольку важными ожидаемыми свойствами полимеров с молекулярными отпечатками являются эффективность извлечения и способность распознавать молекулу-темплат, при оценке их сорбционных свойств сравнивали не только степени извлечения (коэффициенты распределения), но и значения импринтинг-факторов (IF). Импринтинг-факторы рассчитывали на линейных участках изотерм сорбции как отношение коэффициента распределения сорбируемого соединения при использовании полимера с отпечатками к коэффициенту распределения этого соединения в случае полимера сравнения. Изучено влияние на селективность и эффективность ПМО различных факторов, варьируемых на стадии их синтеза: природа ФМ, сшивающего агента, природа и количество растворителя, природа целевой молекулы-темплата и соотношение ФМ:Т в предполимеризационной смеси.

Влияние природы ФМ. При выборе ФМ на стадии синтеза ПМО учитывают природу донорных атомов, входящих в состав ФМ, и возможность образования устойчивого ассоциата мономер:темплат за счет нековалентных взаимодействий самых различных типов. Синтезированы три пары полимеров с отпечатками 4-ГБК на основе 4-ВП, АА и МАК, и проведена оценка их сорбционных свойств. Как видно из сравнения изотерм сорбции, приведенных на рис. 1, природа ФМ влияет как на эффективность синтезированных сорбентов, так и на способность ПМО к молекулярному распознаванию целевых молекул. Установлено, что все

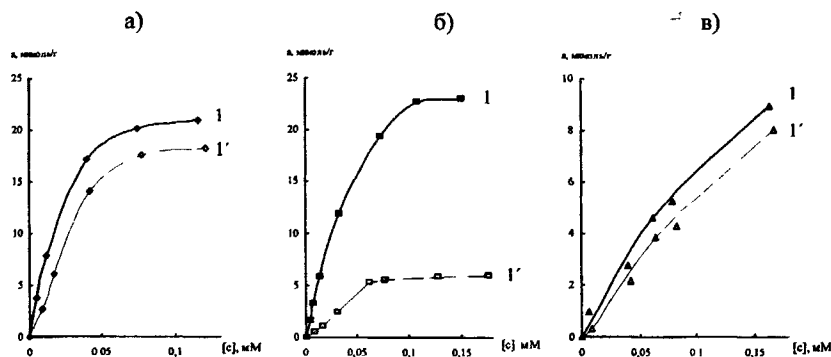


Рис. 1. Изотермы сорбции 4-ГБК на полимерах с отпечатками этого соединения (1) и полимерах сравнения (1') на основе 4-ВП (а), акриламида (б) и метакриловой кислоты (в).

$C_{HCl} = 0,001$ M, $V = 5$ мл, $m_s = 0,020 \pm 0,001$ г, $t = 60$ мин.

Сорбенты: ПМО₃, ПС₃ (а); ПМО₁₅, ПС₁₅ (б); ПМО₃₈, ПС₃₈ (в).

синтезированные ПМО обладают способностью к повторному связыванию 4-ГБК, причем наибольшее различие между ПМО и ПС наблюдается для полимеров, синтезированных на основе АА. Значения импринтинг-факторов (указаны в скобках) увеличиваются при переходе от метакриловой кислоты (2,2; ПМО₃₈) к 4-винилпиридину (2,6; ПМО₃) и далее к акриламиду (7,0; ПМО₁₅), что, по-видимому, связано с увеличением в этом ряду устойчивости ассоциата 4-ГБК - ФМ.

Влияние природы сшивающего агента. Для выяснения связи между природой сшивающего агента и способностью ПМО к повторному связыванию темплата синтезированы две пары полимеров на основе АА с использованием ЭГДМА и N,N-ММА в качестве сшивающих агентов. Экспериментальные результаты указывают на то, что ПМО₁₆, синтезированный в присутствии N,N-ММА, не распознает 4-ГБК: значение коэффициента распределения на этом полимере не отличаются от значений, полученных на ПС (рис. 2). Вероятно, способность ПМО к молекулярному распознаванию уменьшается, а иногда и вовсе не проявляется, если в предполимеризационной смеси присутствует компонент, образующий более прочные водородные связи с молекулой-темплатом, чем ФМ, как это наблюдалось в присутствии N,N-ММА по сравнению с ЭГДМА.

Влияние растворителя. При выборе растворителя учитывают, прежде всего, растворимость в нем всех компонентов, используемых при синтезе ПМО. Растворитель оказывает влияние на удельную поверхность полимеров. Кроме того, устойчивость ассоциата ФМ - Т и связанная с ней селективность ПМО может изменяться при замене одного растворителя на другой. В работе влияние растворителя на стадии синтеза ПМО изучено на примере полимеров на основе АА с отпечатками 4-ГБК. Сравнение проведено для пар полимеров, при синтезе которых поддерживали постоянным состав компонентов, а изменяли только

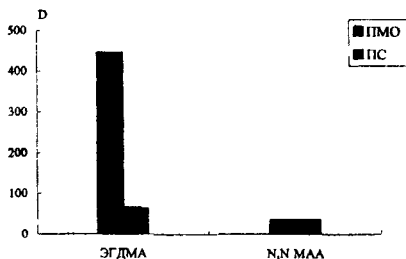


Рис 2. Коэффициенты распределения 4-ГБК на полимерах на основе АА с отпечатками этого соединения и соответствующих ПС, синтезированных с использованием в качестве сшивающего агента ЭГДМА и N,N-ММА.

$C_{4-ГБК} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{HCl} = 0,001$ М, $V = 5$ мл, $m_s = 0,020 \pm 0,001$ г, $t = 60$ мин.
Сорбенты: ПМО₁₅, ПС₁₅ (ЭГДМА); ПМО₁₆, ПС₁₆ (N,N-ММА).

растворитель или его количество. Синтез пар полимеров осуществляли в чистом метаноле, смеси метанола с водой с соотношением компонентов 3:1 и 1:3, ацетонитриле и смеси ацетонитрила с водой (3:1).

Установлено, что природа растворителя, используемого при синтезе ПМО, влияет не только на удельную поверхность полимеров, но и на их сорбционные свойства, причем не наблюдается корреляции между удельной поверхностью полимеров и эффективностью и селективностью извлечения 4-ГБК. Как видно из табл. 2, эффективность и селективность ПМО уменьшается в ряду: метанол:вода=3:1 (ПМО₁₅) > метанол:вода=1:3 (ПМО₅₈) > чистый метанол (ПМО₄₁). Несмотря на то, что удельная поверхность ПМО₄₁ в 25 раз выше, чем удельная поверхность ПМО₁₅, на этом полимере сорбция 4-ГБК происходит хуже всего.

Таблица 2. Степени извлечения (R, %) и значения импринтинг-факторов (IF) 4-ГБК на полимерах с отпечатками этого соединения и ПС на основе АА в зависимости от природы и количества растворителя, варьируемого на стадии синтеза

$C_{4-ГБК} = 5 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{HCl} = 0,001$ М, $V = 5$ мл, $m_s = 0,020 \pm 0,001$ г, $t = 60$ мин, $n = 3$, $R = 0,95$

Сорбент	Растворитель на стадии синтеза (объем)	R, %	IF	Сорбент	Растворитель на стадии синтеза (объем)	R, %	IF
ПМО ₁₅	CH ₃ OH:H ₂ O=3:1	64	7,0	ПМО ₅₉	CH ₃ OH:H ₂ O=3:1	24	2,5
ПС ₁₅	(3,2мл)	20	—	ПС ₅₉	(6,4мл)	12	—
ПМО ₅₈	CH ₃ OH:H ₂ O=1:3	52	4,6	ПМО ₅₆	CH ₃ CN	50	3,2
ПС ₅₈	(3,2мл)	18	—	ПС ₅₆	(3,2мл)	23	—
ПМО ₄₁	CH ₃ OH	34	2,4	ПМО ₅₇	CH ₃ CN:H ₂ O=3:1	35	2,2
ПС ₄₁	(3,2мл)	18	—	ПС ₅₇	(3,2мл)	19	—

Напротив, для пар полимеров, синтезированных в ацетонитриле и смеси ацетонитрила с водой (ПМО₅₆, ПС₅₆ и ПМО₅₇, ПС₅₇) лучшие результаты были получены при использовании чистого ацетонитрила. Мы предполагаем, что подобные изменения могут быть связаны с изменением устойчивости ассоциата ФМ:Т, при замене одного растворителя на другой или его смесь. Косвенно это видно при сравнении сорбционных свойств пар полимеров ПМО₁₅, ПС₁₅ и ПМО₅₉, ПС₅₉, при синтезе которых варьировали объем метанола с водой, взятого в соотношении 3:1, от 3,2 до 6,4 мл, тогда как содержание остальных

компонентов поддерживали постоянным. Устойчивость ассоциата должна уменьшаться при разбавлении раствора, что приводит к существенному уменьшению сорбции при этом значения IF уменьшаются от 7,0 до 2,5.

Влияние природы молекулы-темплата. В методе нековалентного молекулярного импринтинга темплатом может быть любое соединение, способное взаимодействовать с функциональным мономером. При выборе пар ФМ – Т предпочтение отдают таким комбинациям, для которых реализуется максимальное число комплементарных взаимодействий, обеспечивающих высокую устойчивость ассоциата мономер – темплат до начала и в течение процесса полимеризации. В настоящей работе влияние природы темплата на сорбционные свойства ПМО изучено на примере пар полимеров с отпечатками структурно родственных гидроксibenзойных кислот и их эфиров, а также полимеров на основе акриламида и метакриловой кислоты с отпечатками 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, барбитала, никотинамида и гистамина.

Были синтезированы полимеры на основе АА с отношением ФМ:Т=1:1 с отпечатками 2- и 4-гидрокси- и 2,4- и 3,4-дигидроксibenзойных кислот, а также эфира 2-гидроксibenзойной кислоты (ацетилсалициловой кислоты) и метилового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты (метилпарабена) и соответствующие ПС. Следует отметить, что ПС для этих пар полимеров по существу являются одним сорбентом, но синтезированным в разное время. Из сравнения изотерм сорбции (рис. 3) видно, что на способность ПМО распознавать целевые молекулы влияют число и расположение гидроксигрупп в молекулах кислот, природа и расположение заместителя.

На примере пар полимеров с отпечатками 2- и 4-гидрокси- (ПМО₃₄, ПМО₁₅) и 2,4- и 3,4-дигидроксibenзойных (ПМО₃₅, ПМО₃₆) кислот удалось проследить, как влияет взаимное расположение функциональных групп на свойства ПМО. Хорошо известно, что для 2-гидрокси- и 2,4-дигидроксibenзойных кислот характерно образование внутримолекулярной водородной связи, вследствие чего межмолекулярная водородная связь этих молекул с ФМ – АА сильно ослабевает по сравнению с межмолекулярной водородной связью между молекулами 4-гидрокси- и 3,4-дигидроксibenзойных кислот и АА, что в конечном итоге должно привести к ухудшению способности ПМО к молекулярному распознаванию. Экспериментальные результаты подтвердили, что эти полимеры различаются по способности к молекулярному распознаванию, которая уменьшается в рядах: ПМО₁₅ > ПМО₃₄ и ПМО₃₆ > ПМО₃₅, причем, как видно из сравнения изотерм сорбции (рис. 3а, б), это различие проявляется во всем изученном интервале концентраций соединений. Исходя из этих результатов, можно предположить, что водородная связь между карбоксильной группой гидроксibenзойных кислот и амидной – мономера (АА) играет важную роль в получении «качественных» ПМО. Значения IF изменяются от 7,0 (ПМО₁₅) до 2,5 (ПМО₃₄) и от 7,9 (ПМО₃₆) до 3,3 (ПМО₃₅).

Влияние количества гидроксигрупп изучено на примере пар полимеров с отпечатками 4-гидрокси- и 3,4-дигидроксibenзойной (ПМО₁₅, ПМО₃₆) и 2-гидрокси- и 2,4-дигидроксibenзойной (ПМО₃₄, ПМО₃₅) кислот. Как видно из экспериментальных результатов (рис. 3а, б), наличие в молекуле гидроксibenзойной кислоты дополнительной гидроксигруппы практически не

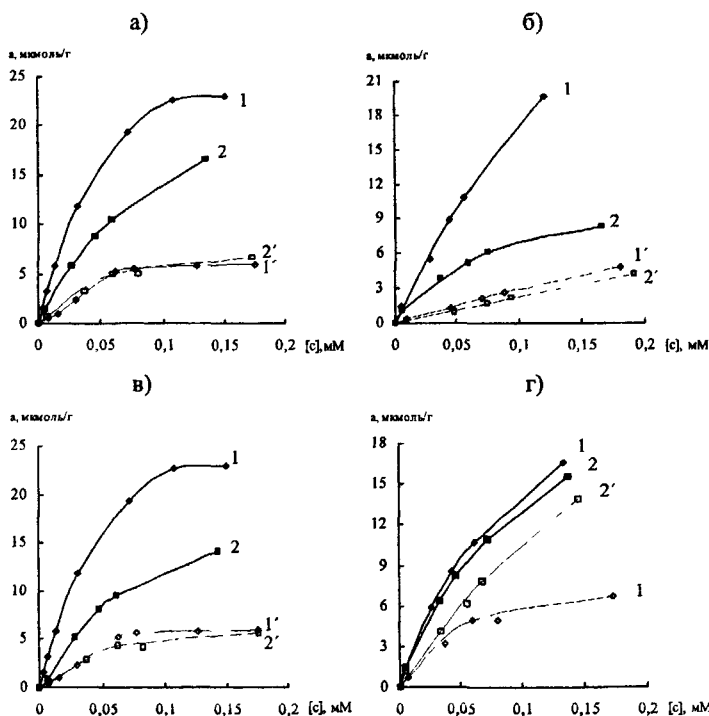


Рис. 3. Изотермы сорбции гидроксibenзойных кислот и их эфиров на ПМО (1, 2) и соответствующих ПС (1', 2').

$C_{HCl} = 0,001$ M, $V = 5$ мл, $m_s = 0,020 \pm 0,001$ г, $t = 60$ мин. а) 1, 1' – 4-ГБК (ПМО₁₅, ПС₁₅); 2, 2' – 2-ГБК (ПМО₃₄, ПС₃₄); б) 1, 1' – 3,4-ДГБК (ПМО₃₆, ПС₃₆); 2, 2' – 2,4-ДГБК (ПМО₃₅, ПС₃₅); в) 1, 1' – 4-ГБК (ПМО₁₅, ПС₁₅); 2, 2' – МП (ПМО₃₉, ПС₃₉); г) 1, 1' – 2-ГБК (ПМО₃₄, ПС₃₄); 2, 2' – АСК (ПМО₄₀, ПС₄₀).

оказывает влияния на способность ПМО к молекулярному распознаванию: значения IF мало различаются между собой. Однако эффективность сорбционного извлечения дигидроксibenзойных кислот оказалась хуже по сравнению с соответствующими гидроксibenзойными кислотами и на ПМО и на соответствующих ПС.

О важной роли межмолекулярной водородной связи между молекулами ФМ-АА и карбоксильной группой гидроксibenзойных кислот свидетельствуют экспериментальные данные, полученные при изучении сорбционных свойств полимеров с отпечатками метилпарабена и ацетилсалициловой кислоты. Отсутствие в молекуле метилпарабена (эфире 4-ГБК) карбоксильной группы привело к получению ПМО₃₉, обладающего худшей способностью к молекулярному распознаванию, что видно из сравнения изотерм сорбции (рис. 3в) и значения IF, который уменьшился от 7,0 для 4-ГБК до 2,4 для метилпарабена. Напротив, для АСК, в молекуле которой карбоксильная группа

осталась, удалось получить ПМО₄₀, связывающий это соединение с той же эффективностью, что и ПМО₃₄ с отпечатками салициловой (2-ГБК) кислоты. Значения IF для этих полимеров близки (2,1 и 2,5), а изотермы сорбции, представленные на рис 3г, совпадают между собой. Полученные результаты указывают на решающую роль карбоксильной группы в образовании межмолекулярной водородной связи между молекулами кислоты и функционального мономера.

На примере полимеров с отпечатками 2-ГБК и натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты (ПАСК), которые отличаются природой заместителя в положении 4, но содержат одинаковую карбоксильную группу в положении 1, удалось проследить, как влияет природа заместителя в целевой молекуле на свойства синтезированных ПМО. Значение IF увеличивается от 2,5 для ПМО₃₄ с отпечатками 2-ГБК до 5,7 для ПМО₄₇ с отпечатками ПАСК. По-видимому, аминогруппа стабилизирует устойчивость ассоциата, образующегося между АА и темплатом, что в конечном итоге приводит к получению полимера с лучшей распознавательной способностью.

Показано, полимеры с отпечатками никотинамида (ПМО₂₄, ПМО₆), гистамина (ПМО₅₂), барбитала (ПМО₄₄) и 2,4-Д (ПМО₂₆) обладают способностью к повторному связыванию темплатов: значения IF равны 6,2 и 5,4, 3,8 и 2,6; 35.

Влияние соотношения функциональный мономер:темплат в предполимеризационной смеси. Важным фактором, влияющим на сорбционные свойства ПМО, является соотношение компонентов ФМ:Т в предполимеризационной смеси. В настоящей работе влияние соотношения ФМ:Т изучено на примере пар полимеров на основе АА с отпечатками 4-ГБК, барбитала, 2,4-Д и ПАСК и пар полимеров на основе МАК с отпечатками никотинамида и гистамина. Важно отметить, что в каждой из изученных систем соотношения компонентов и условия синтеза ПС не отличались, варьировали только количество целевых молекул-темплатов (табл. 3).

Установлено, что способность ПМО к повторному связыванию молекул-темплатов зависит от соотношения ФМ:Т в предполимеризационной смеси и проявляется в различии изотерм сорбции во всем изученном интервале концентраций. Наклон изотерм сорбции и значения импринтинг-факторов для всех изученных соединений возрастают при изменении соотношения ФМ:Т от 1:0,125 до 1:0,25 и далее к 1:1, а иногда и 1:2 и уменьшаются при дальнейшем увеличении соотношения ФМ:Т.

Оценка параметров связывания с помощью метода Скэтчарда. Для определения числа центров связывания и констант ассоциации использовали зависимости, построенные из изотерм сорбции в координатах Скэтчарда. Концентрацию веществ изменяли от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ М. Установлено, что эти зависимости, для полимеров с отпечатками 2- и 4-гидрокси, 2,4- и 3,4-дигидроксибензойных кислот и ацетилсалициловой кислоты указывают на существование в синтезированных ПМО центров связывания двух типов, тогда как для полимера с отпечатками метилпарабена и всех ПС были получены зависимости, указывающие на наличие одного центра связывания. Из сравнения данных, представленных в табл. 4, видно, что общее число центров связывания в полимерах с отпечатками больше, чем в соответствующих полимерах сравнения.

Таблица 3. Степени извлечения (R, %) соединений на полимерах с отпечатками и соответствующих ПС и значения импринтинг-факторов (IF) в зависимости от соотношения ФМ·Т, варьируемого на стадии синтеза
(C = 5 · 10⁻⁵ М, C_{НС1} = 0,001 М, V = 5 мл, m_S = 0,020 ± 0,001 г, t = 60 мин, n = 3, P = 0,95)

Сорбент	ФМ·Т	R, %	IF	Сорбент	ФМ·Т	R, %	IF	Сорбент	ФМ·Т	R, %	IF
4-ГБК (АА)				2,4-Д (АА)				Никотинамид (МАК)			
ПМО ₃₀	1:0,125	36	2,7	ПМО ₂₂	1:0,25	36	1,6	ПМО ₂₈	1:0,125	17	2,2
ПС ₃₀	—	17	—	ПС ₂₂	—	26	—	ПС ₂₈	—	8,5	—
ПМО ₁₉	1:0,25	63	5,5	ПМО ₆₃	1:0,5	82	6,5	ПМО ₆₀	1:0,25	33	5,0
ПС ₁₉	—	23	—	ПС ₆₃	—	38	—	ПС ₆₀	—	8	—
ПМО ₁₅	1:1	64	7,0	ПМО ₂₆	1:1	96	35	ПМО ₃₂	1:0,5	35	5,9
ПС ₁₅	—	20	—	ПС ₂₆	—	41	—	ПС ₃₂	—	9	—
ПМО ₂₅	1:2	72	10,2	ПМО ₆₂	1:2	67	2,9	ПМО ₂₄	1:1	35	6,2
ПС ₂₅	—	20	—	ПС ₆₂	—	38	—	ПС ₂₄	—	8	—
ПМО ₃₁	1:4	57	5,3	ПАСК (АА)				ПМО ₂₇	1:2	13	1,7
ПС ₃₁	—	20	—	Гистамин (МАК)				ПС ₂₇	—	8	—
Барбитал (АА)				ПМО ₄₉	1:0,25	41	3,4	ПМО ₅₀	1:0,25	18	1,7
ПМО ₄₃	1:0,5	53	1,9	ПС ₄₉	—	17	—	ПС ₅₀	—	11	—
ПС ₄₃	—	38	—	ПМО ₄₆	1:0,5	50	4,9	ПМО ₅₁	1:0,5	24	2,5
ПМО ₄₄	1:1	62	2,6	ПС ₄₆	—	17	—	ПС ₅₁	—	11	—
ПС ₄₄	—	38	—	ПМО ₄₇	1:1	53	5,7	ПМО ₅₂	1:1	33	3,8
ПМО ₄₅	1:2	59	2,4	ПС ₄₇	—	17	—	ПС ₅₂	—	11	—
ПС ₄₅	—	38	—	ПМО ₄₈	1:2	46	4,1	ПМО ₅₃	1:2	31	3,4
				ПС ₄₈	—	17	—	ПС ₅₃	—	11	—

Таблица 4. Значения констант ассоциации (K_{асс}) и число специфических (Q_{max1}) и неспецифических центров связывания (Q_{max2}) полимеров с молекулярными отпечатками и соответствующих полимеров сравнения

Полимер	K _{асс1} , М ⁻¹	K _{асс2} , М ⁻¹	Q _{max1} , мкмоль/г	Q _{max2} , мкмоль/г
ПМО ₃₄	2,6 × 10 ⁴	7,8 × 10 ³	14,4	33,6
ПС ₃₄	—	1,1 × 10 ⁴	—	10,4
ПМО ₁₅	2,1 × 10 ⁴	6,2 × 10 ³	29,8	72,2
ПС ₁₅	—	1,4 × 10 ⁴	—	8,7
ПМО ₃₉	—	1,1 × 10 ⁴	—	22,9
ПС ₃₉	—	1,4 × 10 ⁴	—	7,8
ПМО ₄₀	3,1 × 10 ⁴	8,6 × 10 ³	11,5	28,6
ПС ₄₀	—	2,8 × 10 ³	—	47,8
ПМО ₃₅	5,0 × 10 ⁴	6,5 × 10 ³	4,6	16,5
ПС ₃₅	—	4,3 × 10 ³	—	4,5
ПМО ₃₆	2,3 × 10 ⁴	3,6 × 10 ³	15,2	64,8
ПС ₃₆	—	2,8 × 10 ³	—	12,9

С одной стороны это можно объяснить появлением специфических центров связывания («отпечатков» изученных соединений), а с другой – более развитой поверхностью ПМО по сравнению с ПС.

Из рассчитанных данных видно, что значения констант ассоциации на специфических центрах связывания выше, чем на неспецифических для всех изученных полимеров, что свидетельствует о большей прочности связывания этих соединений с ПМО, чем с ПС. Следует отметить, что значения констант

ассоциации на специфических центрах связывания для структурно родственных гидроксibenзойных кислот не сильно различаются между собой. Однако число центров связывания на полимерах с отпечатками 2-ГБК (ПМО₃₄) и 2,4-ДГБК (ПМО₃₅) меньше, чем на полимерах с отпечатками 4-ГБК (ПМО₁₅) и 3,4-ДГБК (ПМО₃₆). Для структурно родственных 2- и 4-гидрокси-, 2,4- и 3,4-дигидроксibenзойных кислот оказалось, что чем выше значение импринтинг-фактора у ПМО, тем больше специфических центров в нем присутствует. Значения IF для этих полимеров равны 2,5 и 7,0, 3,3 и 7,9.

Исследование сорбционных свойств полимеров с молекулярными отпечатками органических веществ.

Факторы, влияющие на стадии сорбции

Изучено влияние на селективность и эффективность ПМО различных факторов, варьируемых на стадии сорбции, таких как время контакта фаз, pH раствора и природа растворителя. Кроме того, на примере сорбции структурно родственных соединений проведена оценка селективности ПМО. Рассмотрим влияние этих факторов более детально.

Время контакта фаз. Для определения времени, необходимого для установления сорбционного равновесия, изучены зависимости степеней извлечения веществ на ПМО и соответствующих ПС от времени контакта фаз. Установлено, что время достижения сорбционного равновесия не превышает 60 мин.

pH водной фазы. Изученные в настоящей работе органические вещества могут находиться в растворе как в молекулярной, так и в ионизированной форме, поэтому одним из факторов, влияющих на их сорбцию, является pH раствора. В нашей работе влияние pH на сорбцию органических соединений на ПМО и соответствующих ПС изучено на примере 4-ГБК, ПАСК, НА и 2,4-Д. Характер зависимости степени извлечения от pH свидетельствует о том, что эти соединения извлекаются на ПМО и ПС в молекулярной форме. Максимальная сорбция наблюдается в области pH, где гидроксид- и карбоксильные группы недиссоциированы, падение сорбции с увеличением pH происходит симбатно уменьшению количества недиссоциированных молекул соединений в растворе.

Влияние растворителя. Растворитель может оказывать влияние не только на стадии синтеза ПМО, но и на этапе сорбции. В нашей работе изучена сорбция 4-ГБК из различных растворителей или их смесей на примере пар полимеров на основе АА с отпечатками этого соединения, синтезированных с использованием смеси метанола с водой с соотношением 3:1 (ПМО₂₅, ПС₂₅), ацетонитрила (ПМО₅₆, ПС₅₆), ацетонитрила с водой с соотношением 3:1 (ПМО₅₇, ПС₅₇). Сорбцию 4-ГБК проводили из водного раствора, ацетонитрила, метанола и смесей этих растворителей с водой. Установлено, что ПМО проявляют лучшую способность к повторному связыванию целевой молекулы в тех растворителях, или их смесях, которые использовались при синтезе. Значения IF для ПМО₂₅, синтезированного в смеси метанола с водой, увеличивается от 9,9 (сорбция из метанола) до 10,2 (сорбция из воды) и далее к 12,4 (сорбция из водно-метанольного раствора). Для ПМО₅₆ и ПМО₅₇, синтезированных соответственно в ацетонитриле и смеси ацетонитрила с водой значения IF увеличивается в

рядах: 3,2 (сорбция из воды) < 3,9 (сорбция из ацетонитрила с водой) < 4,5 (сорбция из ацетонитрила) для ПМО₅₆ и 2,2 (сорбция из воды) < 3,4 (сорбция из ацетонитрила) < 4,4 (сорбция из ацетонитрила с водой) для ПМО₅₇

Оценка селективности сорбции. Для оценки селективности синтезированных полимеров с отпечатками мы изучили сорбцию на них структурно родственных соединений. Сравнивали пары полимеров на основе ЛА с отпечатками 2-гидрокси- (ПМО₃₄, ПС₃₄), 4-гидрокси- (ПМ₂₅, ПС₂₅), 2,4-дигидрокси- (ПМО₃₅, ПС₃₅), 3,4-дигидроксibenзойных (ПМО₃₆, ПС₃₆) и 2,4-дихлорфеноксиуксусной (ПМО₂₆, ПС₂₆) и натриевой соли 4-аминосалициловой кислот (ПМО₄₇, ПС₄₇). На этих полимерах в статическом режиме изучена сорбция 2- и 4-гидрокси-, 2,4- и 3,4-дигидрокси-, 3,4,5-тригидроксibenзойных (3,4,5-ТГБК), 2,4-дихлорфеноксиуксусной, 3,4-дихлорфеноксиуксусной (3,4-Д), бензойной (БК), 4-аминобензойной (4-АБК), кофейной кислот (КК), натриевой соли 4-аминосалициловой, ацетилсалициловой кислот, дофамина (ДФ), фенола (Ф), 4-нитрофенола (4-НФ), 2,4-дихлорфенола (2,4-ДФ), 2-хлорфенола (2-ХФ), 3-хлорфенола (3-ХФ) и 4-хлорфенола (4-ХФ). Установлено (рис. 4), что ПМО перечисленных выше веществ лучше всего сорбируют то соединение, в присутствии которого они были синтезированы, а также некоторые структурные аналоги этих веществ. Ниже приведены ряды селективности, построенные в соответствии с уменьшением значения IF (указаны в скобках):

ПМО₂₅: 4-гидроксibenзойная кислота (10,2) > 4-нитрофенол (8,3) > 2,4-дигидроксibenзойная кислота (6,2) > дофамин (3,1) > фенол (2,5) > 2-гидроксibenзойная кислота (2,0) > 3,4,5-тригидроксibenзойная кислота (1,5), бензойная кислота (1,5), кофейная кислота (1,5) > 3,4-дигидроксibenзойная кислота (1,4).

ПМО₃₄: 2-гидроксibenзойная кислота (2,5) > 3,4,5-тригидроксibenзойная кислота (1,9), фенол (1,9) > дофамин (1,3), кофейная кислота (1,3) > 4-гидроксibenзойная кислота (1,2), 4-нитрофенол (1,2) > бензойная кислота (1,1) > 2,4-дигидроксibenзойная кислота (1,0), 3,4-дигидроксibenзойная кислота (1,0).

ПМО₃₅: 2,4-дигидроксibenзойная кислота (3,3) > 3,4,5-тригидроксibenзойная кислота (2,8) > бензойная кислота (2,4) > дофамин (2,0) > кофейная кислота (1,8) > 2-гидроксibenзойная кислота (1,6) > фенол (1,4) > 4-нитрофенол (1,2), 4-гидроксibenзойная кислота (1,2) > 3,4-дигидроксibenзойная кислота (1,1).

ПМО₃₆: 3,4-дигидроксibenзойная кислота (7,9) > 4-нитрофенол (3,1) > кофейная кислота (2,0) > дофамин (1,8) > бензойная кислота (1,6), фенол (1,6) > 2,4-дигидроксibenзойная кислота (1,4) > 2-гидроксibenзойная кислота (1,2), 3,4,5-тригидроксibenзойная кислота (1,2) > 4-гидроксibenзойная кислота (1,1).

ПМО₄₇: натриевая соль 4-аминосалициловой кислоты (5,7) > 4-аминобензойная кислота (1,9) > ацетилсалициловая кислота (1,3) > 2-гидроксibenзойная кислота (1,0).

ПМО₂₆: 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (35) > 3,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (15,4) > 4-хлорфенол (3,1) > фенол (2,0) > 3-хлорфенол (1,8) > 2,4-дихлорфенол (1,6), 2-хлорфенол (1,6).

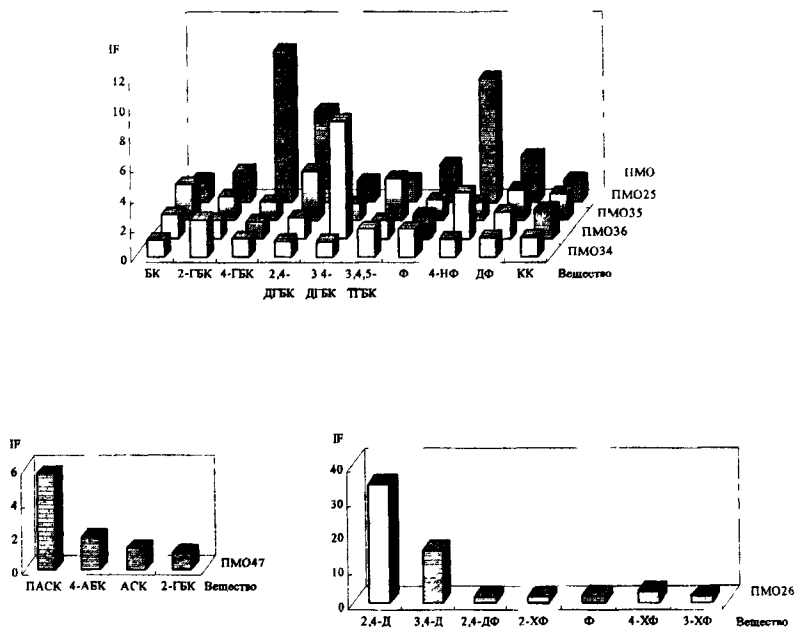


Рис. 4. Значения импринтинг-факторов различных органических соединений на полимерах с отпечатками 4-ГБК (ПМО₂₅), 2-ГБК (ПМО₃₄), 2,4-ДГБК (ПМО₃₅), 3,4-ДГБК (ПМО₃₆), ПАСК (ПМО₄₇), 2,4-Д (ПМО₂₆).

Возможности практического применения ПМО

Более эффективным и технологичным методом концентрирования является динамическое сорбционное концентрирование или твердофазная экстракция, которое обычно проводят на микроколонках. В работе использовали микроколонки объемом ~0,1 мл с размерами 17×2,7 мм, масса сорбента в колонке в зависимости от условий изменялась от 0,05 до 0,06 г, скорость пропускания веществ через колонку составила 0,7 мл/мин. Перед использованием колонку промывали смесью метанол-уксусная кислота (9:1) до полного отсутствия молекул-темплата в промывной жидкости, затем смесью метанол-вода (3:1) для удаления из колонки уксусной кислоты и $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором соляной кислоты непосредственно перед сорбцией.

Для полимеров на основе АА с отпечатками 4-ГБК (ПМО₁₅) и 2,4-Д (ПМО₂₆) и соответствующих ПС (ПС₁₅, ПС₂₆) были получены динамические выходные кривые (рис. 5). Установлено, что объем до проскока для 4-ГБК и 2,4-Д на ПМО равен 15 и 70 мл соответственно, тогда как для ПС он составил 1 мл. 4-ГБК количественно десорбируется с микроколонки 2 мл метанола, а 2,4-Д - 2,5 мл

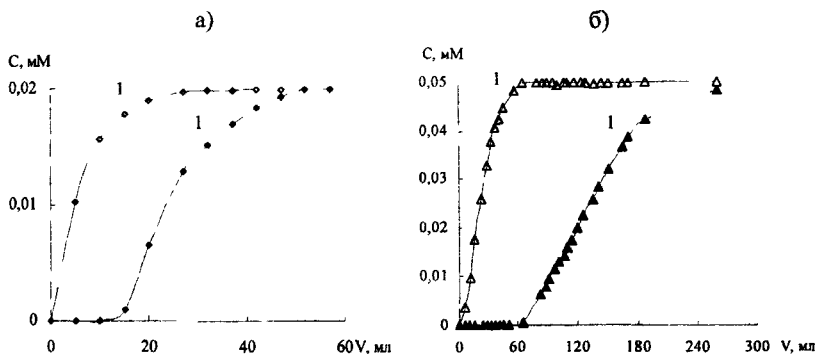


Рис. 5. Динамические выходные кривые 4-ГБК (а) и 2,4-Д (б) на полимерах с отпечатками этих соединений (1) и соответствующих полимерах сравнения (1').

а) $C_{4-ГБК} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{HCl} = 0,001$ М; (ПМО₁₅).

б) $C_{2,4-Д} = 5 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{HCl} = 0,01$ М; (ПМО₂₆).

0,01 М раствора гидроксида натрия или 3 мл метанола (десорбцию соединений осуществляли в противотоке) Степень извлечения при выделении этих соединений из модельных растворов на основе водопроводной воды составила $99 \pm 2\%$ для 4-ГБК (размер частиц ПМО₁₅ менее 250 мкм, $C_{4-ГБК} = 2,8$ мкг/мл, $V = 10$ мл, $n = 3$, $P = 0,95$) и $97 \pm 3\%$ для 2,4-Д (размер частиц ПМО₂₆ менее 250 мкм, $C_{2,4-Д} = 0,55$ мкг/мл, $V = 100$ мл, $n = 3$, $P = 0,95$).

Проведенные исследования позволили предложить методику динамического сорбционного концентрирования 4-ГБК на микроколонке, заполненной ПМО₁₅, с последующим спектрофотометрическим определением этого соединения в элюате по реакции азосочетания с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония. Для построения градуировочного графика готовили серию растворов, содержащих от 2 до 14 мкг/мл 4-ГБК в $1 \cdot 10^{-3}$ М HCl. Далее сорбировали 4-ГБК, пропуская по 10 мл каждого раствора через микроколонку, заполненную ПМО, со скоростью 0.7 мл/мин. Десорбцию проводили 2 мл метанола в противотоке. Элюент разбавляли 5 мл воды и проводили реакцию азосочетания следующим образом: к раствору прибавляли 1 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония и 2 мл 1 М раствора карбоната натрия. Измеряли оптическую плотность окрашенных растворов при 480 нм.

Методика применена для определения 4-ГБК в образце концентрата подкормки для растений. В его состав, согласно описанию, входят следующие компоненты: пропионат калия, янтарная, малеиновая, гиппуровая, 4-гидроксибензойная и галловая кислоты. Суммарное содержание гидроксибензойных кислот составляет примерно 7%. Пробоподготовка заключалась в растворении навески образца (0,1 г) в 100 мл воды при слабом нагревании. После фильтрования раствор переносили в колбу емкостью 100 мл, а затем разбавляли в 10 раз. Далее поступали как описано выше при построении градуировочного графика. Найдено, что в образце содержится $(4,8 \pm 0,2)\%$ 4-ГБК ($s_r = 0,02$), что согласуется с результатами определения этой кислоты сорбционно-фотометрическим методом [$(4,2 \pm 0,5)\%$, $s_r = 0,05$].

Выводы

1. Методом термической радикальной полимеризации синтезированы новые материалы - полимеры с молекулярными отпечатками различных органических соединений: 2- и 4-гидрокси-, 2,4- и 3,4-дигидроксibenзойных и ацетилсалициловой кислот, метилпарабена, 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты, никотинамида, барбитала и гистамина и соответствующие полимеры сравнения (всего 41 пара полимеров). Оптимизированы условия синтеза полимеров путем варьирования природы функционального мономера, сшивающего агента, природы и количества растворителя, природы целевой молекулы-темплата и соотношения функциональный мономер:темплат в предполимеризационной смеси.
2. Проведена оценка удельной поверхности синтезированных полимеров. Установлено, что полимеры с молекулярными отпечатками имеют более развитую поверхность по сравнению с соответствующими полимерами сравнения. Показано, что, варьируя условия синтеза ПМО, можно получать сорбенты с различной величиной удельной поверхности.
3. Выявлены основные факторы, влияющие на сорбционную способность ПМО: природа ФМ и молекулы-темплата, соотношение ФМ:Т в предполимеризационной смеси, природа и количество растворителя, и некоторые другие факторы, варьируемые на стадии синтеза. Высказано и экспериментально подтверждено предположение о важной роли межмолекулярной водородной связи между функциональным мономером и темплатом и сорбционными свойствами ПМО.
4. Показано, что для большинства изученных систем лучшими распознавательными способностями обладают ПМО, синтезированные с соотношением функциональный мономер:темплат=1:1.
5. Проведена сравнительная оценка сорбционных свойств ПМО, синтезированных в метаноле, ацетонитриле и смеси этих растворителей с водой. Высказано предположение, что различие в сорбционном поведении ПМО обусловлено не только различными структурными характеристиками сорбентов, но и изменением устойчивости ассоциата функциональный мономер:темплат при замене одного растворителя на другой.
6. С использованием метода Скэтчарда проведена оценка числа специфических и неспецифических центров связывания в полимерах с молекулярными отпечатками и соответствующих полимерах сравнения и рассчитаны константы ассоциации. На примере структурно родственных 2- и 4-гидрокси-, 2,4- и 3,4-дигидроксibenзойных кислот установлено наличие взаимосвязи между количеством образующихся специфических центров связывания и способностью ПМО к повторному связыванию молекул-темплатов.
7. Изучено влияние на сорбцию органических соединений времени контакта фаз, рН раствора и концентрации сорбатов. Установлено, что соединения

сорбируются на ПМО в молекулярной форме. На основании анализа изотерм сорбции показано, что различие в сорбционном поведении ПМО и соответствующих ПС наблюдается в широком интервале концентраций изученных веществ.

- 8 На примере структурно родственных соединений проведена оценка селективности полимеров с молекулярными отпечатками. Установлено, что все изученные полимеры лучше всего сорбируют те соединения, в присутствии которых был осуществлен их синтез.
9. Предложены способы динамического сорбционного концентрирования 4-гидроксibenзойной и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислот на полимерах с отпечатками этих соединений.

Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. Е.А. Руновой за консультации по синтезу сорбентов и д.х.н. С.А. Еремину за помощь в обсуждении результатов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова А.Ю., Золотов Ю.А. Использование полимеров с молекулярными отпечатками в процессах разделения и концентрирования органических соединений. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 9. С. 902 – 912.
2. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Дуйсебаева Т.Б., Михайлик Ю.В., Золотов Ю.А. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты. // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 1. С. 18 – 23.
3. Irkha V.V., Dmitrienko S.G. Molecularly imprinted polymers: new molecular recognition materials for solid-phase extraction. / Undergraduate and postgraduate students international conference in basic science «Lomonosov-2003». Moscow, 15.04 – 18.04.2003. P. 159.
4. Ирха В.В., Кузнецова А.Ю. Синтез и исследование свойств полимера с молекулярными отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты. / IV Российская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 23.06 – 25.06.2003. Тезисы докладов. С. 160.
5. Ирха В.В., Дуйсебаева Т.Б., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Синтез и адсорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками гидроксibenзойных кислот. / Всероссийский симпозиум «Хроматография и хроматографические приборы». Москва, 15.03 – 19.03.2004. Тезисы докладов. С. 207.
6. Ирха В.В., Дуйсебаева Т.Б., Семенищева А.А. Сравнительное изучение сорбционных свойств полимеров с молекулярными отпечатками органических соединений / Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004». Москва, 12.04 – 15.04.2004. Тезисы докладов. С. 15.

7. Ирха В.В., Дмитриенко С.Г., Дуйсебаева Т.Б., Семенищева А.А., Пяткова Л.Н., Золотов Ю.А. Использование полимеров с молекулярными отпечатками для извлечения и концентрирования органических соединений. / Всероссийская конференция по аналитической химии «Аналитика России-2004». Москва, 27.09 – 01.10.2004. Тезисы докладов. С. 50.
8. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Михайлик Ю.В., Золотов Ю.А. Полимеры с молекулярными отпечатками: синтез, изучение и использование для сорбционного выделения и концентрирования органических соединений. / П Международный симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар, 25.09 – 30.09.2005. Тезисы докладов. С. 30.
9. Ирха В.В., Попов С.А., Дмитриенко С.Г., Еремин С.А., Хатунцева Л.Н., Золотов Ю.А. Выделение и концентрирование 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с отпечатками этого соединения. / П Международный симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар, 25.09 – 30.09.2005. Тезисы докладов. С. 176.
10. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Михайлик Ю.В. Влияние соотношения функциональный мономер–темплат в предполимеризационной смеси на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками органических соединений. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2006. Т. 47. № 3.
11. Dmitrienko S.G., Irkha V.V., Apyari V.V., Klokova E.V., Zolotov Yu.A. Recognition of hydroxybenzoic acids and their esters by molecularly imprinted polymers: a comparative study. // Talanta, in press.

Подписано в печать 02.03.2006
Тираж 100 экз. Заказ № 30
Отпечатано в ООП МГУ

2006A

4564

№ - 4564