

УДК 547.415.1:541.623

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА) ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ

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

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, e-mail: tolpygin@hotmail.com;

<sup>2</sup>Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, e-mail: aled@ipoc.rsu.ru

В результате проведенных экспериментальных исследований синтезирован ряд заряженных полимерных систем на основе поли(1-винилимидазола), содержащих антраценовый флуорофор. В качестве кватернизирующих реагентов были использованы N-(антрацен-9-илметил)-2-хлор-N-фенилацетамид и 1-(антрацен-9-ил)-2-бромэтанол. В зависимости от соотношения используемых реагентов получены высокомолекулярные хемосенсоры, в которых кватернизации подвергнуты как половина пиридиновых атомов азота, так и все атомы азота. Модификацией кетонного фрагмента при взаимодействии с гидроксиламином синтезирован соответствующий оксим. Исследование строения полимеров показало их полное соответствие предложенным структурам. В ходе спектрально-люминесцентных работ установлено, что полученные материалы обладают слабой флуоресценцией в ацетонитрильных растворах и проявляют хемосенсорную активность по отношению к анионам. Наиболее эффективным оказывается взаимодействие с фторид- и ацетат-анионами, сопровождающееся значительным разгоранием флуоресценции. В зависимости от структуры заместителя и количества антрильных фрагментов в составе полимера происходит изменение селективности и чувствительности при определении анионов.

**Ключевые слова:** полимеры, поли(1-винилимидазол), флуоресценция, хемосенсорная активность, антрацен

## POLY(1-VYNILIMIDAZOLE) HIGH-MOLECULAR CHEMOSENSORS FOR DETECTION OF ANIONS

<sup>1</sup>Bren V.A., <sup>1</sup>Tolpygin I.E., <sup>2</sup>Revinskiy Y.V., <sup>2</sup>Tsukanov A.V., <sup>2</sup>Dubonosov A.D.

<sup>1</sup>Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: tolpygin@hotmail.com;

<sup>2</sup>Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, e-mail: aled@ipoc.rsu.ru

Series of charged polymeric systems based on poly(1-vinylimidazole containing anthracene fluorophores were synthesized as a result of experimental investigations. As quaternization reagents were used N-(anthracene-9-ylmethyl)-2-chloro-N-phenylacetamide and 1-(anthracene-9-yl)-2-bromoethanol. Depending on ratio of reagents high-molecular chemosensors with the half of quaternized pyridine nitrogen atoms or entirely quaternized nitrogen atoms were obtained. Modification of ketone moiety by interaction with hydroxylamine leads to the corresponding oxime. Investigation of structure of synthesized polymers displayed their correspondence to proposed framework. Spectral luminescent analysis revealed that the materials obtained show weak fluorescence in acetonitrile solutions and possess chemosensor activity towards anions. The most effective interaction was found for fluoride and acetate anions, which was accompanied by substantial enhancement of fluorescence intensity. Changing of selectivity and sensitivity for anion detection depends on the type of substituent and of the quantity of receptor moieties in polymer.

**Keywords:** polymers, poly(1-vinylimidazole), fluorescence, chemosensory activity, anthracene

Одним из возможных направлений решения проблемы контроля состава окружающей среды является использование полимерных материалов, содержащих сигнальные органические молекулы. Заряженные мономерные молекулы, содержащие в качестве рецепторов гетерофрагменты, нашли применение в качестве эффективных реагентов на разнообразные катионы и анионы [3–5]. Ранее нами были исследованы полимерные материалы, в которых хемосенсор равномерно распределяется в объеме полиметилметакрилата без образования ковалентных связей с макромолекулой [1, 2]. Полимерные системы, содержащие хелатирующие азольные фрагменты, широко используются в качестве хемосенсоров, ионных жидкостей, OLED-материалов, жидких кристаллов [6, 7]. Следующим шагом в создании полимерных хемосенсоров

является синтез высокомолекулярных материалов, в которых сенсор встроен в структуру полимера.

### Материалы и методы исследования

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H получены на спектрометре Varian Unity 300 (300 МГц) в CDCl<sub>3</sub> или DMSO-d<sub>6</sub>. В качестве внутреннего стандарта использовались остаточные сигналы CHCl<sub>3</sub> (δ 7,25 м.д.) и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>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 – CHCl<sub>3</sub>, проявление парами йода во влажной камере).

**Поли(1-винилимидазол) (1).** Смешивали 100 мл толуола и 45 мл (0,5 моль) 1-винилимидазола. Полученную смесь перемешивали и дегазировали (ар-

гон) в течение 30 мин. Добавляли 0,25 г (1 ммоль) 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрила) и проводили полимеризацию при интенсивном перемешивании и термостатировании (50–60°C) в течение 12 ч. Охлаждали, тщательно размешивали и отфильтровывали. Осадок смешивали со 100 мл диэтилового эфира и через 1 ч осадок отфильтровывали, промывали на фильтре холодным эфиром (3×10 мл). Тщательно измельчали и сушили при 100–105°C. Выход 42,8 г (91 %). Т.пл. > 240°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1496, 1415, 1228, 1109, 1082, 662. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 1,60–2,20 м [(2H)<sub>n</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>], 2,80–3,20 м [(1H)<sub>n</sub>, (CH)<sub>n</sub>], 6,60–7,40 м [(3H)<sub>n</sub>, (H<sub>Ar</sub>)<sub>n</sub>]. Найдено, %: C 63,90; H 6,38; N 29,72. (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Вычислено, %: C 63,81; H 6,43; N 29,76.

**Поли{3-[2-(антрацен-9-илметил)-N-(фенил)амино]-2-оксоэтил]-1-винилимидазолий хлорид}-поли(1-винилимидазол) (4).** Нагревали смесь 1 г поли(1-винилимидазола, 50 мл 1-бутанола и 1,7 г (5 ммоль) N-(9-антриметил)-2-хлор-N-фенилацетамида (2) в течение 12 ч (через 4–5 ч образовывался раствор). Растворитель упаривали до половины объема, охлаждали, разбавляли смесь 50 мл ацетона, тщательно размешивали и через 30 мин осадок отфильтровывали, промывали на фильтре холодным ацетоном. Тщательно измельчали и сушили при 100°C. Выход 2,5 г (92 %). Т.пл. > 330°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1655, 1493, 1404, 1249, 1160, 732, 698. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 1,90–2,80 м {(6H)<sub>n</sub>, [(CHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>}, 4,60–5,20 м [(2H)<sub>n</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>], 5,35–6,10 м [(2H)<sub>n</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>], 6,30–10,00 м [(20H)<sub>n</sub>, (H<sub>Ar</sub>)<sub>n</sub>]. Найдено, %: C 72,45; H 5,45; Cl 6,58; N 12,65. (C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>ClN<sub>5</sub>O)<sub>n</sub>. Вычислено, %: C 72,32; H 5,52; Cl 6,47; N 12,78.

**Поли{[1-(2-антрацен-9-ил-2-оксоэтил)-1-винил]имидазолий бромид}-поли(1-винилимидазол) (5).** При нагревании растворяли 1 г поли(1-винилимидазола в 50 мл 1-бутанола, добавляли 1,5 г (5 ммоль) 1-(антрацен-9-ил)-2-бромэтанона (3) и кипятили полученную смесь в течение 10 ч. 1-Бутанол отгоняли, остаток размешивали с 50 мл ацетона и через 30 мин отфильтровывали, промывали на фильтре холодным ацетоном. Тщательно измельчали и сушили при 100°C. Выход 2,3 г (90 %). Т.пл. > 270°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1716, 1497, 1228, 1106, 1084, 738, 662. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 1,60–2,50 м {(6H)<sub>n</sub>, [(CHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>}, 5,60–6,30 м [(2H)<sub>n</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>], 6,60–9,40 м [(15H)<sub>n</sub>, (H<sub>Ar</sub>)<sub>n</sub>]. Найдено, %: C 63,98; H 4,84; Br 16,47; N 11,42. (C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>BrN<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>. Вычислено, %: C 64,07; H 4,76; Br 16,39; N 11,49.

**Поли{[1-(2-антрацен-9-ил-2-оксоэтил)-1-винил]имидазолий бромид} (6).** Кипятили смесь 0,5 г поли(1-винилимидазола, 30 мл 1-бутанола и 1,5 г (5 ммоль) 1-(антрацен-9-ил)-2-бромэтанона (3) в течение 10 ч. 1-Бутанол отгоняли, остаток размешивали с 50 мл ацетона и через 30 мин отфильтровывали, промывали на фильтре холодным ацетоном. Тщательно измельчали и сушили при 100°C. Выход 1,7 г (86 %). Т.пл. > 320°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1716, 1559, 1497, 1414, 1228, 1160, 1228, 1161, 1106, 1084, 913, 738, 662. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. (DMSO-*d*<sub>6</sub>):

2,10–2,80 м [(3H)<sub>n</sub>, (CHCH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>], 5,60–6,30 м [(2H)<sub>n</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>], 6,50–10,30 м [(12H)<sub>n</sub>, (H<sub>Ar</sub>)<sub>n</sub>]. Найдено, %: C 64,05; H 4,44; Br 20,23; N 7,05. (C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>BrN<sub>3</sub>O)<sub>n</sub>. Вычислено, %: C 64,13; H 4,36; Br 20,32; N 7,12.

**Поли{1-[2-(антрацен-9-ил)-2-(гидроксимино)этил]-3-винилимидазолий бромид}-поли(1-винилимидазол) (7).** Смешивали 1 г поли{[1-(2-антрацен-9-ил-2-оксоэтил)-1-винил]имидазолий бромид}, 0,4 г (5 ммоль) гидроксилamina гидрохлорида, 0,7 г (7 ммоль) ацетата калия и 50 мл этанола. Полученную смесь кипятили в течение 5–6 ч. Растворитель отгоняли, остаток тщательно размешивали с 20 мл бидистиллированной воды и отфильтровывали. Затем повторно размешивали осадок с 50 мл ацетона и через 1 ч отфильтровывали, промывали на фильтре холодным ацетоном. Тщательно измельчали и сушили при 100°C. Выход 0,87 (85 %). Т.пл. > 350°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1703, 1094, 614. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 1,80–2,60 м {(6H)<sub>n</sub>, [(CHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>}, 5,60–6,20 м [(2H)<sub>n</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>], 6,60–9,20 м [(15H)<sub>n</sub>, (H<sub>Ar</sub>)<sub>n</sub>]. Найдено, %: C 62,25; H 4,73; Br 15,80; N 14,05. (C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>5</sub>O)<sub>n</sub>. Вычислено, %: C 62,16; H 4,81; Br 15,90; N 13,94.

### Результаты исследования и их обсуждение

В качестве полимерной основы, содержащей химически активные центры, был выбран полимер на основе 1-винилимидазола. Поли(1-винилимидазол) **1** получали гомогенной радикальной полимеризацией 1-винилимидазола в растворе при действии 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрила).

В дальнейшем полученный полимер был модифицирован за счет кватернизации пиридиновых атомов азота при действии алкилгалогенидов различной структуры, таких как N-(антрацен-9-илметил)-2-хлор-N-фенилацетамид **2** и 1-(антрацен-9-ил)-2-бромэтанон **3**, с целью получения катионных хемосенсорных систем **5–7**, способных к определению ионов. В случае использования бромкетона **3** количество реагентов соответствовало участию в кватернизации как половины пиридиновых атомов азота (**5**), так и всех атомов азота (**6**). Во всех случаях продукты кватернизации выделялись из реакционной смеси в виде кристаллических осадков (схема 1).

Кетонная группировка в производном **5** была подвергнута дополнительной трансформации за счет взаимодействия с гидроксилamin гидрохлоридом в присутствии плавящего ацетата калия. В результате реакции был получен оксим **7** (схема 2).

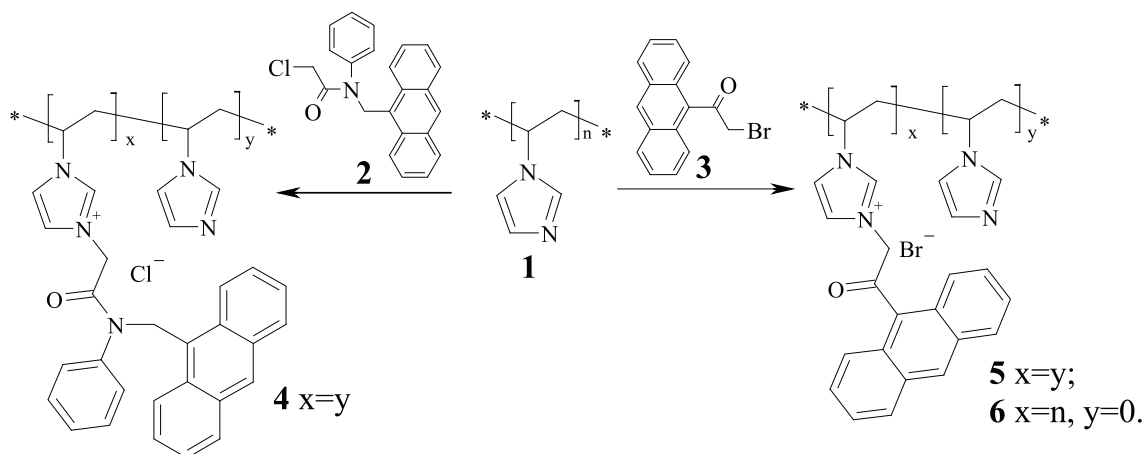


Схема 1

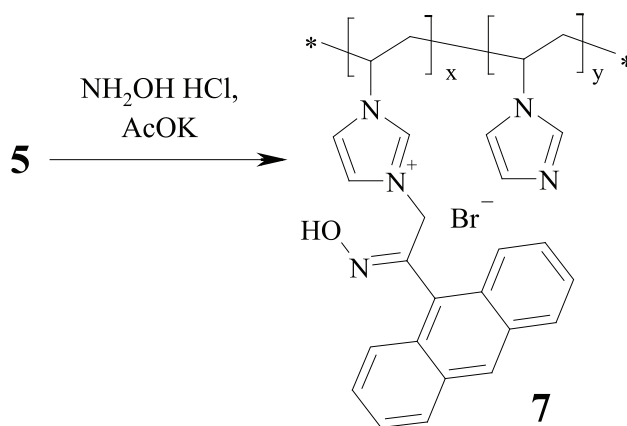


Схема 2

Исследование полимерных имидазолиевых солей **4–7** показало их полное соответствие предложенным структурам и количественному соотношению фрагментов. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  полученных соединений **4–7** присутствуют сигналы в виде широких полос, соответствующие как полимерной основе, так и заместителям при четвертичном атоме азота. Соединения **4–7** обладают слабой флуоресценцией с  $\lambda_{\text{макс}}$  416–441 нм вследствие специфичных электронных эффектов. Производное **4** проявляет типичную флуоресценцию антраценового типа (три полосы с  $\lambda_{\text{макс}}$  416 нм), в остальных случаях наблюдается флуоресценция с одиночным максимумом в области  $\lambda_{\text{макс}}$  434–441 нм. Хемосенсорная активность производных **4–7** исследовалась в растворах ( $C = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л) путем сравнения спектров флуоресценции до и после добавления соответствующих анионов ( $\text{AcO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) (рисунок).

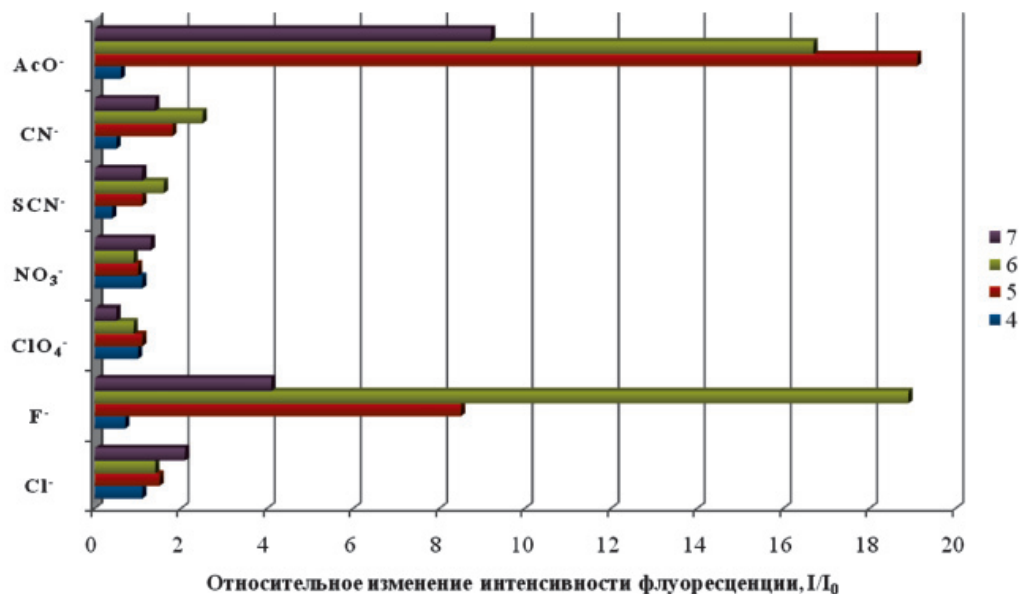
В случае солей **4–6** наиболее существенные изменения интенсивности флуоресценции вызывают ацетат- и фторид-анионы. Увели-

чение числа кетонных фрагментов, входящих в состав молекул полимеров при переходе от соли **5** к системе **6** вызывает повышение селективности по отношению к ацетат-аниону.

Так, при добавлении ацетата или фторида тетрабутиламмония к ацетонитрильным растворам полимеров **5,6** происходит разгорание флуоресценции в 19 (17) и 8,5 (19) раз соответственно (см. рисунок). В отличие от кетонных производных **5,6** оксим **7** практически не проявляет хемосенсорных свойств.

Во многих случаях одновременно с разгоранием флуоресценции добавление анионов к растворам полученных соединений вызывает смещение максимума флуоресценции. Наиболее значительный сдвиг максимума происходит в присутствии ионов  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  (таблица).

Таким образом, исследование поли(1-винилимидазолиевых) материалов как потенциальных хемосенсорных систем на разнообразные анионы выявило их высокую эффективность и селективность по отношению к анионам  $\text{F}^-$  и  $\text{AcO}^-$ .



Относительное изменение интенсивности флуоресценции полимеров 4–7 ( $C = 5,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л) в ацетонитриле при добавлении солей тетрабутиламмония ( $C = 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

Сдвиги максимумов флуоресценции полимеров 4–7 при добавлении солей  $\text{NBu}_4^+\text{A}^-$

| № п/п | $\lambda_{\text{max}}$ , нм | Сдвиг максимума флуоресценции в присутствии $\text{NBu}_4^+\text{A}^-$ , нм |     |      |      |       |    |     |
|-------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----|------|------|-------|----|-----|
|       |                             | AcO⁻                                                                        | CN⁻ | SCN⁻ | NO₃⁻ | ClO₄⁻ | F⁻ | Cl⁻ |
| 4     | 416                         | +1                                                                          | +4  | +1   | -1   | 0     | -1 | -1  |
| 5     | 441                         | -3                                                                          | -22 | -2   | +4   | -1    | -6 | 0   |
| 6     | 434                         | -10                                                                         | -24 | +52  | +1   | +23   | 0  | -21 |
| 7     | 434                         | +2                                                                          | -1  | -2   | +2   | -42   | -2 | +3  |

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. Полимерные хемосенсорные материалы, содержащие молекулы с антрильной сигнальной группой / А.Д. Дубоносов, И.Е. Толпыгин, Ю.В. Ревинский, А.Ю. Федянина, А.В. Цуканов, В.А. Брень // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 2. – URL: <http://www.science-education.ru/102-6006>.
2. Хемосенсорные полимерные материалы для детектирования анионов / И.Е. Толпыгин, А.В. Цуканов, А.Д. Дубоносов, Ю.В. Ревинский, А.Ю. Федянина, В.А. Брень // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 3. – URL: <http://www.science-education.ru/103-6115>.
3. Toba M., Nakashima T., Kawai T. Synthesis, optical and electrochemical properties of arylenevinylene-based  $\pi$ -conjugated polymers with imidazolium units in the main chain // J. Polymer Science Part A: Polymer Chem. – 2011. – Vol. 49, № 8. – P. 1895–1906.
4. Asayama S., Sekine T., Kawakami H. Synthesis of aminated poly(1-vinylimidazole) for a new pH-sensitive DNA carrier nucleic acids // Symp. Ser. – 2007. – Vol. 51, № 1. – P. 333–334.
5. Srivastava A., Waite J.H., Stucky G.D. Fluorescence investigations into complex coacervation between polyvinylimidazole and sodium alginate // Macromolecules. – 2009. – Vol. 42, № 6. – P. 2168–2176.
6. Basabe-Desmonts L., Reinhoudt D.N., Crego-Calama M. Design of fluorescent materials for chemical sensing // Chem. Soc. Rev. – 2007. – Vol. 36, № 6. – P. 993–1017.

7. Hu J., Liu S. Responsive polymers for detection and sensing applications: current status and future developments // Macromolecules. – 2010. – Vol. 43, № 20. – P. 8315–8330.

#### References

1. Dubonosov A.D., Tolpygin I.E., Revinskii Yu.V., Fedyanina A.Yu., Tsukanov A.V., Bren V.A. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2012, no 2, available at: [www.science-education.ru/102-6006](http://www.science-education.ru/102-6006).
2. Tolpygin I.E., Tsukanov A.V., Dubonosov A.D., Revinskii Yu.V., Fedyanina A.Yu., Bren V.A. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2012, no 3, available at: [www.science-education.ru/103-6115](http://www.science-education.ru/103-6115).
3. Toba M., Nakashima T., Kawai T. *Polymer Science Part A: Polymer Chem.*, 2011, Vol. 49, no. 8, pp. 1895–1906.
4. Asayama S., Sekine T., Kawakami H. *Symp. Ser.*, 2007, Vol. 51, no. 1, pp. 333–334.
5. Srivastava A., Waite J. H., Stucky G. D. *Macromolecules*, 2009, Vol. 42, no. 6, pp. 2168–2176.
6. Basabe-Desmonts L., Reinhoudt D.N., Crego-Calama M. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, Vol. 36, no. 6, pp. 993–1017.
7. Hu J., Liu S. *Macromolecules*, 2010, Vol. 43, no. 20, pp. 8315–8330.

#### Рецензенты:

Стариков А.Г., д.х.н., в.н.с. ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону;  
 Михайлов И.Е., д.х.н., проф., зав. отделом ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону.  
 Работа поступила в редакцию 09.08.2012.