

УДК 544.17:543.92

В.В. Бойко, С.М. Кобилінський, С.В. Рябов, Т.В. Дмитрієва, В.І. Боргницький, Ю.Ю. Керча

МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ, ЯКІ ЗДАТНІ ДО СОРБЦІЇ ПОХІДНИХ ФЕНОЛУ

Методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) досліджено молекулярно-імпринтовані полімери (МІП), синтезовані з використанням вінілпіролідону, метакрилової кислоти, гідроксиетилметакрилату, етиленглікольдиметакрилату у присутності 4-нітрофенолу (4-НФ) як шаблонної молекули. Отримані результати ПМС чітко відображають структурні відмінності між неімпринтованим полімером та МІП з адсорбованими похідними фенолу у порівнянні з сумішшю МІП та 4-НФ. Проведені дослідження показують доцільність використання методу піролітичної мас-спектрометрії для характеристики та ідентифікації молекулярно-імпринтованих полімерів.

Останнім часом проявляється інтерес до нового класу синтетичних матеріалів — молекулярно-імпринтованих полімерів (МІП), що мають розпізнавальні властивості як штучні рецептори, і, відповідно, потенційно високу селективність по відношенню до певних сполук. Цьому сприяють надзвичайно широкі можливості використання цих функціональних матеріалів у багатьох прикладних галузях, зокрема в твердофазній екстракції органічних молекул з різних розчинів та біологічних рідин, селективному зв'язуванні та визначенні різних речовин за допомогою хемо- та біосенсорів, а також у високоефективній рідинній хроматографії тощо [1—11].

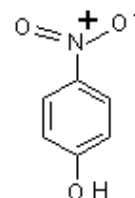
Раніше нами були синтезовані МІП з використанням вінілпіролідону, метакрилової кислоти, гідроксиетилметакрилату та зшиваючого агента — етиленглікольдиметакрилату та проведено порівняння їх сорбційних властивостей по відношенню до таких забруднювачів навколишнього середовища, як 4-нітрофенол та фенол [12].

У даній роботі проведено дослідження вищезазначених МІП методом піролітичної мас-спектрометрії з метою визначення можливості використання цього методу для ідентифікації та якісного аналізу молекулярно-імпринтованих полімерів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами дослідження були:

– МІП, який одержували з функціонального мономеру — *N*-вінілпіролідону (*N*-ВП) та зшиваючого агента етиленглікольдиметакрилату (ЕГДМА) у присутності шаблону — 4-нітрофенолу (4-НФ) за методикою, що наведена в [12];

– 4-нітрофенол, продукт фірми Merck, ММ 139.11:



– зразок 1: суміш МІП з 4-НФ, концентрація (*C*) 4-НФ становила 0.28 ммоль/г, одержували шляхом перегирання у ступці протягом 20 хв окремо взятих МІП та 4-НФ;

– зразок 2: неімпринтований полімер (НП) з адсорбованим 4-НФ, *C* = 0.13 ммоль/г. Цей полімер одержували аналогічно МІП, але за відсутності шаблону 4-НФ. Сорбція проводилась з водного розчину, який містив 4-НФ (*C* = $4.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л);

– зразок 3: МІП з адсорбованим 4-НФ, *C* = 0.18 ммоль/г. Сорбція проводилась з водного розчину, який містив 4-НФ (*C* = $4.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л);

– зразок 4: МІП з адсорбованим 4-НФ (0.077 ммоль/г 4-НФ) та фенолом (0.012 ммоль/г фенолу). Сорбція проводилась з розчину, який містив одночасно 4-НФ (*C* = $5.06 \cdot 10^{-4}$ моль/л) та фенол (*C* = $4.68 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Метод піролітичної мас-спектрометрії (ПМС), як відомо, є досить інформативним для характеристики складних органічних об'єктів і дозволяє оцінювати особливості молекулярної будови останніх за складом продуктів їх термодеструкції [13—15].

Дослідження проводили у відповідності з ме-

тодікою, описаною у роботі [16].

Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції об'єктів дослідження проводили за спеціально розробленою комп'ютерною програмою, яка дозволяє реєструвати інтенсивність кожного газоподібного компонента по інтегральній площі під відповідними піками. Одержані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами, що наведені у каталогах [17, 18].

Вивчалась температурна залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів (загальний йонний струм, J) термодеструкції досліджуваних зразків, склад йонних фрагментів, що утворюються при терморозпаді зразків при різних температурах, їх індивідуальна питома інтенсивність (I), яку відображали в умовних одиницях.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. На рис. 1 представлена температурна залежність загального йонного струму виділення летких продуктів термодеструкції МІП (1) та 4-НФ (2). Як видно з наведених термограм, термодеструкція досліджу-

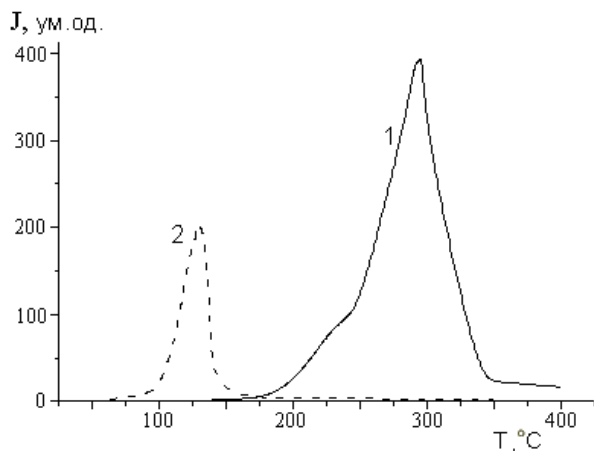


Рис. 1. Температурна залежність загального йонного струму (J) виділення летких продуктів термодеструкції вихідного МІП (1) та 4-НФ (2).

ваного МІП відбувається в діапазоні 175—350 °С з максимумом утворення газоподібних продуктів при 295 °С ($J = 394$ ум.од., табл. 1). У мас-спектрі МІП при 290 °С реєструються леткі компоненти, які належать як до фрагментів N -ВП ($m/z = 69, 112$), так і до ЕГДМА ($m/z = 41, 39, 113, 44, 40, 70$).

У той же час 4-нітрофенол розкладається в температурному інтервалі від 100 до 140 °С з максимумом загального йонного струму ($J = 205$ ум.од.) при 130 °С (табл. 1). В його мас-спектрі при температурі 130 °С найбільш інтенсивним є леткий

Т а б л и ц я 1

Температура розкладання (T), загальний йонний струм (J) та кількість йонних фрагментів (K) при піролізі МІП, 4-нітрофенолу та зразків з адсорбованими фенольними похідними

Об'єкт дослідження	T , °С	J , ум.од.	K , од.	
МІП	290	384	45	
	295	394	—*	
4-НФ	130	205	32	
	Зразок 1	150	14	6
		290	366	44
Зразок 2	293	422	—*	
	150	16	10	
	300	462	74	
Зразок 3	310	>462	—*	
	290	376	44	
	298	418	—*	
Зразок 4	290	408	54	
	295	456	—*	

* Мас-спектр при даній температурі не знімали.

компонент з $m/z = 139$, який можна ідентифікувати саме як нітрофенол. Далі по черзі за інтенсивністю реєструються леткі компоненти з m/z 65, 93, 109, 81, 38 (до цього переліку внесені тільки ті йонні фрагменти, що відсутні в мас-спектрі МІП).

Термограми загального йонного струму виділення летких продуктів термодеструкції суміші МІП + 4-НФ (зразок 1), неімпринтованого полімеру з адсорбованим 4-НФ (зразок 2), МІП з адсорбованим 4-НФ (зразок 3) і МІП з адсорбованими 4-НФ та фенолом (зразок 4) наведені на рис. 2. Як видно з рисунку, виділення газоподібних продуктів у зразках 1 (крива 1), 2 (крива 2) та 4 спостерігається вже при 100 °С, а при 150 °С загальний йонний струм виділення летких продуктів термодеструкції становить 14 ум.од. для зразка 1 та 16 ум.од. для зразка 2 (табл. 1). Серед газоподібних компонентів, що виділяються при 150 °С при піролізі зразків 1 та 2, у незначній кількості реєструються леткі з m/z 139 та 65, що відносяться до мас-спектру 4-НФ, а також йонні фрагменти з m/z 39, 41, 69, які утворюються при розкладанні полімерної матриці (табл. 2). Тобто можна констатувати, що при температурі 150 °С у зразках суміші МІП + 4-НФ (зразок 1) та неімпринтованого полімеру з адсорбованим 4-НФ (зразок 2) відбувається деструк-

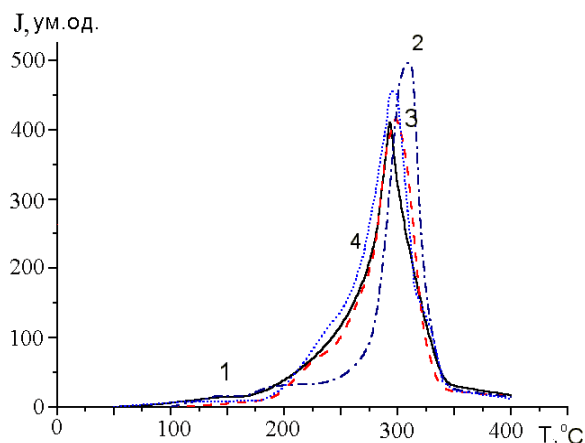


Рис. 2. Температурна залежність загального йонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразків 1—4 (1—4).

ція незв'язаних між собою полімерних молекул та молекул 4-НФ з відповідним виділенням летких продуктів.

Для зразка 4 показник загального йонного струму тримається на рівні 10.0 ум.од. у діапазоні 100—175 °С. Як видно з мас-спектрограми цього зразка, знятого при температурі 110 °С (рис. 3), другим за величиною після піку води ($m/z = 18$) є пік, що належить $m/z = 94$ і може бути віднесений до фенолу, молекулярна маса якого становить 94.12. Цей факт свідчить про те, що метод ПМС дозволяє чітко ідентифікувати речовини, які адсорбуються молекулярно-імпринтованим полімером.

Для зразка 3 помітне виділення летких ком-

понентів спостерігається лише від 200 °С. Починаючи з температури 225 °С, термограми зразків 1, 3 та 4 майже ідентичні та співпадають з термограмою вихідного МП (рис. 1, крива 1). Для цих об'єктів дослідження температурний інтервал деструкції знаходиться в межах 200—350 °С з близькими показниками загального йонного струму виділення летких продуктів при 290 °С (384 ум.од. для вихідного МП, 366 ум.од. — для зразка 1, 376 ум.од. — для зразка 3 та 408 ум.од. — для зразка 4 (табл. 1), практично однаковою кількістю йонних фрагментів, що утворюються при даній температурі та їх складом у мас-спектрах (табл. 2). Що стосується неімпринтованого полімеру з адсорбованим 4-НФ (зразок 2), то, як видно з рис. 2, максимальне виділення летких компонентів для даного об'єкта відбувається в більш вузькому температурному діапазоні (275—350 °С) з високим показником загального йонного струму виділення летких продуктів ($J > 462$ ум.од.) та кількістю йонних фрагментів, що в 1.6 рази перевищує цей показник для МП (табл. 1). У мас-спектрі зразка 2 при 300 °С, крім газоподібних продуктів, які утворюються при розкладанні полімерної матриці, присутні йонні фрагменти, що характерні для мас-спектра 4-НФ (m/z 38, 65, 81, 109), в той же час як у мас-спектрі зразків 1, 3 та 4 при температурі 290 °С такі леткі компоненти не реєструються.

Таким чином, можна стверджувати про відсутність у зразку 2 міцних зв'язків між фрагментами неімпринтованого полімеру та адсорбованими молекулами 4-НФ, на відміну від тих, що ви-

Т а б л и ц я 2

Перелік найбільш інтенсивних йонних фрагментів, що реєструються в мас-спектрах об'єктів дослідження, їх імовірна структура та питома інтенсивність

m/z	Йонні фрагменти	Об'єкт дослідження / $I \cdot 10^4$, ум.од.				
41	C_3H_5	2* / 16.720	4 / 16.120	МП / 15.029	3 / 14.240	1 / 12.148
69	C_4H_7N	МП / 15.846	4 / 15.492	2 / 15.479	3 / 15.244	1 / 14.549
39	C_3H_3	2 / 7.687	4 / 5.905	МП / 4.304	3 / 3.939	1 / 3.370
113	$C_6H_9O_2$	4 / 5.736	2 / 5.110	МП / 4.348	3 / 3.741	1 / 3.404
44	CO_2 ; CH_3CHO	2 / 5.022	4 / 1.397	МП / 1.214	3 / 1.011	1 / 0.777
112	$C_6H_{10}NO$	4 / 3.934	2 / 3.180	МП / 2.715	3 / 2.502	1 / 2.279
15	CH_3	2 / 3.042	4 / 1.635	МП / 1.073	3 / 0.969	1 / 0.929
40	C_3H_4	2 / 2.939	4 / 2.217	МП / 1.660	3 / 1.569	1 / 1.177
18	H_2O	2 / 2.292	4 / 1.468	МП / 1.065	3 / 0.879	1 / 0.873
70	$C_3H_2O_2$	4 / 1.606	2 / 1.568	МП / 1.253	3 / 1.118	1 / 0.897

* У чисельнику цифрами позначено номер зразка.

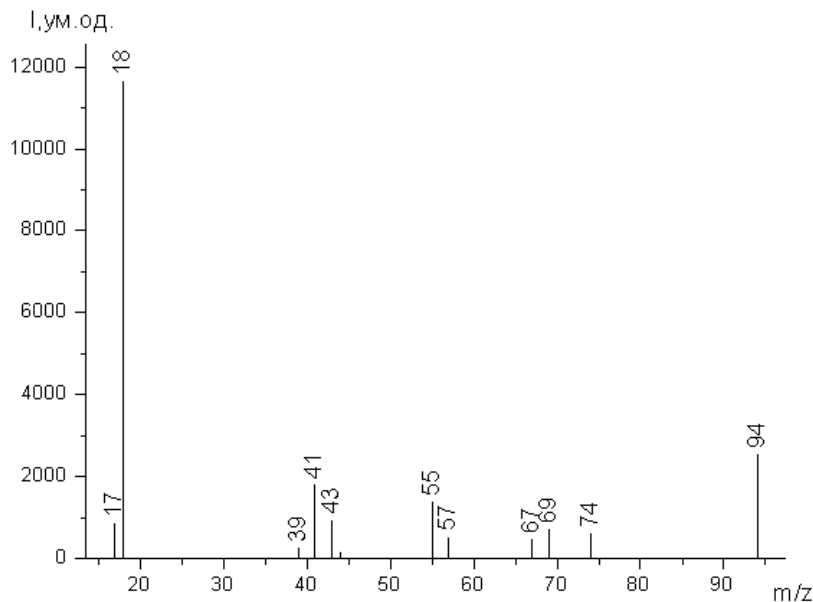


Рис. 3. Мас-спектр зразка 4 при температурі 110 °С.

никають між функціональними групами МІП та адсорбованими молекулами 4-НФ. Цікаво зазначити, що фенол, який адсорбується МІП (зразок 4) і не є шаблоною молекулою на відміну від 4-НФ, легко видаляється з полімерної матриці при підвищенні температури.

Загалом, перші 10 найбільш інтенсивних йонних фрагментів, що утворюються при температурі 290 °С при піролізі як неімпринтованого полімера, так і всіх зразків МІП, однакові (табл. 2), що є показником однакового набору структурних одиниць, з яких побудовані полімерні матриці в досліджуваних об'єктах. Різниця полягає в значеннях питомої інтенсивності індивідуальних йонних фрагментів. Аналіз табл. 2 показує, що за питомою інтенсивністю йонних фрагментів досліджувані об'єкти можна розташувати в ряд: зразок 2 > зразок 4 > МІП > зразок 3 > зразок 1. Тобто найбільшою питомою інтенсивністю йонних фрагментів відрізняється неімпринтований полімер з адсорбованими молекулами 4-НФ. Цей факт можна пояснити легкістю розривання хімічних зв'язків між атомами та групами в самій полімерній матриці, а також фізичних зв'язків між матрицею і молекулами адсорбованого 4-НФ при піролізі даного об'єкта дослідження. В той же час, чим більша кількість адсорбованого 4-НФ у досліджуваних зразках, тим менша питома інтенсивність йонних фрагментів, що відносяться до фрагментів *N*-ВП ($m/z = 69, 112$) та ЕГДМА ($m/z = 41, 39, 113, 44, 40,$

70). Одержані результати можуть бути підтвердженням утворення зв'язків між полімерною матрицею та шаблонними молекулами згідно зі схемою, наведеною в роботі [12].

Таким чином, отримані результати ПМС чітко відображають структурні відмінності між неімпринтованим полімером та МІП з адсорбованими похідними фенолу у порівнянні з фізичною сумішшю МІП та 4-НФ. Проведені дослідження показують доцільність використання методу піролітичної мас-спектрометрії для характеристики та ідентифікації молекулярно-імпринтованих полімерів.

РЕЗЮМЕ. Методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) досліджені молекулярно-імпринтовані полімери (МІП), синтезовані з використанням винилпірролідона, метакрилової кислоти, гідроксиетилметакрилата, етиленглікольдиметакрилата в присутстві 4-нітрофенола (4-НФ) як шаблонної молекули. Отримані результати ПМС чітко відображають структурні відмінності між неімпринтованим полімером та МІП з адсорбованими похідними фенолу в порівнянні з фізичною сумішшю МІП та 4-НФ. Проведені дослідження показують доцільність використання методу піролітичної мас-спектрометрії для характеристики та ідентифікації молекулярно-імпринтованих полімерів.

SUMMARY. Investigation of molecularly-imprinted polymers (MIPs) synthesized on the base of vinylpyrrolidone, methacrylic acid, hydroxyethyl methacrylate and EGDMA with 4-nitrophenol (4-NP) as template, are provided involving pyrolysis mass-spectrometry (PMS). The results obtained shows clearly a structural differences between non-imprinted polymer and MIP with adsorbed phenols compared to the physical mixture of the same MIP with 4-NP. The PMS method could be useful for characterization and identification of some molecularly-imprinted polymers.

1. *Molecularly Imprinted Polymers — man-Made Mimics of Antibodies and their Application in Analytical Chemistry* / Ed. B. Sellegren. -Amsterdam: Elsevier, 2001.
2. *Karlsson J.G. Molecular imprinting: A study of the mechanisms underlying polymer-ligand recognition. Chemistry and Biomedical Sciences.* -Kalmar: University Kalmar, 2004.
3. *Svensson J. Molecular imprinting: fundamental studies and applications. Chemistry and Biomedical Sciences.* -Kalmar: University Kalmar, 2003.

4. *Mayes A.G., Whitcombe M.J.* // *Adv. Drug Delivery Rev.* -2005. -**57**, № 12. -Р. 1742—1778.
5. *Srivak D.A.* // *Ibid.* -2005. -**57**, № 12. -Р. 1779—1794.
6. *Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А.* // *Успехи химии.* -2006. -**75**, № 10. -С. 998—1017.
7. *Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.* // *Успехи биол. химии.* -2006. -**46**. -С. 149—192.
8. *Дмитренко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова А.Ю., Золотов Ю.А.* // *Журн. аналит. химии.* -2004. -**59**, № 9. -С. 902—912.
9. *Бойко В.В., Рябов С.В., Кобилінський С.М., Керча Ю.Ю.* // *Укр. хим. журн.* -2010. -**76**, № 1. -С. 51—59.
10. *Горбач Л.А., Бровко О.О., Гончарова Л.А. та ін.* // *Полімер. журн.* -2010. -**32**, № 1. -С. 79—83.
11. *Sergeyeva T.A., Slinchenko O.A., Gorbach L.A. et al.* // *Analyt. Chim. Acta.* -2010. -**659**. -Р. 274—279.
12. *Кобилінський С.М., Рябов С.В., Лебедев О.Ф.* // *Полімер. журн.* -2010. -**32**, № 1. -С. 75—78.
13. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров / Пер. с англ. -М.: Мир, 1967.
14. *Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С.* Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1980.
15. *Терентьев П.Б.* Масс-спектрометрия в органической химии. -М.: Высш. шк., 1979.
16. *Бойко В.В., Рябов С.В., Кобрина Л.В. и др.* // *Укр. хим. журн.* -2007. -**73**, № 7. -С. 51—60.
17. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
18. *Каталог сокращенных масс-спектров.* -Новосибирск: Наука, 1981.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 08.04.2011

УДК 678.01: 678.664: 678.84

В.В. Шевченко, Н.С. Клименко, А.В. Стрюцкий, Э.А. Лысенков, М.Я. Вортман

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПРЕКУРСОРОВ

С использованием золь-гель метода синтезированы термостабильные сульфосодержащие органо-неорганические протонпроводящие мембраны на основе мономерного и олигомерных алкоксисилильных прекурсоров, содержащих в качестве протонпроводящей фазы олигоэтиленоксид и его функционализированные производные. Исследованы особенности структурообразования в данных мембранах и их проводимость в широком интервале температур в безводных условиях в атмосфере сухого азота. Достигнутый уровень проводимости составляет $2.0 \cdot 10^{-4}$ См/см при 120 °С. Выделение олигоэтиленоксидных фрагментов в отдельную микрофазу приводит к снижению проводимости на 2 порядка.

ВВЕДЕНИЕ. Топливные элементы (ТЭ) с полимерной протонпроводящей мембраной (ППМ) представляют собой альтернативный, экологически безопасный высокоэффективный источник электроэнергии для устройств различного назначения [1—3]. В качестве ППМ в таких ТЭ наибольшее распространение получили перфторированные полимеры типа Nafion, содержащие в боковой цепи полимера сульфокислотные группы в качестве доноров протонов [1—3]. Дальнейший прогресс в создании данных ТЭ связан со смещением диапазона рабочих температур, который составляет 80—90 °С, в область температур 100—200 °С [1—3]. Это позволит существенно повысить функциональные характеристики ППМ и от-

крывает возможности их широкомасштабной коммерциализации [1—3]. Использование ППМ типа Nafion в этих условиях становится проблематичным, поскольку они функционируют лишь при наличии воды в протонпроводящих каналах, содержащих сульфокислотные группы.

Очевидно, что при указанном интервале температур требуются существенные коррективы в обеспечении диссоциации сульфокислотных групп и транспорта протонов. С одной стороны, в качестве протонпроводящей среды может выступать вносимая неорганическими частицами связанная вода, испаряющаяся при атмосферном давлении выше 170 °С [4]. Такой путь формирования органо-неорганических наноструктурированных ППМ

© В.В. Шевченко, Н.С. Клименко, А.В. Стрюцкий, Э.А. Лысенков, М.Я. Вортман, 2011