



УДК 539.216:667.283.8

© 2008

О. Н. Безкровная, Н. О. Мчедлов-Петросян, Н. А. Водолазкая,
П. М. Литвин

рН сенсорные материалы на основе полимерных наноразмерных структур

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. В. Толмачевым)

The possibility of the fabrication of Langmuir–Blodgett polyamic acid-based dye-containing pH-indicative films is demonstrated. The lipoidal dyes, n-decyl fluorescein and n-decyleosin immobilized in a polymeric multilayer nanosized structure, exhibit changes in absorption and emission within a pH range from 1 to 10, which can be used in sensor devices.

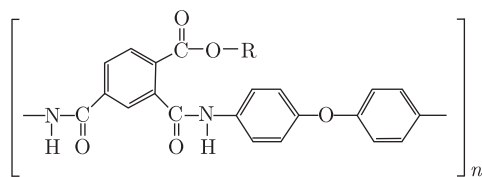
Создание новых функциональных наноразмерных материалов в последнее время приобретает все большее значение для миниатюризации сенсорных устройств, в том числе основанных на использовании волоконной оптики [1]. Такие устройства эффективно применяются, в частности, для мониторинга наиболее важных химических компонентов как при контроле объектов окружающей среды, так и в биохимических исследованиях.

Показатель кислотности рН является одним из основных параметров водных сред: от биологических жидкостей [1, 2] до морской воды [3]. Как известно, оптические рН сенсоры имеют целый ряд преимуществ перед традиционным потенциометрическим методом, связанным с применением стеклянных электродов [2, 4, 5]. Первые сообщения о создании таких сенсоров относятся к началу 1980-х годов [4].

К числу наиболее часто используемых индикаторов, обеспечивающих отклик на изменение значений рН, относятся гидроксиксантоновые красители, которые обладают высокими коэффициентами молярного поглощения и квантовым выходом флуоресценции. Так, уже первые сенсорные устройства были основаны на применении флуоресцеинового флуорофора [4, 5]. Продолжаются попытки модифицирования красителей путем введения в их молекулы различных заместителей [2, 3]. Разнообразными являются также способы ковалентной и нековалентной фиксации люминофоров данного типа в матрицах [2–5].

В настоящем сообщении мы показываем возможность использования флуоресцеиновых люминофоров в пленках Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) на основе полимера, в качестве кото-

рого была выбрана полиаминокислота (ПАК), поли(4,4'-дифенилоксид)-2-карбоксиизофталамида (R = H):

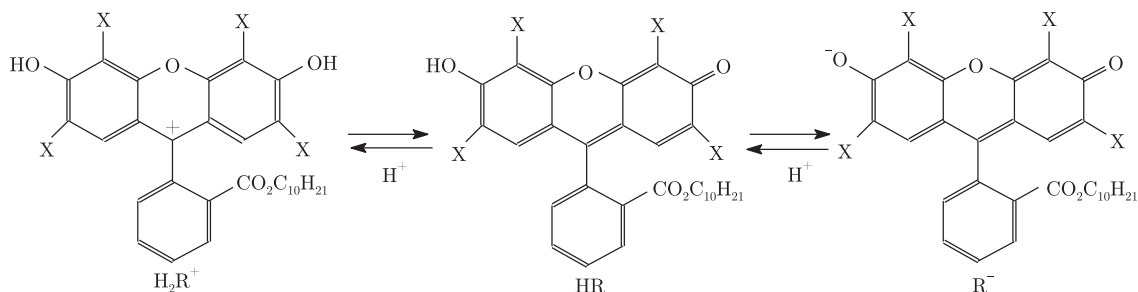


Ранее было показано, что для удерживания на водной поверхности полимерных монослоев ПАК с последующим созданием ПЛБ удобно использовать субфазы, содержащие ионы Pb^{2+} [6, 7]. В данной работе в качестве окрашенных и флуоресцирующих компонентов применяли липоидные гидроксиксантоновые красители: *n*-дециловые эфиры флуоресцеина и его 2,4,5,7-тетрабромпроизводного (децилфлуоресцеин и децилэозин) [8]. Олигомерную ПАК с молярной массой звена $374 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ синтезировали в Черниговском педагогическом университете; идентификацию проводили на кафедре химии высокомолекулярных соединений Киевского национального университета. Техника получения монослоев на границе раздела вода/воздух и пленок ЛБ на их основе описана ранее в статьях [6, 7]. Монослои осаждали на подложки (стеклянные или кварцевые пластины) методом Шеффера. Помимо полимера, ПЛБ содержали также *n*-октадецилпиридиний бромид (ОДПБ) и липоидные красители в различных пропорциях. Субфазой служила бидистиллированная вода, содержащая нитрат свинца $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Подложки с осажденными на них мультислоями, содержащими от 40 до 80 монослоев, выдерживали в течение 1 мин в водных растворах с известным значением pH и высушивали перед спектральными измерениями в течение нескольких минут на воздухе. Значения pH водных растворов создавали буферными смесями или хлороводородом и контролировали стеклянным электродом в цепи с переносом. Спектры поглощения пленок, содержащих красители, измеряли на спектрофотометре Specord M 40, спектры флуоресценции — на спектрофотометре Hitachi F-4010; в качестве образцов сравнения использовали пленки, которые не содержали красителей.

Для регистрации флуоресценции, с целью снижения агрегации красителя и, соответственно, концентрационного тушения, мультислойную структуру получали чередованием слоев АВВВАВВВ (А — слой смеси ПАК + ОДПБ, который содержит краситель, полученный на Pb^{2+} -содержащей субфазе; В — слой ОДПБ, который приготовлен на чистой субфазе и не содержит краситель). Число слоев, содержащих краситель, обозначаем через *n*, общее число слоев — через *N*.

Рассматриваемые красители в растворах в зависимости от значения pH существуют в виде трех форм: катионной (H_2R^+), молекулярной (HR) и анионной (R^-) [8]:



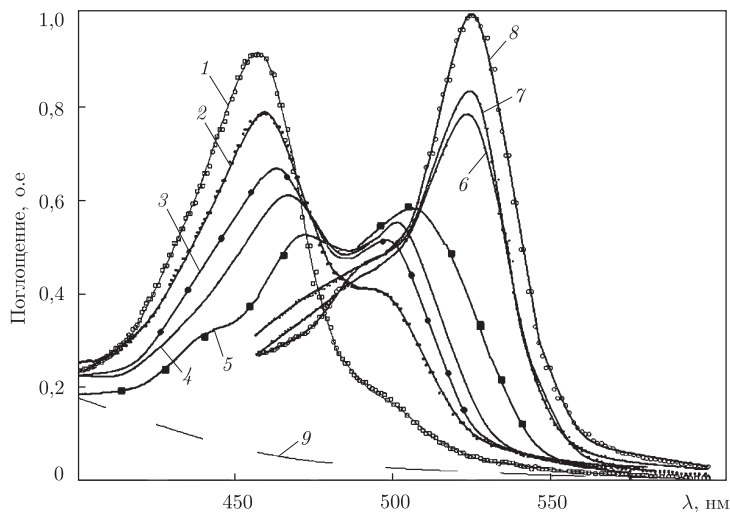


Рис. 1. Спектры поглощения пленки ПАК + ОДПБ состава 2 : 1, 14% (моль) децилфлуоресцеина ($n = N = 60$), после обработки в течение 1 мин в водных растворах при рН, равных 1,0 (1), 1,26 (2), 1,7 (3), 2,5 (4), 6,4 (5), 9,3 (6), 10,25 (7) и 11,3 (8). Поглощение пленки, которая не содержит краситель (9). Пленка получена на Pb^{2+} -содержащей субфазе при рН 5,8

Для децилфлуоресцеина ($X = H$), находящегося в мультислоях, наблюдаются обе ступени протолитических превращений ($H_2R^+ \rightleftharpoons HR + H^+$; $HR \rightleftharpoons R^- + H^+$): при обработке подложки кислыми растворами краситель переходит в форму H_2R^+ , что однозначно подтверждает наличие интенсивной полосы поглощения 456 нм (рис. 1). При погружении ПЛБ в водные растворы с высокими значениями рН краситель превращается в анион R^- (525 нм). При обработке раствором с рН от 2,5 до 6,4 возникают спектры, которые указывают на преобладание молекулярной формы HR [8]. В случае децилэозина ($X = Br$), ввиду усиления кислотных свойств гидроксигрупп, катионная форма H_2R^+ при значениях рН > 0 не проявляется (рис. 2).

С практической точки зрения важен отклик оптической плотности и интенсивности флуоресценции ПЛБ на изменение рН водной фазы, в которую погружаются пленки (рис. 3). Время погружения в водные буферные растворы 1 мин при 20 °С. Оптическую плотность и флуоресценцию измеряли при 552 нм. Длину волны возбуждения флуоресценции 500 нм. Измерения флуоресценции проводили с пленкой при $n = 60$, $N = 240$; спектры поглощения при $n = N = 60$. В случае децилфлуоресцеина интервал перехода включает в себя физиологическую область рН. Отметим необычную для кислотно-основных индикаторов протяженность интервала перехода. Подобные явления, известные в литературе как “неклассические”, типичны для сложных сенсорных устройств [9, 10] и могут быть связаны как со множественностью мест локализации индикатора в ленгмюровской пленке, так и с присутствием островковых участков чистого красителя.

Структуру пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения приводили на приборе Nanoscop IIIa, серия Dimension 3000 (Digital Instruments, США), в режиме периодического контакта. Для измерений использовали кремниевые зонды фирмы Вессо, модель RTESP14, длина кантилевера $L = 115\text{--}135$ мкм, $W = 30\text{--}40$ мкм, $\nu = 310$ кГц. Упругая константа $20\text{--}80$ Н·м⁻¹. Размер поля сканирования 1 мкм². Результаты измерения среднеквадратической, $img. r. MS, Rq$, и среднеарифметической, $img., Rc$ шероховатости иллюстрируют поверхности, приводимые ниже (рис. 4 и табл. 1).

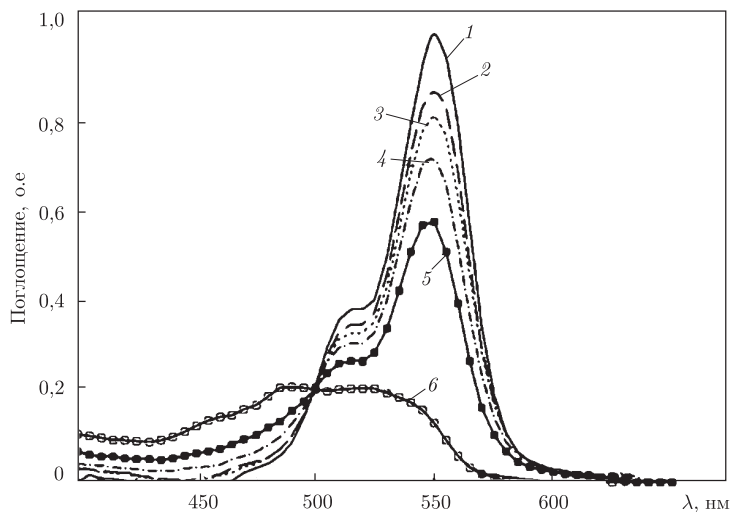


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения 40-слойной пленки ПАК + ОДПБ состава 1 : 1, 10% (моль) децилэозина ($n = N = 40$), выполненной на Pb^{2+} -содержащей субфазе. Измерения проводили после обработки подложки с нанесенной мультислойной пленкой в водных и буферных растворах при рН, равных 5,52 (1), 3,90 (2), 2,38 (3), 1,5 (4), 1,0 (5), 0,5 М НСl (6)

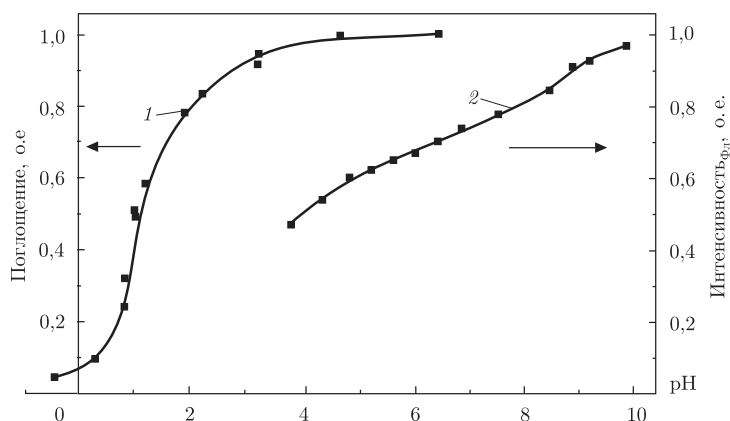


Рис. 3. Зависимости поглощения света децилэозином (1) и интенсивности флуоресценции децилфлуоресцеина (2) от рН в пленках Ленгмюра–Блоджетт (ПАК + ОДПБ состава 2 : 1). Мольная доля красителей в пленках равна 20 и 14% соответственно

Действительно, образец пленки ПАК + ОДПБ (1 : 1), который не содержит краситель, достаточно однороден; толщина пленки одинаковая и в поле сканирования также одинаковая по вязкоупругим свойствам. Размер зерен 10–20 нм². В образце такой же пленки,

Таблица 1. Результаты измерений методом АСМ полимерных пленок Ленгмюра–Блоджетт, которые содержат *n*-дециловый эфир флуоресцеина, выполненных на Pb^{2+} -содержащей субфазе ($n = N = 10$)

| Система | Шероховатость поверхности ПЛБ, нм | |
|---|-----------------------------------|------|
| | Rq | Rc |
| ПАК + ОДПБ (1 : 1) | 1,82 | 1,41 |
| ПАК + ОДПБ (1 : 1) + 5% (моль) децилфлуоресцеина | 2,04 | 1,62 |
| ПАК + ОДПБ (1 : 1) + 14% (моль) децилфлуоресцеина | 2,60 | 1,82 |

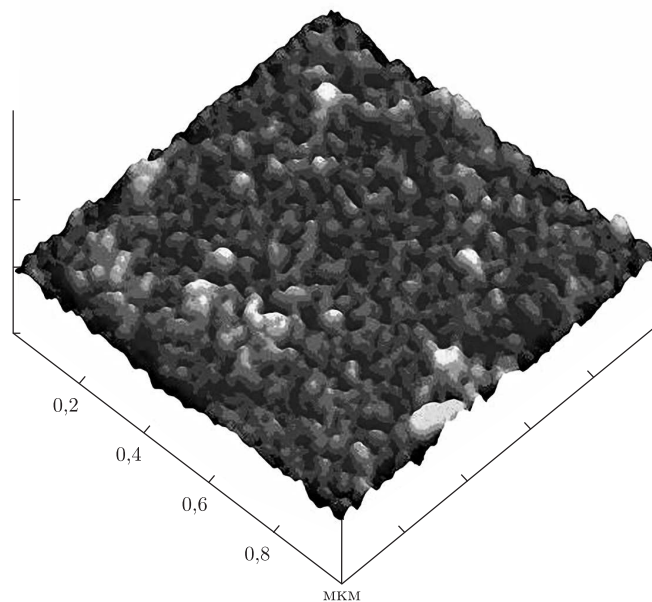


Рис. 4. Изображение нанорельефа фрагмента поверхности смешанной пленки ПАК + ОДПБ (1 : 1) + 5% (моль) децилфлуоресцеина ($n = N = 10$), полученное в атомно-силовом микроскопе. Поле сканирования 1 мкм^2 , длина вертикальной оси 80 нм

который содержит 5% (моль) децилфлуоресцеина (по сравнению с предыдущей пленкой), “поры” стали больше, увеличились углубления. При увеличении мольного содержания красителя до 14% образец пленки однородный, но отмечается больший разброс по размерам зерен (есть большие зерна — порядка 150 нм), возможны островки красителя.

Зависимости поглощения и интенсивности флуоресценции от pH (см. рис. 3) хорошо воспроизводятся. Пленки остаются неизменными при хранении в темноте при комнатной температуре в течение двух лет и могут быть многократно использованы. Полученные нами ультратонкие наноразмерные мультислои, окрашенные, флуоресцирующие и чувствительные к изменению значений pH, могут быть рекомендованы для применения в оптических сенсорах.

1. Wolfbeis O. S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors // *Anal. Chem.* – 2006. – **78**, No 12. – P. 3859–3874.
2. Weidgans B., Krause C., Klimant I., Wolfbeis O. Fluorescent pH sensors with negligible sensitivity to ionic strength // *Analyst.* – 2004. – **129**, No 7. – P. 645–650.
3. Schröder C. R., Weidgans B. M., Klimant I. pH fluorosensors for use in marine systems // *Ibid.* – 2005. – **130**, No 6. – P. 907–916.
4. Saari L. A., Seiz W. R. pH Sensor based on immobilized fluoresceinamine // *Anal. Chem.* – 1982. – **54**, No 4. – P. 821–823.
5. Fuh M.-R. S., Burgess L. W., Hirschfeld T. et al. Single fibre optic fluorescence pH probe // *Analyst.* – 1987. – **112**, No 8. – P. 1159–1163.
6. Безкровная О. Н., Мchedlov-Петросян Н. О., Саввин Ю. Н. Поведение монослоев полиамидокислоты на субфазе, содержащей ионы свинца при различных значениях pH // *Журн. физ. химии.* – 2003. – **77**, № 12. – С. 2206–2211.
7. Bezkravnaya O. N., Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A. et al. The influence of lead (II) ions introduced into the subphase on the stability of monolayers of polyamic acid // *J. Brazil. Chem. Soc.* – 2006. – **17**, No 4. – P. 655–666.

8. Мчедлов-Петросян Н. О., Исаенко Ю. В., Саламанова Н. В. и др. Ионные равновесия хромофорных реагентов в микроэмульсиях // Журн. аналит. химии. – 2003. – 58, № 11. – С. 1140–1154.
9. Malis C., Butler T., MacCraith B. Influence of the surface polarity of the dye-doped sol-gel glass films on optical ammonia sensor response // Thin Solid Films. – 2000. – 368. – P. 105–110.
10. Vacci M., Baldini F., Scheggi A. Spectrophotometric investigations on immobilized acid-base indicators // Anal. chim. acta. – 1988. – 207. – P. 343–348.

Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков
Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина
Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 28.12.2007

УДК 678.664:678.744.32:54.128

© 2008

В. Г. Серов, А. И. Перехрест, В. И. Литвяков, Л. П. Робота,
Ю. В. Савельев

Новые органо-неорганические системы на основе краун-эфирсодержащих прекурсоров, полученные золь-гель методом

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. Т. Картелем)

Novel hybrid organic-inorganic systems (HOIS) have been prepared by the sol-gel method from precursors containing silica and crown ethers fragments. Investigations of HOIS by IR-spectroscopy and thermogravimetric analysis have shown that the structure and properties of HOIS are determined by the nature of physical interactions of interstitial fragments. WAXS investigations of HOIS have been carried out. The correlation between the HOIS composition and their resistance to thermooxidative degradation opens a wide prospect for the creation of thermostable materials.

Процесс получения полиуретанов позволяет вводить в состав макромолекул различные активные группы с целью создания функциональных материалов с регулируемой структурой [1]. Однако недостатком полиуретановых материалов является их относительно невысокие термические и химические устойчивости [2]. Известны гибридные органо-неорганические системы (ГОНС) [3, 4], а также органо-неорганические полиуретаны и полиуретаномочевины, характеризующиеся повышенной термостабильностью в сравнении с полиуретановыми и полиуретаномочевинными матрицами [5, 6]. Реакция мочевинообразования позволяет проводить краун-эфирную функционализацию органо-неорганических гибридов, что открывает возможность их использования не только в качестве комплексообразующих гибридных мембран [7] и комплексообразователей многоцелевого назначения, но и предопределяет возможность их самоорганизации посредством создания сэндвичевых структур [8]. Авторами настоящего сообщения исследованы способы создания новых функционализированных ГОНС в виде сетчатых гибридов, в которых межузловыми фрагментами являются краун-эфирсодержащие фрагменты. В качестве объектов изучения