

0-789560

На правах рукописи



ГЕРАСИМОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ДЕНДРИМЕРАМИ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2011

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Горбачук Валерий Вилсович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Захарова Люция Ярулловна

доктор химических наук, профессор
Амиров Рустэм Рафаэльевич

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

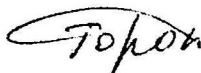
Защита диссертации состоится 5 октября 2011 года в 14:30 на заседании диссертационного совета Д 022.005.02 при Учреждении Российской академии наук Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН по адресу: 420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ученому секретарю совета.

Автореферат разослан 1 сентября 2011 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



А.В. Торопчина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Диссертационная работа посвящена изучению актуальной проблемы современной физической химии: поиску оптимальных рецепторов для создания интеллектуальных систем распознавания вкуса и запаха, материалов для связывания и хранения паров и газов, которые можно использовать при решении задач экологии и энергетики.

Перспективными объектами для этих задач являются супрамолекулярные рецепторы (хозяева), способные к образованию относительно стабильных продуктов межмолекулярных взаимодействий при связывании субстратов (гостей).

Материалы, используемые в настоящее время в качестве рабочих покрытий в массочувствительных сенсорах, обладают рядом недостатков. Так, клатратообразующие соединения, в частности, каликсарены, несмотря на высокую селективность, не обладают приемлемой обратимостью связывания субстратов. Полимерные материалы, ниже точки стеклообразного перехода, напротив, обладают достаточной обратимостью, но низкой селективностью связывания аналитов. Использование для этой цели стеклообразных полимеров является затруднительным в связи с длительными релаксационными процессами, сопровождающими процесс регенерации их рабочих характеристик.

Более привлекательными рецепторами в этом отношении могут быть дендримеры. Наличие сверхразветвленной структуры с внутренними полостями должно обеспечивать повышенную селективность, хорошее сродство и высокую чувствительность рецептора к субстрату. Молекулярная структура дендримеров обеспечивает возможность воспроизводимого приготовления наноразмерных слоев для сенсоров, а также возможность их регенерации после связывания гостя. Кроме того, дендримеры являются менее кристаллическими по сравнению с обычными клатратообразующими рецепторами, что позволяет ожидать менее выраженной необратимости связывания гостей. С этой точки зрения оптимальными свойствами обладают фосфорсодержащие дендримеры, способные связывать разнообразные органические вещества и газы благодаря наличию относительно жесткой молекулярной структуры, внутримолекулярных полостей и каналов.

Цель работы. Целью диссертационной работы было выяснение особенностей фосфорорганических дендримеров как рецепторов по сравнению с другими материалами. В задачу работы входили поиск особенностей соотношений «структура-свойство» для связывания паров органических соединений твердыми фосфорорганическими дендримерами, зависимости этих соотношений от номера поколения дендримеров, выяснение наличия у этих дендримеров неэквивалентных мест связывания для разных органических гостей и воды, изучение обратимости этого связывания, а также способности органического гостя пластифицировать дендример.

Научная новизна и выносимые на защиту положения. В диссертационной работе впервые проведено комплексное исследование рецепторных свойств фосфорорганических дендримеров с разным размером молекулы по отношению к летучим органическим соединениям и воде, позволяющее сопоставить рецепторные свойства этих макромолекул со свойствами других рецепторов. На основе обнаруженных линейных соотношений типа «структура-свойство» с разными параметрами для различных гомологических рядов гостей установлено наличие неэквивалентных сорбционных центров в структуре фосфорорганических дендримеров. Этот вывод подтверждается наблюдаемой независимой адсорбцией воды и алкана фосфорорганическим дендримером.

Показана возможность замещения гостей, относительно прочно связанных фосфорорганическим дендримером, на другой гость, – метанол, связывание которого полностью обратимо. Это замещение позволяет регенерировать сенсорное покрытие, а в сочетании с наблюдаемым отсутствием пластификации изученных дендримеров при связывании гостей, получить сенсоры с воспроизводимыми рабочими характеристиками.

Обнаружено, что с ростом номера поколения имеет место немонокотонное изменение рецепторных свойств дендримеров. Причем эта зависимость различна для различных групп гостей и определяется как природой, так и размером молекул гостя. Установлено, что это соотношение «структура-свойство» коррелирует с наблюдаемой зависимостью температуры стеклообразного перехода дендримеров от их номера поколения.

Показано, что различие в селективности изученных дендримеров является достаточным для создания массива сенсоров, позволяющего эффективно распознавать индивидуальные пары различных органических соединений, причем трехсенсорная система является наиболее эффективной.

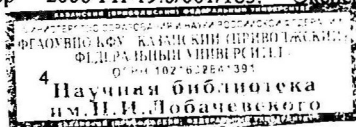
Установлено, что, по сравнению с изученным цеолитом, фосфорорганический дендример оказывается более селективным к групповому составу молекул гостей. В свою очередь, цеолит проявляет большую селективность к размерам и форме гостя.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные результаты и разработанные методики могут найти применение при создании селективных сенсоров запаха типа «электронного носа» и новых перспективных материалов для связывания, разделения и хранения паров и газов, а также позволяют выявить структурные критерии, необходимые для молекулярного дизайна дендримерных структур с заданными свойствами.

Объем и структура работы. Работа изложена на 156 страницах, содержит 7 таблиц, 92 рисунка и 214 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

В первой главе собраны и систематизированы современные литературные данные о процессах связывания органических соединений с участием дендримеров и цеолитов. Во второй главе описаны объекты исследования и экспериментальные методики, применявшиеся в диссертационной работе. Третья глава посвящена анализу полученных экспериментальных данных. В ней обсуждается влияние структурных характеристик молекул гостя и хозяина на параметры молекулярного распознавания летучих органических соединений дендримерами. Здесь же обсуждаются данные о составе продуктов насыщения фосфорорганических дендримеров различными гостями, морфологии тонких пленок, обратимости связывания макромолекулами, теплофизических характеристиках порошков дендримеров и продуктов их насыщения и влиянии гидратации на сорбционные характеристики рецептора. Приводятся данные о сорбционных свойствах модельного сорбента – цеолита, а также о влиянии модификации с помощью ПАВ и гидратации на них. Сопоставляются сорбционные свойства органического макромолекулярного хозяина и его неорганического аналога.

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках тематического плана научно-исследовательских работ КФУ по заданию Федерального агентства по образованию, Пер. № 1.11.06 «Физико-химические аспекты процессов катализа, сорбции, комплексобразования и межмолекулярного взаимодействия. Фундаментальное исследование» и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, государственный контракт № П2345, при поддержке грантов РФФИ № 05-03-33012, 08-03-01170, 11-03-01215 и совместного гранта Министерства образования и науки РФ и Американского фонда гражданских исследований и развития «Фундаментальные исследования и высшее образование» (REC-007), гранта РТ для государственной поддержки молодых ученых, №03-4/2004(Г), государственного контракта № 02.442.11.7284, шифр 2006-РП-19.0/001/183. Экспериментальные



исследования выполнены на оборудовании ЦКП физико-химических исследований веществ и материалов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на итоговой научно-образовательной конференции студентов Казанского государственного университета (Казань, 2005 г.), VI, VII, IX и X научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2006, 2007, 2009, 2011 гг.), на итоговых научных конференциях КГУ (Казань, 2005, 2008 гг.), на X Международном семинаре по соединениям включения (Казань, 2005 г.), на IV и V Международных конференциях «Design and Synthesis of Supramolecular Architectures» (Казань, 2006, 2009 гг.), на Всероссийской конференции инновационных проектов аспирантов и студентов «Индустрия наносистем и материалы» (Зеленоград, 2006 г.), на Международном симпозиуме по обонанию и «электронному носу» ISOEN (С.-Петербург, 2007 г.), на XVI Международной конференции по химической термодинамике в России (Суздаль, 2007 г.), на I Азиатском симпозиуме по новым материалам ASAM (Владивосток, 2007 г.), на IV Международной летней школе «Supramolecular systems in chemistry and biology» (Туапсе, 2008 г.), на I Российско-японской конференции молодых ученых по наноматериалам и нанотехнологии (Москва, 2008 г.), на XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2009 г.), на 9-й школе молодых ученых «Физические проблемы нанoeлектроники, нанотехнологий и микросистем» (Ульяновск, 2009 г.), на V Международном симпозиуме «Supramolecular systems in chemistry and biology» (Киев, 2009 г.), на Всероссийской школе-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Москва, 2009 г.), на XVII Международной конференции по химической термодинамике в России (Казань, 2009 г.), на Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Казань, 2009 г.), на Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2010» (Москва, 2010 г.), на Всероссийской молодежной научно-технической Интернет-конференции «Новые материалы, наносистемы и нанотехнологии» (Ульяновск, 2010 г.), на XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Марий Эл, 2010 г.), на III Международной летней школе «Supramolecular systems in chemistry and biology» (Львов, 2010 г.), на II Международной молодежной школе-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2010 г.).

Личный вклад автора. Автором диссертации было выполнено 80% экспериментальной работы. Доля участия автора при написании статей – 30% от объема публикаций, при написании тезисов на конференции – 70%.

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 4 статьях, опубликованных в зарубежном и центральных российских изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также в тезисах 28 докладов на конференциях различного уровня. Публикации по теме диссертации написаны в соавторстве с д.х.н., проф. Горбачуком В.В., осуществлявшим руководство исследованием и принимавшим участие в обсуждении результатов и написании статей и тезисов, доц. Зиганшиным М.А., проф. Бреус И.П. и проф. Коваленко В.И., принимавшими участие в обсуждении результатов и написании статей. Проф. Каминате А.-М. и проф. Мажорал Ж.-П. предоставили образцы дендримеров. К.х.н. Вандюков А.Е. выполнил ИК-микроспектроскопический анализ тонких пленок дендримеров. К.х.н. Захарычев Д.В. и к.х.н. Хаяров А.И. участвовали в изготовлении сенсорного устройства типа кварцевых микровесов. К.х.н. Зиганшина С.А. провела изучение морфологии тонких пленок фосфорорганических дендримеров с помощью атомно-силовой микроскопии. Автор выражает им искреннюю благодарность за внимание к работе и поддержку проводимых исследований. Под руководством автора выполнены курсовая и дипломная работы Галлялтинова Ш.Ф.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты исследования.

В диссертационной работе были изучены рецепторные свойства фосфорорганических дендримеров первого (G_1), второго (G_2), третьего (G_3), четвертого (G_4) и девятого (G_9) поколений с ядром $>P(S)-$, повторяющимися фрагментами $n-(O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-)$ и концевыми группами $n-(O-C_6H_4-CHO)$. Молекулярная формула дендримера первого поколения представлена на Рис. 1. Дендримеры были синтезированы и предоставлены французскими коллегами А.-М. Каминаде и Ж.-П. Мажорал (Университет Тулузы). Особая структура этих рецепторов, обеспечивающая достаточную жесткость их молекул, гидрофобные внутримолекулярные полости и гидрофильную внешнюю оболочку, позволяет им селективно связывать молекулы гостей.

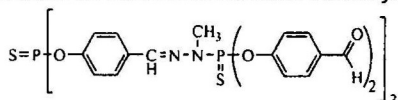


Рис. 1. Молекулярная формула дендримера G_1 .

В качестве объекта сравнения было взято цеолитовое молекулярное сито (ЦМС) с диаметром пор $5\text{ \AA}$. Молекулярное сито приобретено в фирме Supelco (кат. №20300).

В качестве вещества гостя были взяты жидкие органические соединения различной структуры и группового состава с температурой кипения в интервале от 40 до 200°C и вода. Были изучены системы «парообразный гость – твердый хозяин» в отсутствие жидкой фазы, как наиболее простые для определения сорбционных параметров и установления соотношений «структура-свойство».

2. Рецепторные свойства тонких пленок фосфорорганических дендримеров по отношению к парообразным органическим соединениям и воде.

Результаты QCM анализа рецепторных свойств тонких пленок дендримеров

Рецепторные свойства тонких пленок фосфорорганических дендримеров по отношению к парообразным органическим соединениям и воде изучались с помощью пьезоэлектрических сенсоров на основе кварцевых микровесов (QCM).

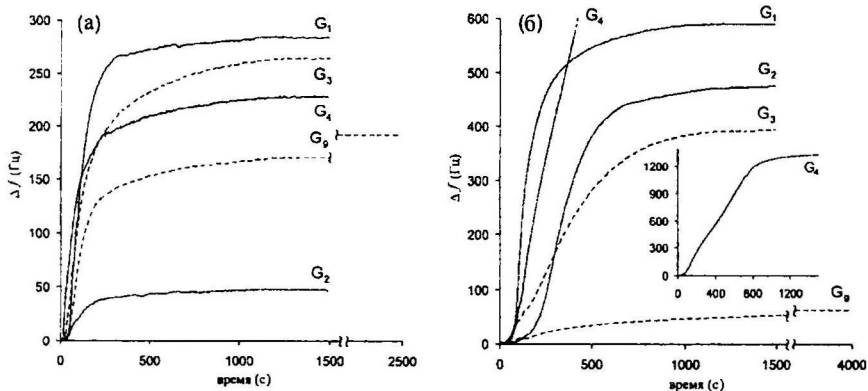


Рис. 2. Отклики сенсоров на основе дендримеров G_1 - G_4 и G_9 на пары метанола (а) и бензола (б) $P/P_0 = 0,8$ при 298 K . Сенсорные отклики Δf приведены к одинаковой массе покрытия, соответствующей изменению частоты резонатора $\Delta f = 1500\text{ Гц}$.

Типичный вид сенсорных откликов на введение бензола и метанола в измерительную ячейку сенсоров представлен на Рис. 2.

Время выхода сенсорного отклика на уровень, соответствующий полному насыщению, варьируется от 18 мин, при связывании паров метанола дендримером G₁, до 120 мин, при связывании паров этилбензола дендримером G₉. Время 90% насыщения имеет более низкие значения и в большинстве случаев находится в интервале 5-15 минут, что говорит о высокой скорости насыщения тонкого слоя дендримеров парами гостей.

Табл. 1. Данные сенсорного эксперимента для дендримеров G₁-G₄ и G₉, приведенные к одинаковой массе сенсорного покрытия, соответствующей изменению частоты резонатора $\Delta f = 1500$ Гц, 298 К.

№	Гость	γ^{∞}	$\frac{MR_D}{\text{см}^3/\text{моль}}$	$\Delta f, \text{Гц}; (G_1)$	$\Delta f, \text{Гц}; (G_2)$	$\Delta f, \text{Гц}; (G_3)$	$\Delta f, \text{Гц}; (G_4)$	$\Delta f, \text{Гц}; (G_9)$
1	H ₂ O	344 ^a	3,7	23	26	30	35	28
2	MeOH	21,8 ^b	8,2	280	48	261	225	191
3	MeCN	4,33 ^b	11,1	262	177	530	810	-
4	EtOH	17,4 ^b	13,0	205	46	168	142	118
5	EtCN	2,92 ^b	16,0	292	256	424	898	-
6	ацетон	1,82 ^a	16,2	486	449	491	507	-
7	CH ₂ Cl ₂	0,98 ^c	16,4	624	843	819	1711	-
8	n-PrOH	15,9 ^b	17,5	75	27	72	53	-
9	изо-PrOH	12,9 ^a	17,6	67	29	74	40	-
10	n-PrCN	1,87 ^a	20,4	418	402	490	961	-
11	1-C ₃ H ₇ Cl	0,99	20,8	338	241	299	464	-
12	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	1,21	20,9	782	824	849	1526	-
13	CHCl ₃	0,80 ^a	21,3	873	1098	1229	714	-
14	1,4-диоксан	1,15 ^a	21,7	642	966	693	1784	-
15	n-BuOH	11,6	22,1	62	30	42	34	-
16	пиридин	1,28 ^a	24,2	659	784	805	1549	-
17	n-BuCN	1,73	25,2	364	355	543	1104	-
18	C ₂ HCl ₃	0,99	25,3	539	533	530	1106	-
19	n-пентан	1,25	25,3	39	14	72	20	-
20	бензол	0,97 ^b	26,3	588	462	375	1364	62
21	CCl ₄	1,15 ^a	26,4	488	35	156	53	16
22	циклогексан	1,36 ^b	27,7	41	17	68	14	-
23	n-гексан	1,50 ^b	29,9	35	15	53	16	-
24	C ₂ Cl ₄	1,61	30,3	341	172	483	236	15
25	толуол	1,00	31,0	489	397	285	1288	46
26	n-гептан	1,68 ^b	34,5	30	13	50	13	-
27	этилбензол	1,01	35,7	468	436	241	1069	43
28	n-октан	1,69 ^b	39,2	31	14	60	13	-
29	изооктан	1,74	39,2	32	14	61	13	-
30	n-нонан	1,90 ^b	43,8	29	14	48	12	-

Примечания: ^aданные из работы [J.H. McMinn et al. / *Biopolymers*, 1993, V.33, P.1213], ^bданные из работы [V.V. Gorbatchuk et al. / *J. Inclusion Phenomena Macrocyclic Chem.*, 1999, V.35, P.389], ^cданные из работы [V.V. Gorbatchuk et al. / *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 2000, V.11, P.2287], ^dданные из работы [V.V. Gorbatchuk et al. / *J. Phys. Chem. B*, 2002, V.106, P.5845], ^eданные из работы [V.V. Gorbatchuk et al. / *Biochim. Biophys. Acta*, 2001, V.1545, P.326].

Изменение массы покрытия в пределах 20% не приводит к изменениям отношения $\Delta f_{\text{гость}}/\Delta f_{\text{дендримера}}$ более чем на 4%. Сенсорные покрытия на основе всех изученных дендримеров показывали хорошую воспроизводимость результатов даже после ежедневного двухнедельного использования.

При анализе полученных сенсорных откликов (Табл. 1) можно выделить несколько основных закономерностей. Изученные дендримеры проявляют селективность по отношению к групповому составу, размеру и форме гостей. Значения сенсорных откликов Δf находятся в интервале от 12 Гц для *n*-нона на дендримере G_4 до 1784 Гц для 1,4-диоксана на этом же дендримере. Большие значения Δf наблюдаются для ароматических и полярных апротонных гостей, в которых отсутствует длинный алкильный фрагмент: нитрилы, ацетон, 1,4-диоксан, арены. В то же время для воды и алканов наблюдаются небольшие значения сенсорных откликов. Увеличение длины алифатического заместителя в изученных гомологических рядах спиртов и алкилбензолов приводит к уменьшению величины Δf для дендримеров G_1 , G_3 , G_4 и G_9 . Обратная зависимость имеет место для гомологов нитрилов (C_2 – C_4) при их связывании дендримерами G_1 , G_2 и G_4 . В других случаях влияние размера алкильной группы менее выражено.

Сенсорные отклики на пары воды для изученных дендримеров имеют небольшие и близкие друг к другу значения. Это свидетельствует о том, что сорбция этого гостя происходит в значительной степени по поверхности пленки, площадь которой может иметь близкие значения для всех изученных дендримеров. Подобное можно сказать и про сорбцию алканов, циклогексана, четыреххлористого углерода и *n*-бутанола на дендримерах второго и четвертого поколений.

Для «хороших» гостей, таких как нитрилы, арены, дихлорметан, 1-хлорпропан, 1,2-дихлорэтан, 1,4-диоксан и пиридин, величина сорбции дендримером G_4 в 1,3–4,6 раза выше, чем дендримерами G_1 , G_2 и G_3 , достигая в отдельных случаях более 100% от массы хозяина (Табл. 1). Это может быть связано с набуханием пленки дендримера G_4 в парах гостей, которое приводит к увеличению сорбционной емкости. Необходимо отметить, что изменение в рецепторных свойствах дендримера G_4 в результате такого связывания является обратимым, о чем свидетельствует хорошая воспроизводимость сенсорных откликов.

Сорбция изученных алканов, а также четыреххлористого углерода и тетрахлорэтилена на дендримерах второго и четвертого поколений в среднем в 2 раза меньше (Табл. 1), чем на дендримерах первого и третьего поколений и имеет небольшие значения. Это можно объяснить большей плотностью дендримеров G_2 и G_4 . Подобное влияние номера поколения характерно и для сорбции спиртов, но меньший размер последних по сравнению с алканами, возможно, позволяет им легче проникать в фазу дендримера, что приводит к росту сорбции.

Таким образом, можно сказать, что с ростом номера поколения имеет место немонотонное изменение рецепторных свойств дендримеров. Причем эта зависимость различна для различных групп гостей и определяется как природой, так и размером молекул гостя.

Влияние гидратации на рецепторные свойства тонких пленок дендримеров

Влияние гидратации на рецепторные свойства дендримеров было изучено на примере дендримера G_3 и *n*-гептана. Для этого сенсорное покрытие на основе дендримера третьего поколения последовательно насыщали водой и *n*-гептаном без промежуточной регенерации тонкой пленки.

Дозирование воды приводит к изменению частоты сенсора $\Delta f_{H_2O} = 30$ Гц. Сенсорный отклик гидратированного покрытия дендримера G_3 на пары *n*-гептана составляет $\Delta f_{n\text{-гептана}} = 50$ Гц (Рис. 3а), что соответствует отклику, полученному для предварительно осушенной по стандартной методике тонкой пленки этого дендримера (Рис. 3б). Независимость величины сорбции от гидратации была также показана для бензола. Полученный результат говорит о наличии в изученном дендримере различных центров связывания для воды и гидрофобных соединений, таких как алканы и ароматические углеводороды.

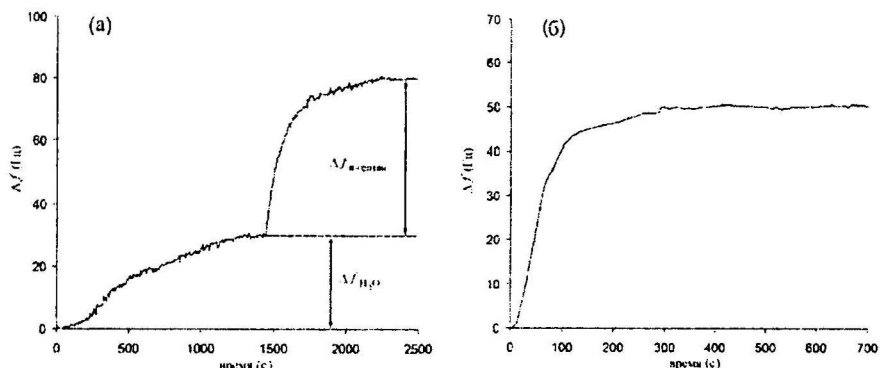


Рис. 3. Отклики QCM сенсора на основе дендримера G_3 на последовательное введение в измерительную ячейку воды и n -гептана (а) и дозирование n -гептана (б) с относительным давлением пара $P/P_0 = 0,8$ при 298 К. Сенсорные отклики Δf приведены к одинаковой массе покрытия, соответствующей изменению частоты резонатора $\Delta f = 1500$ Гц.

Пары растворителей могут сорбироваться независимо, если при их связывании происходит пластификация полимера, при этом находящийся изначально в стеклообразном состоянии полимер теряет свою селективность. Для изученных дендримеров отмечено сохранение селективности даже при сорбции «хороших» гостей (Табл. 1), таких как нитрилы, спирты и ароматические углеводороды. Вода и n -гептан являются «плохими» гостями, и можно утверждать, что независимая сорбция этих гостей не связана с пластификацией дендримера.

Низкое сродство к воде является важным свойством изученных фосфорорганических дендримеров, что позволяет использовать их в качестве сенсорных покрытий в широком диапазоне влажности воздуха. Осушка теплым воздухом приводит практически к полному удалению воды из слоя дендримера, что было показано в холостом эксперименте.

Молекулярное распознавание индивидуальных паров гостей с помощью фосфорорганического дендримера

Различия в сорбционной емкости и селективности дендримеров G_1 – G_4 позволяют создать массив сенсоров для эффективного молекулярного распознавания индивидуальных паров гостей. Эффективность этого распознавания можно видеть на Рис. 4, где отложены логарифмы сенсорных откликов для различных пар дендримеров. Экспериментальные значения представлены с учетом ошибок измерения. Только 7 гостей из 30 изученных не могут быть распознаны с использованием дендримеров G_1 – G_4 : n -гексан, n -гептан, n -октан, изооктан, n -нонан, дихлорметан и пиридин.

В ходе работы было установлено, что дендример четвертого поколения проявляет особую селективность по отношению к паре n -пропанол/изопропанол (Табл. 1). Его сорбционная емкость по отношению к нормальному спирту больше, что может быть использовано для распознавания этих спиртов.

Использование матрицы распознавания на основе дендримеров первого, второго и четвертого поколений не уменьшает число соединений, эффективная идентификация которых может быть проведена (идентифицируется 23 соединения из 30 изученных). Следовательно, для создания массива сенсоров с максимально возможной эффективностью распознавания достаточно 3 дендримеров.

При использовании сенсорной системы только на основе дендримеров G_1 и G_4 количество неидентифицируемых веществ возрастает до 9 (*n*-гексан, циклогексан, *n*-гептан, *n*-октан, изооктан, *n*-нонан, дихлорметан, пиридин и 1,4-диоксан), и эта комбинация пар дендримеров является наиболее эффективной.

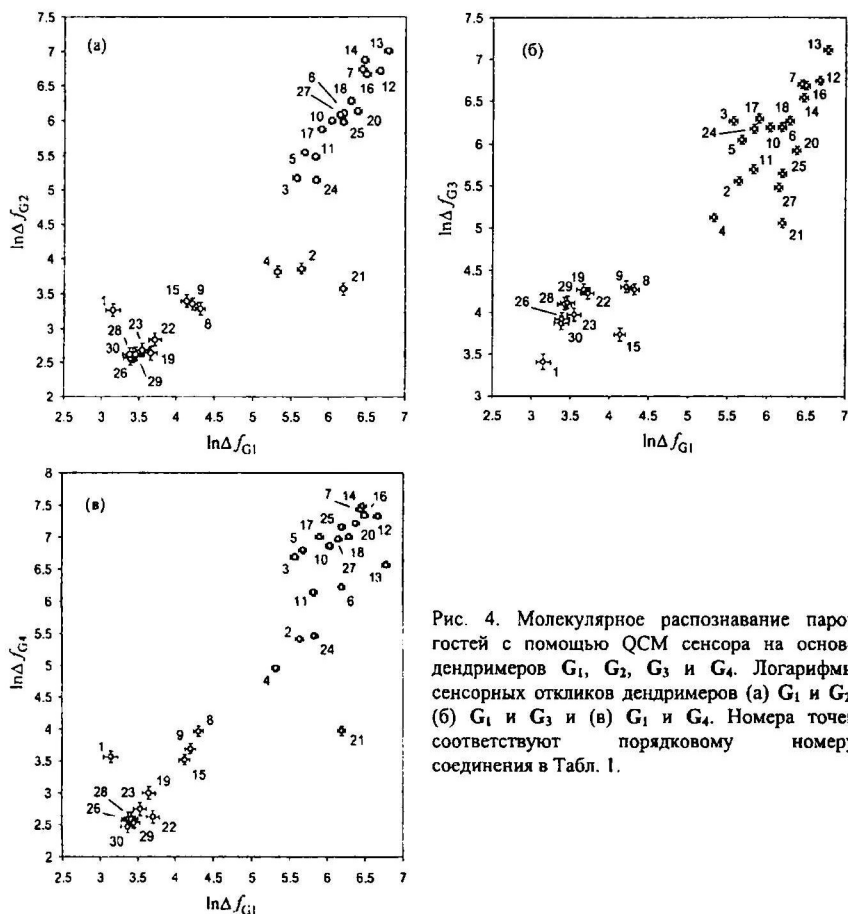


Рис. 4. Молекулярное распознавание паров гостей с помощью QCM сенсора на основе дендримеров G_1 , G_2 , G_3 и G_4 . Логарифмы сенсорных откликов дендримеров (а) G_1 и G_2 , (б) G_1 и G_3 и (в) G_1 и G_4 . Номера точек соответствуют порядковому номеру соединения в Табл. I.

3. Морфология тонких пленок дендримеров по данным атомно-силовой микроскопии.

Важным критерием при выборе рабочего вещества в сенсорных системах является возможность воспроизводимого приготовления наноразмерного покрытия. Удовлетворительная воспроизводимость может быть достигнута при низкой шероховатости поверхности пленки, что делает ее сорбирующую способность менее чувствительной к условиям приготовления. В связи с этим с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) была охарактеризована морфология тонких пленок фосфорорганических дендримеров, нанесенных на высокоориентированный

пиролитический графит (ВОПГ). Полученные трехмерные АСМ изображения поверхности пленок дендримеров приведены на Рис. 5.

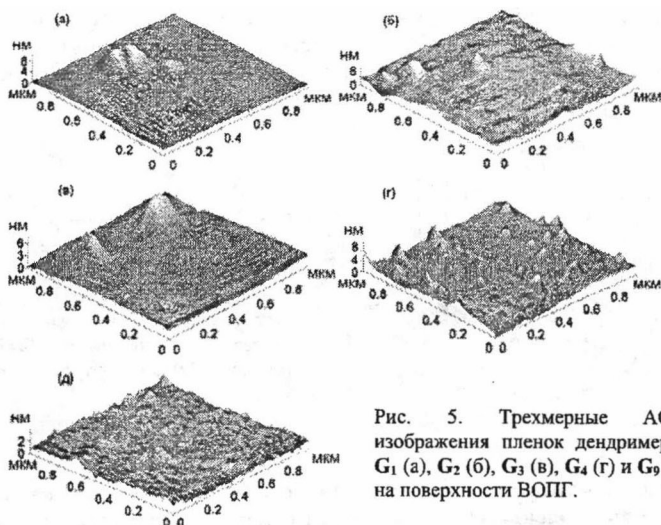


Рис. 5. Трехмерные АСМ изображения пленок дендримеров G_1 (а), G_2 (б), G_3 (в), G_4 (г) и G_9 (д) на поверхности ВОПГ.

Толщина дендримерных покрытий, определенная в отдельном АСМ эксперименте, варьировалась для различных мест от 15 до 45 нм – со средним значением 30 нм, которое согласуется с величиной, рассчитанной исходя из плотности дендримера, площади и массы покрытия.

Средняя шероховатость поверхности невелика и составила 1,2 нм для G_1 , 0,8 нм для G_2 , 0,9 нм для G_3 , 1,1 нм для G_4 и 0,3 нм для G_9 . Таким образом, используя простую методику нанесения покрытия можно получать сенсоры с воспроизводимой структурой поверхности.

4. Обратимость связывания гостей дендримерами. Методика регенерации сенсорного покрытия.

Обратимость связывания аналитов рабочим покрытием была изучена для тонкого слоя дендримера G_3 толщиной ~300 нм на поверхности золотого электрода кварцевого резонатора с помощью ИК-микроспектроскопии. Для этого пленка дендримера (толщина ~300 нм), насыщенная парами пропионитрила при комнатной температуре (293 К), была выдержана на воздухе. После этого происходила ежеминутная регистрация ИК-спектров в течение 7,5 часов после начала съемки, и один спектр был снят через 24 часа после начала эксперимента. Было показано, что полоса валентных колебаний CN-группы пропионитрила на 2245 см^{-1} теряет 50% своей интенсивности в первые 20 минут измерений, после чего уменьшается на 20% каждые последующие 20 минут (Рис. 6).

В QCM эксперименте во многих случаях оказалось достаточно простой продувки теплым воздухом (45°C) в течение 120 с для полного удаления связанного гостя из слоя дендримера толщиной ~100 нм. Некоторые гости (этилбензол, *n*-BuCN, пиридин, хлоралкены и хлоралканы, за исключением 1-хлорпропана, CH_2Cl_2 и CCl_4) не могут быть полностью удалены из слоя дендримеров G_1 – G_4 этой методикой за приемлемое время. Сложность удаления связанного гостя также наблюдается в случаях сорбции *n*-бутанола, 1,4-диоксана и 1-хлорпропана на дендримерах G_2 – G_4 . Для дендримера G_9 трудность

регенерации отмечена практически для всех изученных соединений за исключением воды, метанола и этанола.

В тех случаях, когда простой продувки теплым воздухом оказалось недостаточно, для полной регенерации рабочего покрытия была использована методика замещения связанного гостя на другой, обладающий большей обратимостью связывания. В качестве такого гостя был выбран метанол, т.к. его сорбция на всех изученных дендримерах обратима.

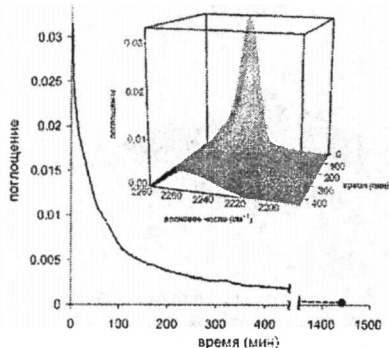


Рис. 6. Кинетика десорбции пропионитрила из тонкой пленки (толщина ~300 нм) дендримера G_3 на воздухе при 293 К, отслеживаемая по изменению интенсивности полосы валентных колебаний CN-группы на 2245 см^{-1} , по данным ИК-микроспектроскопии.

Замещение относительно прочно связанного гостя на метанол было изучено с помощью ИК-микроспектроскопии для двух образцов дендримера G_3 , предварительно насыщенных парами пропионитрила с термодинамической активностью $P/P_0 = 0,8$ в течение 30 минут при 293 К. Первый образец выдерживался на воздухе при этой же температуре. Для него после 19 и 39 минут выдерживания производилась регистрация ИК-спектров (Рис. 7а). ИК-спектры второго образца были сняты до и после его насыщения парами метанола (Рис. 7б).

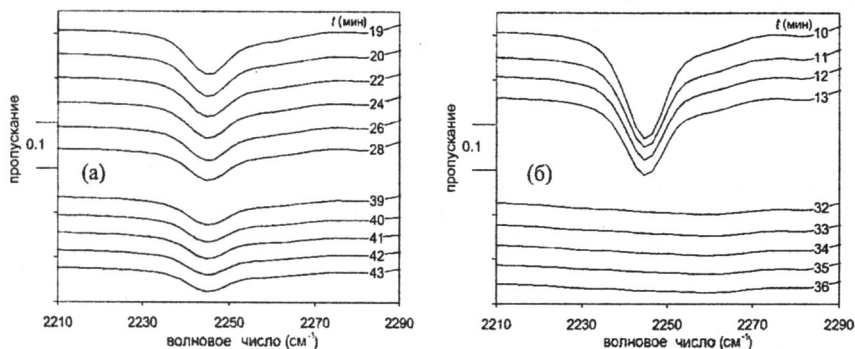


Рис. 7. Участки ИК-спектров тонких пленок дендримера G_3 со средней толщиной 300 нм на поверхности золотого резонатора, предварительно насыщенные парами пропионитрила $P/P_0 = 0,8$ при комнатной температуре в течение 30 минут: (а) образец, выдержанный на воздухе при 293 К; (б) образец, выдержанный на воздухе в течение $t = 14$ минут, после чего насыщенный метанолом ($P/P_0 = 0,8$, 293 К) в течение 13 минут.

Полученные результаты показывают, что такое замещение приводит к практически полному удалению пропионитрила из фазы дендримера. Насыщение парами метанола приводит к исчезновению полосы валентных колебаний CN-группы пропионитрила на

2245 см⁻¹, в то время как образец, выдержанный на воздухе, сохраняет значительную интенсивность сигнала пропионитрила даже спустя 7 часов.

Об обратимости связывания гостя в некоторых случаях можно судить также по форме его изотермы сорбции. В связи с этим с помощью QCM сенсоров и газохроматографического анализа была определена изотерма сорбции паров пропионитрила дендримером G₃. Полученная изотерма сорбции (раздел 7, Рис. 11) не имеет порога связывания и участка насыщения. Такой вид изотермы сорбции свидетельствует о том, что при сорбции «хорошего» гостя (пропионитрила) изученным дендримером не происходит кооперативного образования кладрата и образовавшийся продукт насыщения не должен обладать высокой стабильностью.

Таким образом, с помощью ИК-микроспектроскопии показана возможность замещения гостя, относительно прочно связанного фосфорорганическим дендримером, на другой гость, – метанол, связывание которого полностью обратимо. Это замещение позволяет регенерировать рецепторные свойства изученных дендримеров и получить на их основе сенсоры с воспроизводимыми рабочими характеристиками.

5. Термические свойства порошков дендримеров и их насыщенных комплексов.

Наблюдаемое немонокотное изменение сорбционной емкости дендримеров в зависимости от номера поколения *N* (см. Раздел 2) может быть связано с соответствующим изменением мобильности дендронов. Это свойство может быть охарактеризовано методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для этого с помощью совмещенного метода термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газообразных продуктов (МС) были определены параметры термической стабильности исходных порошков дендримеров G₁-G₄ в интервале температур *T* = 30-200°C. Наблюдаемая потеря массы дендримерами составляет Δ*m* = 0,2-0,5% в интервале температур 30-150°C и 0,5-0,9% в интервале температур 30-200°C и обусловлена химическим старением образцов, что выражается в изменении их цвета. Это свидетельствует о практически полном отсутствии летучих примесей в исходных порошках дендримеров. Повторный ТГ/ДСК анализ этих же образцов, охлажденных до комнатной температуры, не приводит к заметной потере массы в изученном температурном интервале, Δ*m* < 0,1%.

Табл. 2. Параметры ДСК кривых, полученные по данным ТГ/ДСК анализа исходных порошков дендримеров G₁-G₄.

Дендример	<i>T</i> ₁ ^а , °C	<i>T</i> ₂ ^б , °C	Δ <i>H</i> ^в , Дж/г
G ₁	74,2	81,6	13
G ₂	104,4	113,1	3,3
G ₃	105,7	113,9	2,8
G ₄	114,6	123,3	4,3

Примечания: ^атемпература начала эндотермического ДСК пика, ^бтемпература ДСК пика, ^вошибка определения Δ*H* 1 Дж/г.

На ДСК кривых исходных образцов дендримеров G₁-G₄ имеются эндотермические пики, соответствующие переходу дендримеров из стеклообразного состояния, с температурой начала *T*₁. Начало процесса перехода зависит от поколения дендримера *N*. Значения *T*₁ и температуры пиков на ДСК кривой *T*₂ возрастают в следующем порядке G₁<G₂<G₃<G₄ (Табл. 2). Величина энтальпии перехода Δ*H* для дендримера G₁ намного больше, чем для дендримеров G₂-G₄, что может быть связано с большей кристаллическостью этого рецептора. Величины *T*₁ и *T*₂ для дендримера G₂ выше на 15-16°C, чем ожидаемые,

исходя из линейной зависимости этих температур от N , которая наблюдается для дендримеров G_1 , G_3 и G_4 .

Наблюдаемые зависимости температуры перехода из стеклообразного состояния T_1 и сенсорных откликов от номера поколения дендримера N отражают особые свойства дендримера G_2 . Так как большая температура начала перехода T_1 говорит о меньшей молекулярной подвижности, то G_2 может иметь более плотную упаковку в твердой фазе и, соответственно, меньшую величину сорбционной емкости, чем ожидается для этого дендримера, исходя из значений для G_1 и G_3 . Последнее подтверждается в большинстве сенсорных экспериментов (Табл. 1). Оба эффекта могут быть обусловлены самовключением дендримерных молекул с $N < 3$, которые, согласно литературным данным, имеют относительно плоское строение.

Влияние номера поколения на сорбционную емкость для пары G_4/G_3 при связывании «плохих» гостей, таких как спирты, CCl_4 и C_2Cl_4 , также коррелирует с общим направлением изменения температуры перехода из стеклообразного состояния T_1 для этих дендримеров: $G_4 > G_3$ (Табл. 2). Менее мобильная структура G_4 по сравнению с G_3 , в соответствии со значениями T_1 , должна приводить к меньшему сродству к «плохим» гостям, что и наблюдается в сенсорном эксперименте (Табл. 1). Также как и для G_2 этот эффект не работает для «хороших» гостей, таких как бензол, толуол и этилбензол.

Полученные значения температур перехода из стеклообразного состояния T_1 для исходных образцов дендримеров G_1 – G_4 , находящиеся в интервале 74–115°C, значительно превышают температуру сенсорного эксперимента (25°C). Это может быть причиной повышенной селективности изученных дендримеров по сравнению с полиамидоаминными (PAMAM) и полипропилениминными (PPI) дендримерами, у которых, согласно литературным данным, температура стеклования ниже комнатной, т.к. стеклообразное состояние в большей степени ограничивает сорбцию по размеру гостя, чем высокоэластичное.

Обратимость связывания метанола дендримерами и термическая стабильность насыщенных этим гостем порошков дендримеров G_1 – G_4 была изучена с помощью ТГ/ДСК/МС анализа. Форма ДСК кривых свидетельствует об отсутствии каких-либо фазовых переходов в веществе дендримеров выше температуры ухода метанола. Согласно данным масс-спектрометрии, метанол полностью уходит из насыщенного порошка дендримера до температуры 200°C.

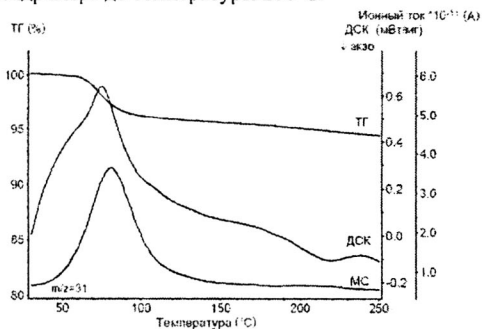


Рис. 8. Результат совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа образца дендримера G_1 , насыщенного парами метанола ($P/P_0 = 1$, 298 K) в течение 72 часов и выдержанного в токе аргона в течение 20 мин при 298 K. Скорость нагрева 10 K/мин.

Согласно результатам ТГ анализа (Рис.8), образец G_1 , насыщенный метанолом, теряет 4,9% своей массы при нагреве до температуры 200°C. Эта потеря составляет 25% от максимально возможной емкости дендримера к метанолу, определенной с помощью сенсорного эксперимента (19 вес.%, Табл. 1). Для образцов дендримеров G_3 и G_4 , насыщенных метанолом, потеря массы при нагревании до 200°C составляет 0,9% и 1,7%

по весу, соответственно. При этом химическое старение образцов дендримеров при нагревании до 200°C даст до 0,9% убыли массы. По данным сенсорного анализа емкость дендримеров G_2 , G_3 и G_4 по метанолу составляет 3,2%, 17% и 15% по весу, соответственно. Для дендримера G_2 ионная термограмма показывает уход следов метанола вплоть до температуры 250°C, при этом общая потеря массы образцом составляет 3,3%. Следовательно, для полного удаления метанола из тонкого (100 нм) слоя дендримера G_2 требуется большее время продувки теплым воздухом, чем для других изученных дендримеров.

Полученные результаты ТГ анализа свидетельствуют о том, что большая часть связанного метанола в случае G_1 , G_3 и G_4 десорбируется из порошка дендримера при уравнивании на термовесах уже при комнатной температуре. Следовательно, метанол может быть использован для замещения относительно прочно связанных органических сорбатов с целью полной регенерации сенсорных покрытий на основе изученных дендримеров, имеющих толщину ~100 нм.

Отсутствие пластификации дендримера гостем было исследовано с помощью ТГ/ДСК/МС анализа на примере дендримера третьего поколения и пропионитрила, который показывает среднее значение сорбционной емкости (Табл. 1). Результат измерений представлен на Рис. 9.

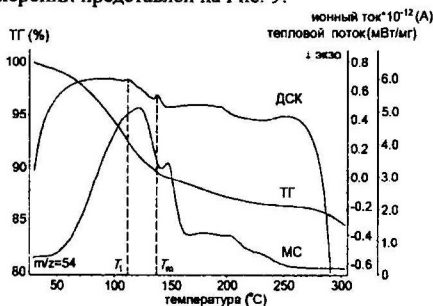


Рис. 9. Результат совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа образца дендримера G_3 , насыщенного парами пропионитрила ($P/P_0 = 1$, 298 К) в течение 72 часов и выдержанного в токе аргона в течение 20 минут при 298 К. Скорость нагрева 10 К/мин.

Образец, насыщенный пропионитрилом, теряет 13% массы при нагревании до 200°C (Рис. 9). Эта потеря массы соответствует половине сорбционной емкости G_3 , определенной по данным сенсорного метода: 28 вес.% в соответствии с данными (Табл. 1). Половина гостя может десорбироваться в течение 20 минут, во время которых происходит уравнивание весов прибора в токе аргона при 298 К. Эта величина соответствует кинетике десорбции пропионитрила из дендримера G_3 на воздухе (Рис. 6).

Точка перегиба на ДСК кривой при 111,7°C может соответствовать температуре перехода из стеклообразного состояния T_1 . При $T_m = 137,7^\circ\text{C}$ дендроны G_3 , вероятно, достигают необходимой мобильности для выхода гостя из внутренних полостей макромолекулы, дендример «размягчается», давая пик на ДСК кривой и ионной термограмме, соответствующей сигналу молекулярного иона пропионитрила ($m/z = 54$).

Незначительная разница в величинах температур перехода из стеклообразного состояния для сухого дендримера G_3 ($T_1 = 105,7^\circ\text{C}$, Табл. 2), и G_3 , насыщенного пропионитрилом, а также практически одинаковые энтальпии этих процессов свидетельствуют об отсутствии пластификации изученного дендримера при связывании гостей.

Следует отметить, что G_3 с небольшим содержанием метанола имеет сопоставимую температуру перехода из стеклообразного состояния $T_1 = 104,7^\circ\text{C}$ ($T_2 = 115^\circ\text{C}$) и величину энтальпии перехода $\Delta H = 5,9$ Дж/г (для сухого G_3 : $\Delta H = 2,8$ Дж/г, Табл. 2), что также свидетельствует об отсутствии пластификации.

Наблюдаемое отсутствие пластификации дендримера G_3 пропионитрилом и метанолом согласуется с эффектом исключения сорбата по размеру, который наблюдается для дендримеров G_1 - G_4 при связывании изученных гостей.

6. Соотношение «структура-свойство» для фосфорорганического дендримера.

Особенности рецепторных свойств изученных дендримеров лучше видны при анализе соотношений типа «структура-свойство» для параметров связывания гостя, определенных относительно подходящего стандартного состояния. Стандартным состоянием для сорбатов, величина сенсорных откликов Δf которых определена при фиксированной активности аналита P/P_0 (Табл. 1), является чистый жидкий гость. Следовательно, значения Δf зависят не только от молекулярных взаимодействий «гость-хозяин» в фазе дендримера, но и от взаимодействий «гость-гость» в его чистой жидкости, что осложняет анализ соотношения «структура-свойство» для величин сенсорных откликов Δf .

Выражение для сенсорного отклика Δf , приводящего к образованию бесконечно разбавленного раствора в фазе рецептора, может быть записано следующим образом, уравнение (1):

$$\Delta f = \Delta f_{\text{дендримера}} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{M}{\gamma_R^\infty \cdot M_{\text{дендримера}}} \quad (1),$$

где M и $M_{\text{дендримера}}$ – мольные массы гостя и рецептора, соответственно, γ_R^∞ – предельный коэффициент активности гостя в фазе рецептора, $\Delta f_{\text{дендримера}}$ – изменение частоты кварцевого резонатора при нанесении покрытия.

Отсутствие какого-либо молекулярного распознавания свидетельствует об образовании идеального раствора, $\gamma_R^\infty = 1$. В этом случае, если анализировать пары различных гостей при одинаковой концентрации, выраженной в единицах парциального давления, P , наблюдаемая селективность связывания будет определяться только мольной массой гостя и давлением его насыщенного пара, P_0 , и не будет иметь никакого отношения к свойствам рецептора.

Если сенсорные отклики определены для гостей с фиксированным значением P/P_0 , то наблюдаемая селективность рецептора определяется соотношением M/γ_R^∞ , где $1/\gamma_R^\infty$ – истинный коэффициент распределения гостя между его чистой жидкостью и фазой рецептора. Эффективный коэффициент распределения K гостя между его чистой жидкостью и фазой рецептора может быть рассчитан по следующему уравнению (2):

$$K' = \frac{\Delta f}{\Delta f_{\text{дендримера}}} \cdot \frac{M_{\text{дендримера}}}{M} \quad (2),$$

которое характеризует сродство гостя к дендримеру при фиксированной активности гостя $P/P_0 = \text{const}$. Здесь $\Delta f_{\text{дендримера}}$ – изменение частоты кварцевого резонатора при нанесении дендримерного покрытия, Δf – изменение частоты сенсора, вызванное сорбцией гостя.

Влияние разницы молекулярных взаимодействий в чистой жидкости различных гостей при использовании стандартного состояния «чистый жидкий гость» на наблюдаемую селективность рецептора можно исключить, если взять в качестве стандартного состояния бесконечно разбавленный раствор гостя в модельном растворителе, молекулы которого имеют близкий групповой состав с сорбционными центрами рецептора. Таким подходящим растворителем может быть толуол. Соответственно, коэффициенты распределения гостя между бесконечно разбавленным раствором в толуоле и твердой фазой дендримера могут быть рассчитаны по уравнению (3):

$$K = \frac{\Delta f}{\Delta f_{\text{дендримера}}} \cdot \frac{M_{\text{дендримера}}}{M} \cdot \gamma^\infty \quad (3),$$

где y^m — предельный коэффициент активности гостя в толуоле (Табл. 1).

Общую картину селективности дендримера G_1 по отношению к парам изученных соединений можно видеть на графике зависимости между значениями $\ln K$ и мольной рефракцией гостей MR_D , которая является хорошим параметром молекулярного размера (Рис. 10). Видно, что имеет место общая тенденция уменьшения коэффициента распределения $\ln K$ при увеличении размера гостя. Подобные соотношения наблюдаются и для дендримеров G_2 – G_4 .

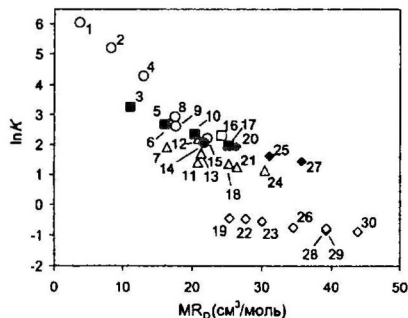


Рис. 10. Зависимость между коэффициентом распределения гостей $\ln K$ для дендримера G_1 и их мольной рефракцией. Номера точек соответствуют порядковому номеру соединения в Табл. 1.

Коэффициент распределения K имеет физический смысл, если при сорбции не происходит насыщения хозяина гостем и, как следствие, не образуется устойчивое соединение включения «гость-хозяин» или клатрат с определенной стехиометрией, которая может иметь довольно сложную связь со структурой гостя.

Табл. 3. Коэффициенты уравнений линейных регрессий $\ln K = a \cdot n_{CH_2} + b$ и величины достоверности аппроксимации R^2 для различных гомологических рядов гостей.

Гомологический ряд	a	b	R^2
G_1			
алифатические спирты и вода	-0,9924	6,1234	0,9914
алифатические нитрилы	-0,4198	3,6248	0,9836
<i>n</i> -алканы	-0,1162	0,1171	0,9528
арены	-0,2470	1,9118	0,9722
G_2			
алифатические спирты	-0,6710	4,9564	0,9823
алифатические нитрилы	-0,2998	4,0525	0,9895
<i>n</i> -алканы	-0,0590	-0,2683	0,7777
арены	-0,1622	2,5282	0,8369
G_3			
алифатические спирты и вода	-1,1194	7,9359	0,9995
алифатические нитрилы	-0,5328	5,9656	0,9096
<i>n</i> -алканы	-0,1144	2,3022	0,8099
арены	-0,3543	3,1163	0,9917
G_4			
алифатические спирты и вода	-1,2094	8,7109	0,9956
алифатические нитрилы	-0,4387	7,1396	0,9768
<i>n</i> -алканы	-0,1675	2,0565	0,9743
арены	-0,2548	5,1779	0,9802

Эффект исключения гостя по размеру различен для различных гомологических рядов гостей. Каждая изученная серия аналитов имеет линейную зависимость между $\ln K$ и мольной рефракцией гостей, но наклон прямых различен. Селективность дендримеров G_1 –

G₄ по отношению к гомологам уменьшается в следующем порядке: алифатические спирты > нитрилы > арены > алканы.

Так как на изотерме сорбции типичного гостя – пропионитрила – не наблюдается насыщения, то стоит ожидать довольно простого соотношения между значениями K и структурными параметрами гостя, например числом метиленовых групп в молекуле n_{CH_2} для различных гомологических рядов. Значения коэффициентов уравнений линейных регрессий $\ln K = a \cdot n_{CH_2} + b$ и величины достоверности аппроксимации R^2 для различных гомологических рядов гостей представлены в Табл. 3.

Наблюдаемый различный вклад метиленовой группы a для различных гомологических рядов говорит о том, что органические соединения разных классов могут связываться в различных сорбционных центрах изученных фосфорорганических дендримеров. Этот вывод подтверждается в настоящей работе независимостью отклика сенсора на основе G₃ на пары n -гептана от степени гидратации (Рис. 3).

Полученные зависимости имеют более регулярный характер по сравнению с наблюдаемыми для кватратообразующих рецепторов, таких как каликсарены, для которых, в соответствии с литературными данными, подобные соотношения имеют практически непредсказуемый характер, если связывание гостя имеет место как внутри молекулярной полости хозяина, так и в межмолекулярном пространстве. В этом отношении изученные дендримеры представляют собой особый тип рецепторов, сочетающих в себе регулярный эффект исключения по размеру, характерный для сшитых полимеров или осушенных белков, но без заметной пластификации, что характерно для молекулярных макроциклических рецепторов – каликсаренов.

7. Сопоставление рецепторных свойств дендримера и модельного сорбента.

Для уточнения представлений о сорбции паров гостей дендримерами интересным представлялось изучить сорбционные свойства материалов, обладающих схожими структурными элементами: внутримолекулярные полости и каналы. В качестве такого сорбента было взято цеолитовое молекулярное сито с диаметром пор 5 Å (ЦМС). Кроме того, был изучен его образец, модифицированный с помощью катионного ПАВ (МЦМС), где слой ПАВ на поверхности сита моделирует внешнюю оболочку дендримерных молекул. Сорбционные свойства этих сорбентов были изучены с помощью статического метода парофазного газохроматографического анализа.

Полученные изотермы сорбции паров n -гексана, толуола и изооктана на осушенных ЦМС и МЦМС представлены на Рис. 11 совместно с изотермой сорбции пропионитрила на дендримере G₃. Изотермы сорбции были аппроксимированы нами с помощью эмпирического уравнения Арановича-Донохью (4) [G.L. Aranovich et al. // *J. Colloid and Interface Sci.*, 1996, V.178, P.764]:

$$q = \frac{q_m b P / P_0}{(1 + b P / P_0)(1 - P / P_0)^d} \quad (4),$$

здесь q – экспериментально определяемая величина сорбции мкл/г, P и P_0 – соответственно давление сорбата в системе и давление его насыщенного пара, q_m , b , d – варьируемые параметры. Аппроксимационные параметры уравнения (4) измеренных изотерм сорбции представлены в Табл. 4.

Параметр d уравнения (4) отражает распределение пор по размерам в сорбенте и сродство сорбата к сорбенту. При $d = 1$ уравнение (4) совпадает с уравнением БЭТ для сорбции на непористой плоской поверхности. При $d = 0$ уравнение (4) эквивалентно уравнению Лэнгмюра, которое применимо для описания сорбции паров в микропорах. Параметр q_m дает информацию о емкости сорбента с образованием монослоя сорбата.

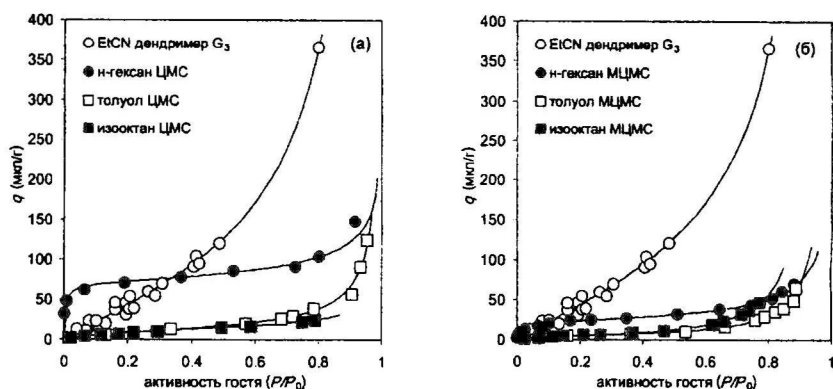


Рис. 11. Изотермы сорбции паров пропионитрила на дендримере G_3 , а также n -гексана, толуола и изеооктана на осушенном ЦМС (а) и осушенном МЦМС (б) при 298 К. Линии – результат аппроксимации с помощью уравнения (4).

Изотерма сорбции n -гексана, способного проникать внутрь пор ЦМС диаметром $5\text{ \AA}$, имеет форму, близкую к лэнгмюровской с небольшим почти линейным подъемом в интервале активностей сорбата $P/P_0 = 0,15-0,80$ (Рис.11а). Для сорбции n -гексана на осушенном модифицированном ЦМС также характерен лэнгмюровский вид изотермы сорбции, но уровень адсорбции примерно вдвое ниже, чем на исходном ЦМС. Это может быть связано с блокированием входных отверстий поровых каналов молекулами ПАВ. При этом емкость неорганического сорбента в значительной степени зависит от его гидратации.

Табл. 4. Параметры уравнения (1) для сорбции (при 298 К) n -гексана, толуола и изеооктана на осушенных ЦМС и МЦМС и пропионитрила на дендримере G_3 .

Сорбат	q_m , мкл/г	b	d
ЦМС			
n -гексан	70,4	180	0,24
толуол	14,3	5,52	0,74
изеооктан	16,3	4,65	0,42
МЦМС			
n -гексан	22,8	50,0	0,51
толуол	4,86	19,6	1,17
изеооктан	4,74	15,0	1,59
G_3			
пропионитрил	146	1,18	0,86

Для других изученных сорбатов – толуола и изеооктана, размеры которых превышают максимальный размер молекул, способных к проникновению в микропоры молекулярного сита диаметром $5\text{ \AA}$, – понижение адсорбции за счет модификации сорбента существенно ниже: менее 40% при активностях сорбата P/P_0 менее 0,50. При более высоких активностях адсорбция толуола и изеооктана на МЦМС нарастает быстрее, чем на ЦМС, что может быть связано с заметной адсорбцией в слое модификатора. При этом форма изотерм адсорбции этих сорбатов на МЦМС оказалась сходной с формой изотермы адсорбции пропионитрила на изученном дендримере третьего поколения G_3 (Рис. 11).

Величины сорбции *n*-гексана (53,8 мкл/г) и изеооктана (59,2 мкл/г) при активности $P/P_0 = 0,8$ на дендримере G₃, рассчитанные по данным Табл. 1, практически равны значениям, полученным для сорбции этих углеводородов на МЦМС (50,6 мкл/г и 56,8 мкл/г, соответственно) при той же активности. На основании этого можно предположить некоторую аналогию в характере сорбции изеооктана и *n*-гексана этим сорбентом и дендримером G₃. Модифицированное сито сорбирует алканы в слое ПАВ. Аналогично, дендример G₃, по-видимому, связывает алканы и другие плохие гости в приповерхностных слоях.

Следует отметить, что ЦМС в исходной и модифицированной форме, в отличие от изученного дендримера, проявляет незначительную селективность к групповому составу молекул гостя, показывая большое сродство, как к воде, так и к гидрофобному сорбату – *n*-гексану. Эти сорбенты являются селективными только к размеру и форме сорбата. Для сравнения: изученные дендримеры селективны к групповому составу гостей, малоселективны к их форме и проявляют разную селективность к размеру гостя в зависимости от его группового состава (Разделы 1 и 6).

Приведенное сопоставление сорбционных свойств цеолитовых молекулярных сит и дендримеров позволяет выявить существенные различия в свойствах модифицированного цеолита и изученных дендримеров, несмотря на наличие схожих структурных элементов в фазе сорбентов: полости и каналы, более или менее плотная органическая оболочка. Эти различия в сорбционных свойствах изученных материалов подчеркивают особенности уникальной супрамолекулярной структуры органических макромолекул – дендримеров. Полученные результаты помогают выбрать направление дизайна новых рецепторных материалов с оптимальным набором структурных характеристик для решения современных прикладных задач.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Установлено, что в изученных фосфорорганических дендримерах присутствуют неэквивалентные сорбционные центры в соответствии с наблюдаемой независимой адсорбцией воды и алкана, а также обнаруженными линейными соотношениями типа «структура-свойство», специфичными для каждого изученного гомологического ряда гостей.

2. Показана возможность замещения гостей, относительно прочно связанных фосфорорганическим дендримером, на другой гость – метанол, связывание которого полностью обратимо. Это замещение позволяет регенерировать сенсорное покрытие, а в сочетании с наблюдаемым отсутствием пластификации изученных дендримеров при связывании гостей, получить сенсоры с воспроизводимыми рабочими характеристиками.

3. Обнаружено, что с ростом номера поколения имеет место немонотонное изменение рецепторных свойств дендримеров. Причем эта зависимость различна для различных групп гостей и определяется как природой, так и размером молекул гостя. Установлено, что это соотношение «структура-свойство» коррелирует с наблюдаемой зависимостью температуры стеклообразного перехода дендримеров от их номера поколения.

4. Показано, что различие в селективности изученных дендримеров является достаточным для создания массива сенсоров, позволяющего эффективно распознавать индивидуальные пары различных органических соединений, причем трехсенсорная система является наиболее эффективной.

5. Установлено, что, по сравнению с изученным цеолитом, фосфорорганический дендример оказывается более селективным к групповому составу молекул гостей. В свою очередь, цеолит проявляет большую селективность к размерам и форме гостя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Горбачук, В.В. Сорбционное связывание углеводородов органомодифицированной цеолитсодержащей породой / В.В. Горбачук, А.В. Герасимов, И.П. Бреус // Технологии нефти и газа. – 2007. – №2. – С.24-32.
2. Герасимов, А.В. Изучение рецепторных свойств фосфорорганического дендримера различных поколений по отношению к алифатическим спиртам и воде / А.В. Герасимов, М.А. Зиганшин, В.И. Коваленко, В.В. Горбачук, А.-М. Caminade, J.-P. Majoral // Бултеровские сообщения. – 2010. Т.20, №4. – С.1-9.
3. Герасимов, А.В. Использование массочувствительных сенсоров на основе фосфорорганического дендримера для определения различных загрязнителей / А.В. Герасимов, М.А. Зиганшин, В.И. Коваленко, В.В. Горбачук, А.-М. Caminade, J.-P. Majoral // Бултеровские сообщения. – 2010. Т.21, №7. – С.24-28.
4. Gerasimov, A.V. Specific vapor sorption properties of phosphorus-containing dendrimers / A.V. Gerasimov, M.A. Ziganshin, A.E. Vandyukov, V.I. Kovalenko, V.V. Gorbachuk, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – V.360. – P.204-210.
5. Герасимов, А.В. Влияние гидратации и модификации с помощью ПАВ на сорбционные свойства цеолитсодержащей породы по отношению к углеводородам / А.В. Герасимов, В.В. Горбачук // Тез. докл. Итоговой научно-образовательной конференции студентов Казанского государственного университета. – Казань, 2005. – С.45.
6. Gerasimov, A.V. Inclusion properties of organophosphorous dendrimers on the surface of piezoelectric sensor / A.V. Gerasimov, M.A. Ziganshin, V.I. Kovalenko, V.V. Gorbachuk // Abstracts of the X International seminar on inclusion compounds (ISIC-10). – Kazan, Russia, September 18-22, 2005. – P.86.
7. Герасимов, А.В. Исследование процессов сорбции и десорбции органических соединений в фосфорорганическом дендримере разных поколений / А.В. Герасимов, М.А. Зиганшин, В.И. Коваленко, В.В. Горбачук // Тез. докл. VI Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 28 апреля 2006. – С.33.
8. Gerasimov, A.V. The sorption and desorption of organic compounds in organophosphorous dendrimer various generation / A.V. Gerasimov, M.A. Ziganshin, V.I. Kovalenko, V.V. Gorbachuk // Abstracts of the IV International symposium «Design and synthesis of supramolecular architecture». – Kazan, Russia, May 13-17, 2006. – P.76
9. Герасимов, А.В. Изучение термодинамики процессов сорбции и десорбции в дендримерах / А.В. Герасимов // Тез. докл. Всероссийской конференции инновационных проектов аспирантов и студентов «Индустрия наносистем и материалы». – Зеленоград, 26-29 сентября 2006. – С.71.
10. Герасимов, А.В. Рецепторные свойства тонких пленок фосфорорганического дендримера разных поколений / А.В. Герасимов, М.А. Зиганшин, В.И. Коваленко, В.В. Горбачук // Тез. докл. VII Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 26-27 апреля 2007. – С.42.
11. Gerasimov, A.V. Molecular recognition of organic vapors by phosphorus-containing dendrimers in QCM sensors / A.V. Gerasimov, M.A. Ziganshin, V.I. Kovalenko, V.V. Gorbachuk // Abstracts of the International symposium on olfaction and electronic noses (ISOEN-2007). – St. Petersburg, Russia, May 3-5, 2007. – P.35.
12. Gerasimov, A.V. Thermodynamic of molecular interactions in systems with solid dendrimers and organic vapors / A.V. Gerasimov, M.A. Ziganshin, V.I. Kovalenko, V.V.

Gorbachuk // Abstracts of the XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007). – Suzdal, Russia, July 1-6, 2007. – P.354.

13. Gerasimov, A.V. Phosphorus-containing dendrimers as sensitive and selective coating in QCM sensors / A.V. Gerasimov, M.A. Ziganshin, V.V. Gorbachuk, V.I. Kovalenko // Abstracts of the Asian symposium on advanced materials (ASAM) – Vladivostok, Russia, October 1-4, 2007. – P.15.

14. Gerasimov, A.V. Molecular recognition of organic vapors by phosphorus-containing dendrimers in QCM sensors / A.V. Gerasimov, M.A. Ziganshin, V.I. Kovalenko, V.V. Gorbachuk // Abstracts of the IV International summer school «Supramolecular systems in chemistry and biology» – Tuapse, Russia, September 28 – October 2, 2008. – P.60.

15. Gerasimov, A.V. Specific features of QCM sensors based on phosphorus-containing dendrimers for organic vapors / A.V. Gerasimov // Abstracts of the 1st Russian-Japanese young scientists conference of nanomaterials and nanotechnology – Moscow, Russia, October 6-7, 2008. – P.43.

16. Герасимов, А.В. Молекулярное распознавание паров органических соединений с помощью наноразмерных слоев фосфорорганических дендримеров / А.В. Герасимов // Тез. докл. XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009» (Физическая химия 2). – Москва, 13-18 апреля, 2009. – С.6.

17. Герасимов, А.В. Фосфорорганические дендримеры как рабочие вещества в QCM сенсорах / А.В. Герасимов // Труды 9-й школы молодых ученых «Физические проблемы нанoeлектроники, нанотехнологий и микросистем». – Ульяновск, 27 апреля – 1 мая, 2009. – С.322.

18. Gerasimov, A.V. Molecular recognition of organic vapors by dendrimers in QCM sensors / A.V. Gerasimov, M.A. Ziganshin, V.I. Kovalenko, V.V. Gorbachuk // Abstracts of the V International Symposium «Supramolecular systems in chemistry and biology». – Kyiv, Ukraine, May 12-16, 2009. – P.105.

19. Ziganshin, M.A. Molecular recognition of organic vapors by supramolecular receptors in QCM sensors / M.A. Ziganshin, A.V. Gerasimov, G.D. Safina, I.G. Efimova, V.V. Gorbachuk // Abstracts of the V International Symposium «Supramolecular systems in chemistry and biology». – Kyiv, Ukraine, May 12-16, 2009. – P.208.

20. Герасимов, А.В. Молекулярное распознавание паров органических соединений с помощью фосфорорганических дендримеров / А.В. Герасимов // Тез. докл. Всероссийской школы-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». – Москва, 25-27 мая 2009. – С.51.

21. Gerasimov, A.V. Thermodynamic of molecular interactions of organophosphorus dendrimer nanolayers with organic vapors / A.V. Gerasimov, M.A. Ziganshin, V.V. Gorbachuk, V.I. Kovalenko // Abstracts of the XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2009). – Kazan, Russia, June 29 – July 3, 2009. – P.131.

22. Герасимов, А.В. Молекулярное распознавание паров органических соединений наноразмерными слоями фосфорорганических дендримеров / А.В. Герасимов, М.А. Зиганшин, В.И. Коваленко, В.В. Горбачук // Тез. докл. Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» с элементами научной школы. – Казань, 5-8 октября 2009. – С.16.

23. Gerasimov, A.V. Molecular recognition of organic compounds by organophosphorous dendrimer various generations / A.V. Gerasimov, M.A. Ziganshin, V.I. Kovalenko, V.V. Gorbachuk // Abstracts of the V International symposium «Design and synthesis of supramolecular architecture». – Kazan, Russia, October 12-16, 2009. – P.104.

24. Ziganshin, M.A. The principles of using of supramolecular receptors thin layers for molecular recognition of organic vapors / M.A. Ziganshin, A.V. Gerasimov, G.D. Safina, I.G.

Efimova, V.V. Gorbachuk // Abstracts of the V International symposium «Design and synthesis of supramolecular architecture». – Kazan, Russia, October 12-16, 2009. – P.200.

25. Герасимов, А.В. Изучение морфологии поверхности тонких пленок фосфорорганического дендримера с помощью атомно-силовой микроскопии / А.В. Герасимов, М.А. Зиганшин, В.В. Горбачук, С.А. Зиганшина, А.А. Бухараев // Тез. докл. IX Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 7-8 декабря 2009. – С.28.

26. Герасимов, А.В. Фосфорорганические дендримеры как рабочие вещества в массочувствительных сенсорах / А.В. Герасимов, М.А. Зиганшин, В.В. Горбачук, В.И. Коваленко // Тез. докл. IX Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 7-8 декабря 2009. – С.29.

27. Герасимов, А.В. Рецепторные свойства тонких пленок фосфорорганического дендримера различных поколений / А.В. Герасимов // Тез. докл. международного молодежного научного форума «Ломоносов-2010» (Физическая химия 1). – Москва, 12-15 апреля, 2010.

28. Герасимов, А.В. Использование фосфорорганических дендримеров в качестве рабочих покрытий в QCM сенсорах на индивидуальные пары органических соединений / А.В. Герасимов // Тез. докл. Всероссийской молодежной научно-технической Интернет-конференции «Новые материалы, наносистемы и нанотехнологии». Интернет-сайт: <http://nano-world.ulstu.ru>. – Ульяновск, 2010.

29. Герасимов, А.В. Молекулярное распознавание паров органических соединений наноразмерными слоями фосфорорганических дендримеров / А.В. Герасимов, М.А. Зиганшин, В.И. Коваленко, В.В. Горбачук // Тез. докл. XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Уфа–Казань–Москва–Йошкар-Ола, 28 июня–2 июля, 2010. – С.53.

30. Gerasimov, A.V. Molecular recognition of organic compounds by organophosphorous dendrimers various generation / A.V. Gerasimov, M.A. Ziganshin, V.I. Kovalenko, V.V. Gorbachuk // Abstracts of the III International summer school «Supramolecular systems in chemistry and biology» – Lviv, Ukraine, September 6-10, 2010. – P.78.

31. Герасимов, А.В. Фосфорорганические дендримеры как рабочие покрытия в QCM сенсорах на индивидуальные пары органических соединений / А.В. Герасимов, М.А. Зиганшин, В.И. Коваленко, В.В. Горбачук // Тез. докл. II Международной молодежной школы-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». – Туапсе, 12-16 сентября, 2010. – С.45.

32. Герасимов, А.В. Изучение возможности использования неорганических молекулярных сит в качестве моделей сложных супрамолекулярных сорбентов / А.В. Герасимов, М.А. Зиганшин, В.И. Коваленко, В.В. Горбачук // Тез. докл. X Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 28-29 апреля 2011. – С.36.

/0=

Формат 60х90 1/16. Гарнитура "Таймс".
Бумага офсетная. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 1 3/8. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии ООО "ВЕДА".
420021, г. Казань, ул. Тукая, 113а
E-mail: oooveda@gmail.com