



УДК 543.054:547.466

## Анализ структуры и состава полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот

Володина Л.В.<sup>1</sup>, Дуванова О.В.<sup>1</sup>, Зяблов А.Н.<sup>1</sup>, Селеменев В.Ф.<sup>1</sup>,  
Соколова С.А.<sup>2</sup>, Дьяконова О.В.<sup>2</sup>, Фалалеев А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

<sup>2</sup>Воронежский государственный аграрный университет им. Императора Петра I, Воронеж

Поступила в редакцию 26.01.2014 г.

### Аннотация

Методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии исследованы полимеры на основе имидизированной полиамидокислоты, а также на основе полиимидов РД и ДФО с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот. Установлено, что насыщение полимеров жирной кислотой изменяет вид спектра. Последующее удаление шаблона путем экстракции растворителем приводит к возникновению в полимере молекулярных отпечатков – полостей, комплементарных шаблону по размеру, форме и расположению функциональных групп.

Методом электронной микроскопии установлено, что элементный состав полимеров сравнения и полимеров с молекулярными отпечатками практически совпадает, что свидетельствует об отсутствии жирных кислот в полимерах после многократной экстракции бутанолом и водой.

**Ключевые слова:** полиамидокислота, полиимиды РД и ДФО, полимеры с молекулярными отпечатками, олеиновая и пальмитиновая кислоты.

Polymers, based on imidized polyamide acid and also on polyimides RD and DFO with molecular imprints of oleic and palmitic acids, were analyzed with methods of IR-spectroscopy and electronic microscopy. Established that polymers' saturation of fat acid changes the type of spectrum. Subsequent model's removal with help of solvent brings to appearance of molecular imprints – cavities, which are complementary with the model in size, shape and arrangement of functional groups. With methods of electronic spectroscopy is stated that elemental composition of etalon polymers agrees closely with polymers with molecular imprints after repeated extraction of butanol and water.

**Keywords:** polyamide acid, polyimides RD and DFO with molecular imprints, oleic and palmitic acids.

### Введение

Синтез полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) в настоящее время является одним из перспективных направлений, поскольку предоставляет практически неограниченную возможность конструирования сорбентов, селективных к органическим соединениям разных классов. Полимеры с молекулярными отпечатками - это новый класс высокомолекулярных соединений, обладающих крайне высокой стабильностью, простотой получения и высокой

селективностью. Они могут быть использованы в качестве мембран в процессах концентрирования и разделения, сорбентов в различных видах хроматографии, селективных покрытий сенсоров при решении различных задач пищевой, фармацевтической и косметической промышленности, медицины [1-4].

Наибольшее практическое применение получили ароматические полиамиды (ПА), полиимиды (ПИ), а также полимеры на основе частично имидизированной полиаминокислоты (ЧИПАК). В работах [5-9] исследованы мембраны, изготовленные из ароматических полиамидов и полиимидов. ПА мембраны характеризуются высокой трансляционной подвижностью молекул воды и хорошими разделительными свойствами водно-органических смесей. ПИ мембраны обладают оптимальным гидрофобно-гидрофильным балансом, высокими термической устойчивостью и селективностью к однозарядным катионам.

К ароматическим полиимидам относятся также полиимид РД и полиимид ДФО (Табл.1). Эти полимеры обладают высокой термостойкостью при длительном температурном воздействии, высокой химической стойкостью при контакте с агрессивными средами и другими специфичными свойствами [10].

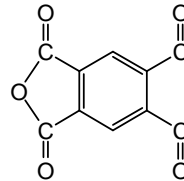
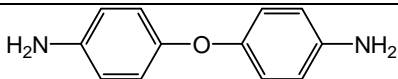
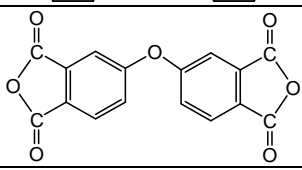
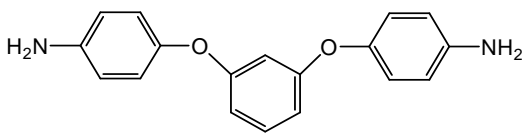
В работах [11-13] рассматривали свойства полимеров на основе полиаминокислоты в качестве ПМО. Одними из современных методов исследования полученных полимерных материалов являются электронная микроскопия и ИК-спектроскопия.

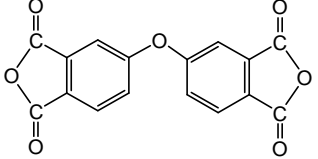
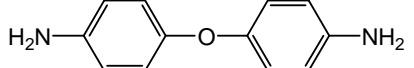
Цель работы представляла собой исследование структуры и состава полимеров на основе ПАК, РД, ДФО, перспективных для получения ПМО олеиновой и пальмитиновой кислот.

## Эксперимент

На основе ароматических соединений, начальные составы которых представлены в таблице 1, были синтезированы сополимеры и получены ПМО.

Таблица 1. Начальные составы ароматических соединений

| Полимер<br>(сополимер) | Начальные составы полиимидов                              |  |
|------------------------|---|--|
|                        | Название  | Структурная формула  |
| <i>1</i>               | <i>2</i>  | <i>3</i>   |
| ПАК<br>(Аримид<br>ПМ)  | Диангидрид 1,2,4,5-бензол-тетракарбоновой кислоты         |  |
|                        | Ди(4-амино-) фениловый эфир                               |  |
| РД                     | Диангидрид дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты |  |
|                        | Ди(4-амино-) фениловый эфир резорцина Диамин «Р»          |  |

| 1   | 2  | 3  |
|-----|--|--|
| ДФО | Диангидрид дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты    |  |
|     | Ди(4-амино-) фениловый эфир 4,4'-диаминодифенилоксид (ДАДФО) |  |

В качестве примера на рис. 1 представлена схема получения сополимера на основе полиамидокислоты [14]. Синтез проходит в 2 стадии. На первой стадии протекает реакция ацилирования диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты в полярном растворителе с образованием полиамидокислоты, а на второй – термическая дегидроциклизация (имидизация) ПАК с образованием ПИ.

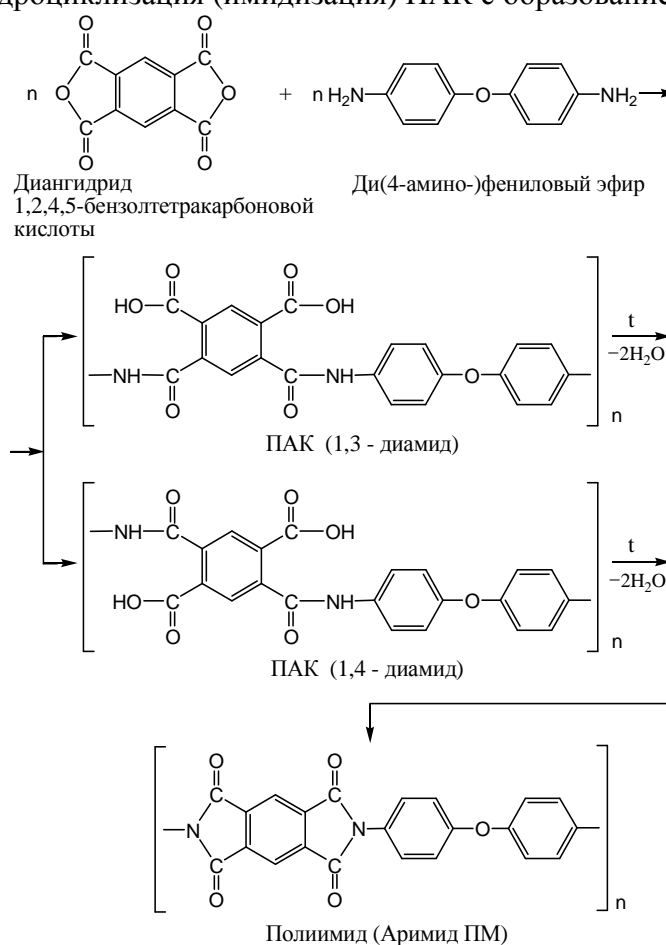


Рис. 1. Схема получения полиимида

Полимеры с молекулярными отпечатками олеиновой (ПМО-Oleic) и пальмитиновой кислот (ПМО-Palmitic) получали следующим образом: готовили полимеризационную смесь, содержащую сополимер и раствор жирных кислот в бутаноле (с массовой долей кислоты 1%) в N,N-диметилформамиде (DMFA), микрошпателем наносили ее на поверхность электрода пьезоэлектрического резонатора. Затем пьезосенсоры высушивали в сушильном шкафу, охлаждали до комнатной температуры и помещали на 24 часа в водно-спиртовой раствор для удаления шаблона.

ИК-спектры снимали на приборе VERTEX-75, спектральный диапазон составлял  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ , разрешение -  $4\text{ см}^{-1}$ , детектор DTGS, источник Ceramic Source, светоделитель из Ge-on-KBr, был использован метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Электронную микроскопию проводили с помощью электронного микроскопа JEOL JSM 6510-LV с энергодисперсионной приставкой для элементного анализа Bruker. Образцы полимеров наносились на подложку из сплава цинка и серебра для обеспечения отражения электронов. Относительная погрешность ( $\delta$ , %) в определении содержания элементов не превышала 1%.

## Обсуждение результатов

Использование двух методов исследования полученных образцов позволяет проанализировать влияние жирных кислот на структуру и состав ПМО.

Методом ИК-спектроскопии были исследованы образцы полученных при температуре 453 К полимеров сравнения (ПС), ПМО, олеиновой и пальмитиновой кислот (Рисунки 2, 3, 4, 5, 6, 7). Для всех исследованных полимеров характерны частоты (волновые числа) в области  $2900\text{ см}^{-1}$ , характеризующие валентные колебания C–H в метильных и метиленовых группах алифатических фрагментов молекул, а также частоты в области  $1450$  и  $1200\text{ см}^{-1}$ , определяющие деформационные колебания в результате изменения углов связи H–C–H и C–C–H соответственно [15–20]. Максимумы в области  $2600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  указывают на валентные колебания OH-групп. На спектрах всех типов присутствуют широкие полосы неплоских  $\delta$ -колебаний OH-групп в –COOH, характеризующиеся частотами в области  $935\text{ см}^{-1}$ , причем интенсивность данных полос поглощения в спектрах жирных кислот существенно выше, чем в спектрах полимеров, что, вероятно, связано с высокой степенью имидизации полученных пленок. Об этом свидетельствует также тот факт, что на спектрах пленок ПАК, РД и ДФО практически не содержатся максимумы  $1409\text{ см}^{-1}$ ,  $1411\text{ см}^{-1}$  указывающие на симметричные колебания карбоксилат-ионов.

Частоты валентных колебаний –O–O– групп составляют  $877\text{ см}^{-1}$ , –C=O -  $2020\text{ см}^{-1}$ , =C–H -  $3108\text{ см}^{-1}$  и –C–OH -  $1085\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ . Также проявляются полосы в диапазоне колебания бензольного кольца  $1000\text{--}950\text{ см}^{-1}$ ,  $1025\text{--}1017\text{ см}^{-1}$ ,  $1500\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ ,  $1610\text{--}1590\text{ см}^{-1}$  и в области асимметричных колебаний кольца  $1098\text{--}1075\text{ см}^{-1}$ , характерные для данных полимерных структур [16].

Полосы поглощения  $1706$ ,  $1701$ ,  $1697$ ,  $1699$ ,  $1708$ ,  $1695$ ,  $1704$  и  $1710\text{ см}^{-1}$  характеризуют валентные колебания связи C=O в карбонильных группах. В ИК-спектрах полимеров на основе ПАК проявляются полосы  $1098\text{--}1063\text{ см}^{-1}$  и  $1116\text{--}1105\text{ см}^{-1}$  (ПС и ПМО соответственно), характеризующие скелетные валентные колебания [15 – 20].

Насыщенные одноосновные жирные кислоты, не содержащие электрофильных заместителей, имеют полосы поглощения в интервале  $1725\text{--}1705\text{ см}^{-1}$  [18, 20]. Как видно из рисунков 2–7, полоса карбонильного пропускания у олеиновой и пальмитиновой кислот ( $C_{14}\text{--}C_{21}$ ) определяется при частоте в области  $1708\text{ см}^{-1}$ .

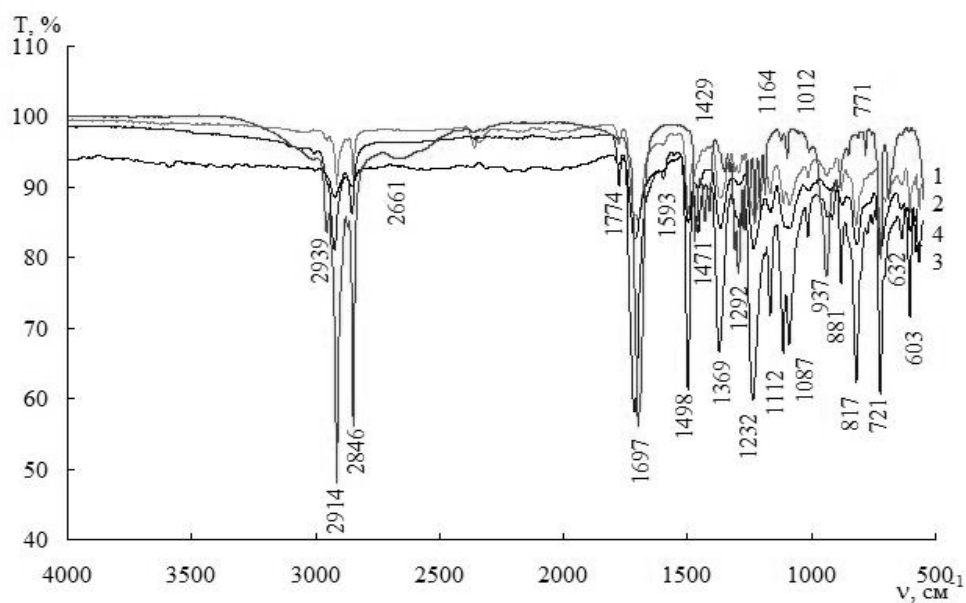


Рис. 2. ИК-спектры олеиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиамидокислоты

1 – олеиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с олеиновой кислотой, 4 – полимер после удаления олеиновой кислоты

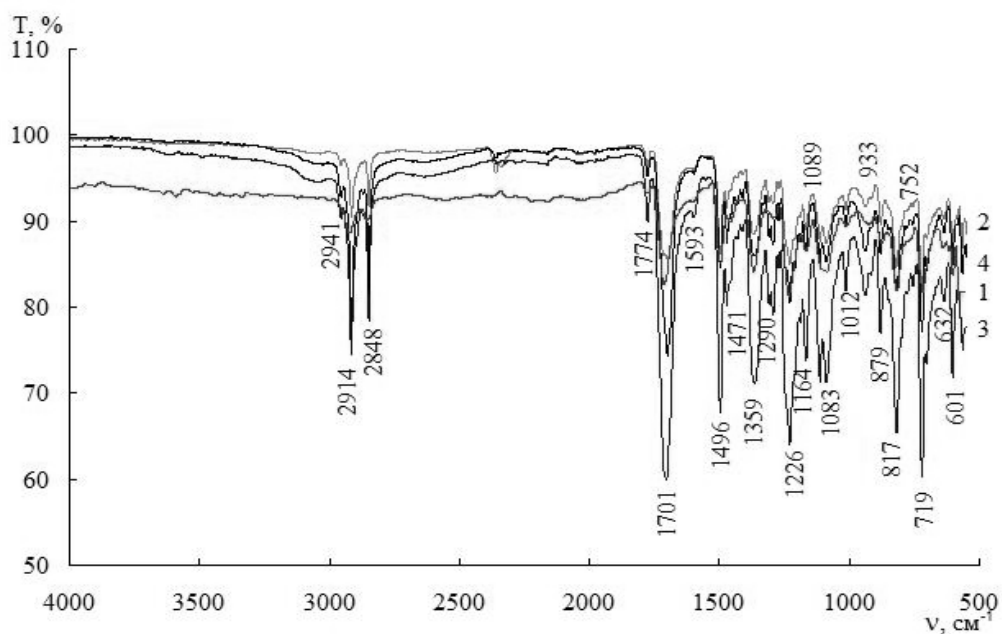


Рис. 3. ИК-спектры пальмитиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиамидокислоты

1 – пальмитиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с пальмитиновой кислотой, 4 – полимер после удаления пальмитиновой кислоты

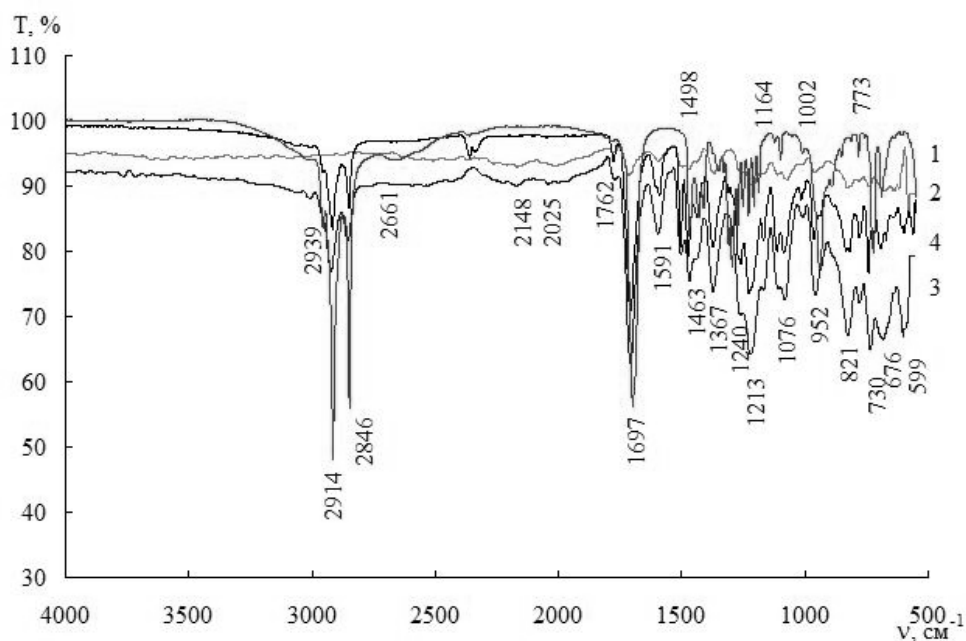


Рис. 4. ИК-спектры олеиновой кислоты и полимерных пленок на основе РД  
1 – олеиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с олеиновой кислотой,  
4 – полимер после удаления олеиновой кислоты

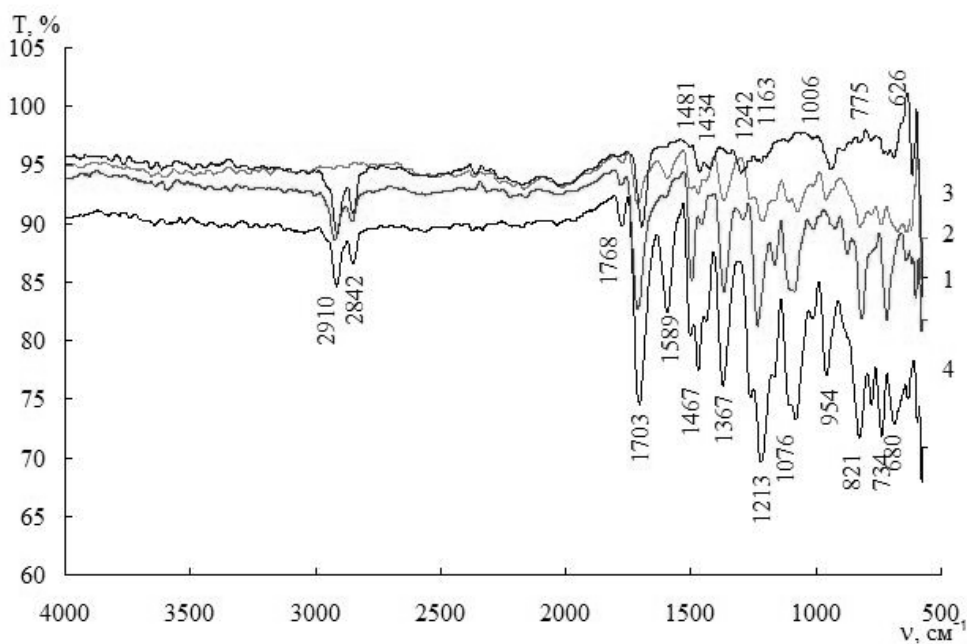


Рис. 5. ИК-спектры пальмитиновой кислоты и полимерных пленок на основе РД  
1 – пальмитиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с пальмитиновой  
кислотой, 4 – полимер после удаления пальмитиновой кислоты

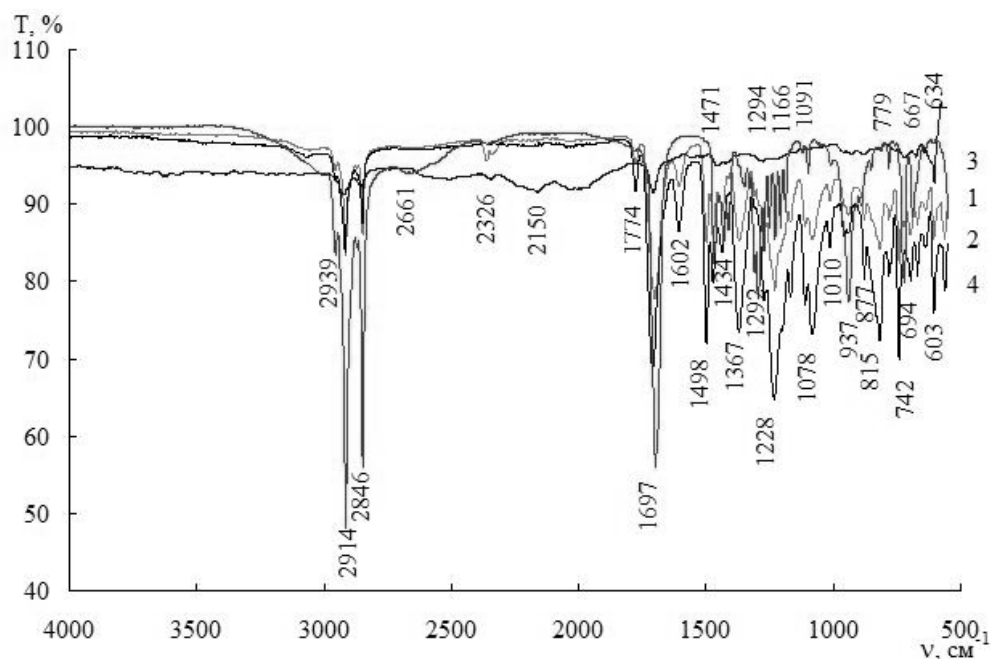


Рис. 6. ИК-спектры олеиновой кислоты и полимерных пленок на основе ДФО  
1 – олеиновая кислота, 2 – чистый полимер (ПС), 3 – полимер с олеиновой кислотой,  
4 – полимер после удаления олеиновой кислоты

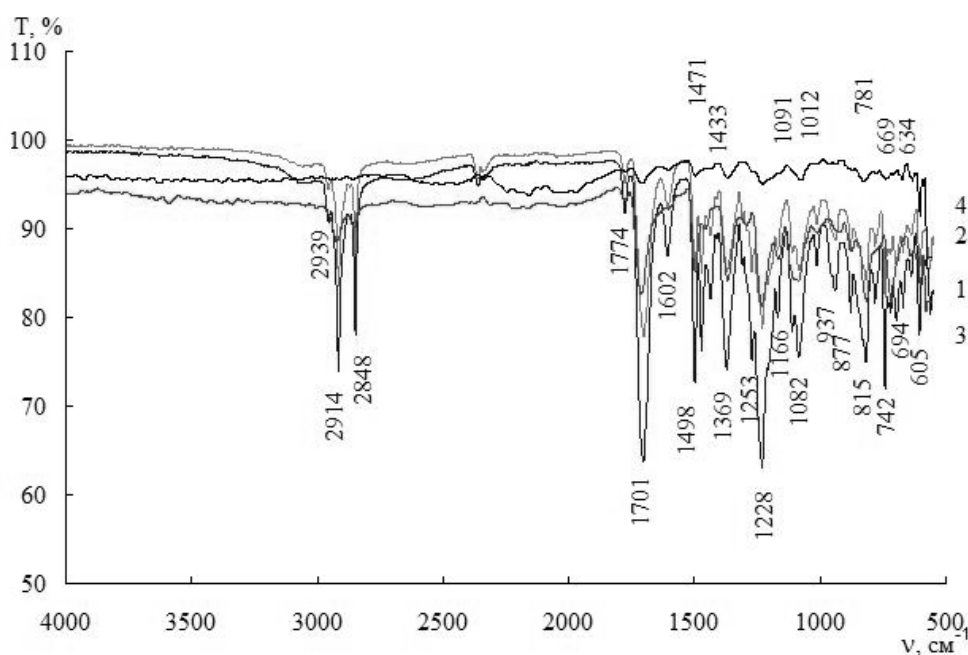


Рис. 7. ИК-спектры пальмитиновой кислоты и полимерных пленок на основе ДФО  
1 – пальмитиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с пальмитиновой  
кислотой, 4 – полимер после удаления пальмитиновой кислоты

Методом электронной микроскопии проведено исследование пленок полимеров сравнения (ПС) (полиамидокислоты, полиимидов РД и ДФО), полимеров на основе ПАК, РД, ДФО с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот до удаления жирной кислоты из структуры полимера и после удаления олеиновой и пальмитиновой кислот. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Элементный состав исследованных полимеров

| Полимер, вещество          | Элемент | Содержание атомов, % | $\delta$ , % | Содержание атомов, % | $\delta$ , % | Содержание атомов, % | $\delta$ , % |
|----------------------------|---------|----------------------|--------------|----------------------|--------------|----------------------|--------------|
|                            |         | ПС (ПАК)             |              | ПАК+Oleic            |              | ПМО(ПАК)-Oleic       |              |
| ПАК, олеиновая кислота     | C       | 68.58                | 6.69         | 71.86                | 6.96         | 70.93                | 6.76         |
|                            | N       | 6.42                 | 0.93         | 6.19                 | 0.91         | 7.81                 | 1.10         |
|                            | O       | 23.93                | 3.24         | 21.91                | 3.01         | 20.91                | 2.84         |
|                            |         | ПС (ПАК)             |              | ПАК+Palmitic         |              | ПМО(ПАК)-Palmitic    |              |
| ПАК, пальмитиновая кислота | C       | 69.58                | 6.69         | 70.58                | 4.46         | 70.00                | 6.75         |
|                            | N       | 6.42                 | 0.93         | 5.63                 | 0.56         | 7.27                 | 1.04         |
|                            | O       | 23.93                | 3.24         | 22.31                | 2.02         | 22.70                | 3.10         |
|                            |         | ПС (РД)              |              | РД+Oleic             |              | ПМО(РД)-Oleic        |              |
| РД, олеиновая кислота      | C       | 69.24                | 6.65         | 72.83                | 6.76         | 71.60                | 6.70         |
|                            | N       | 3.84                 | 0.85         | 3.94                 | 0.60         | 4.61                 | 0.76         |
|                            | O       | 24.86                | 3.35         | 22.49                | 2.97         | 23.78                | 3.13         |
|                            |         | ПС (РД)              |              | РД+ Palmitic         |              | ПМО(РД)- Palmitic    |              |
| РД, пальмитиновая кислота  | C       | 69.24                | 6.65         | 73.18                | 7.09         | 68.82                | 6.57         |
|                            | N       | 4.84                 | 0.85         | 4.01                 | 0.64         | 4.88                 | 0.73         |
|                            | O       | 24.86                | 3.35         | 22.75                | 3.12         | 25.66                | 3.43         |
|                            |         | ПС (ДФО)             |              | ДФО+Oleic            |              | ПМО(ДФО)-Oleic       |              |
| ДФО, олеиновая кислота     | C       | 69.74                | 6.71         | 70.03                | 6.71         | 67.93                | 6.32         |
|                            | N       | 5.75                 | 0.84         | 6.65                 | 0.95         | 6.28                 | 0.65         |
|                            | O       | 24.49                | 3.31         | 22.51                | 3.04         | 25.09                | 3.16         |
|                            |         | ПС (ДФО)             |              | ДФО+Palmitic         |              | ПМО(ДФО)-Palmitic    |              |
| ДФО, пальмитиновая кислота | C       | 69.74                | 6.71         | 71.47                | 6.89         | 69.96                | 6.61         |
|                            | N       | 5.75                 | 0.84         | 4.65                 | 0.71         | 5.06                 | 0.77         |
|                            | O       | 24.49                | 3.31         | 23.73                | 3.23         | 24.78                | 3.27         |

Как видно из табл. 2, элементные составы полимеров сравнения и полимеров с молекулярными отпечатками практически совпадают. Остаточное содержание олеиновой и пальмитиновой кислот в полученных пленках составляет 0,1 – 3 % и 0,1 – 1 % соответственно.

Таким образом, было установлено, что при получении полимеров с молекулярными отпечатками используемые в качестве шаблонов – олеиновая и пальмитиновая кислоты практически полностью вымываются из пленок ПМО. Показано, что для полученных молекулярно-импринтированных полимеров характерны те же самые полосы поглощения, что и для полимеров сравнения (полиамидокислоты, полиимидов РД и ДФО). Сходный характер спектров ПМО синтезированных на основе разных полиимидов позволяет предположить возможность использования полиимидов РД, ДФО в процессах разделения, концентрирования и сенсорных технологиях также как широко применяемые в настоящее время в различных процессах полимеры на основе частично имидизированной полиамидокислоты [13, 21].

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 02.G25.31.0007).*



## Список литературы

1. Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Молекулярно-импринтированные полимеры и их применение в биологическом анализе // Успехи биологической химии. 2006. Т. 46. С. 149-192.
2. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение // Успехи химии. 2006. Т.75. № 10. С. 998-1016.
3. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Дуйсебаева Т.Б., Михайлик Ю.В., Золотов Ю.А. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты // Журнал аналитической химии. 2006. Т.61. №1. С. 18-23.
4. Калач А.В., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф. Введение в сенсорный анализ: монография. Воронеж: Научная книга, 2007. 164 с.
5. Волков В.И., Корочкова С. А., Нестеров И. А., Кирш Ю.Э., Тимашев С.Ф. Диффузионная подвижность молекул воды в катионообменных мембранах на основе сульфатсодержащих ароматических полифениленфталамидов по данным магнитного резонанса // Журнал физической химии. 1994. Т. 68. №7. С. 1310-1316.
6. Котов В. В., Дьяконова О. В., Соколова С. А., Волков В. И. Структура и электрохимические свойства катионообменных мембран на основе частично имидизированной полиаминокислоты // Электрохимия. 2002. Т.38. № 8. С. 994-997.
7. Котов В.В., Соколова С.А., Нетесова Г.А., Карпов С.И., Кузнецова И.В. Состояние воды в мембранах на основе ароматических полиамидов // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. №10. С. 1896.
8. Дьяконова О.В., Зяблов А.Н., Котов В.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф., Фролова В.В. Исследование состояния поверхности мембран на основе полиаминокислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т.4. Вып.6. С. 824–831.
9. Дьяконова О.В., Соколова С.А., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. Особенности формирования структуры полиаминокислотных мембран в зависимости от температуры синтеза // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып.5. С. 873–877.
10. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
11. Зяблов А.Н. Анализ морфологии поверхности молекулярно-импринтированных полимеров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.1. С.172-175.
12. Дуванова О.В., Володина Л.В., Зяблов А.Н., Гречкина М.В., Семилетова Е.С., Синяева Л.А., Козлов А.Т. Анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т.13. Вып.5. С. 884-890.
13. Жиброва Ю.А., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф., Дьяконова О.В., Соколова С.А. Полимеры с молекулярными отпечатками для пьезокварцевых сенсоров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 5. С. 853-854.
14. Соколова С.А., Дьяконова О.В., Зяблов А.Н. Особенности структуры ионообменных полиаминокислотных мембран, синтезированных при различных температурах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. №6. С. 893-903.
15. Бабушкина А.А., Бажулин А.П., Королев Ф.А. Методы спектрального анализа. М.: Наука, 1962. 510 с.

16. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Химия, 1971. С. 215-238.
17. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Пер. с англ. А.А. Слинкина, В.И. Якерсона, Т.И. Титовой: Под ред. В.И. Лыгина. М.: Мир, 1969. 514 с.
18. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул / Пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина. Под ред. Д.Н. Шигорина. М. 1957. С. 194-210.
19. Stuart B. Infrared spectroscopy : fundamentals and applications / B. Stuart. John Wiley & Sons, Ltd : 2004. 203 p.
20. Noel P.G. Roeges. A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures / Noel P.G. Roeges. John Wiley & Sons, Inc., 1994. 339 p.
21. Дьяконова О. В., Котов В. В., Воищев В. С. Разделение смесей электролитов при электродиализе с имидизированными полиамидокислотными мембранами // Теория и практика сорбционных процессов. 1999. Вып. 24. С. 33-36.

---

**Володина Лилия Викторовна** – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

**Дуванова Ольга Васильевна** – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

**Зяблов Александр Николаевич** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

**Селеменев Владимир Федорович** – д.х.н., проф. заведующий кафедрой аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел.: +7(473)220-83-62

**Соколова Светлана Анатольевна** – к.х.н., доцент кафедры химии ВГАУ; Воронеж, тел.+7(473)253-76-78

**Дьяконова Ольга Вячеславовна** – к.х.н., доцент кафедры химии ВГАУ; Воронеж, тел. +7(473)253-76-78

**Фалалеев Александр Владимирович** – к.х.н., старший научный сотрудник ВГУ; Воронеж

**Volodina Lilia V.** – postgraduate student department of analytical chemistry, Voronezh State University; Voronezh

**Duvanova Olga V.** - postgraduate student department of analytical chemistry, Voronezh State University; Voronezh

**Zyablov Alexander N.** – assistant professor Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University; Voronezh

**Selemenev Vladimir F.** – professor, head of Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Sokolova Svetlana A.** - assistant professor of Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh

**Dyakonova Olga V.** - assistant professor of Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh

**Falaleev Alexander V.** - Ph. D., Senior Researcher, Voronezh State University, Voronezh