

них карбоксильных групп; приеднания частици молекул ХТМА до верхнього вінця з подальшим розкриттям ангїдридного циклу під дією залишкової вологи, а також включення частици молекул ХТМА у порожнину  $\beta$ -ЦД по типу комплексів включення.

**РЕЗЮМЕ.** Методом пиролитической масс-спектрологии исследованы особенности структуры производных на основе  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -ЦД) и хлорида тримелитового ангидрида (ХТМА). Показано, что при синтезе  $\beta$ -циклодекстринсодержащих полимеров с участием ХТМА, вероятно, происходят три параллельных процесса: образование сложных эфиров циклодекстрина, которые дают поперечные шивки, и свободных карбоксильных групп; присоединение части молекул ХТМА к верхнему ободу ЦД с дальнейшим раскрытием ангидридного цикла под действием остаточной влаги, а также включение части молекул ХТМА в полость  $\beta$ -ЦД по типу комплексов включения.

**SUMMARY.** Thermal mass-spectrometry has been employed to investigate a structural features of the trimelitic anhydride chloride —  $\beta$ -cyclodextrin derivatives. It is possible, that three parallel processes take place under synthesis of the trimelitic anhydride chloride —  $\beta$ -cyclodextrin derivatives: formation of  $\beta$ -cyclodextrin esters that give cross-linked bonds, and free carboxyl groups; attachment of some molecules of trimelitic anhydride chloride to the upper rim of  $\beta$ -cyclodextrin with opening an anhydride cycle under the influence of residual moisture; and inclusion of some TMA molecules into the cyclodextrin cavity.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

Надійшла 14.04.2010

УДК 541.64

**И.А. Савченко, А.Т. Синюгина, Н.А. Давиденко, В.Г. Сыромятников,  
С.Л. Студзинский, А.Ю. Колендо**

## **ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА И ИХ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Синтезированы и охарактеризованы пленки полимерных композиций на основе полимерных матриц различной природы с добавками азокрасителей и их металлокомплексов, а также координационный полимер с азохромфорами в основной цепи на основе 8-оксихинолина. Исследованы спектры оптического поглощения и пропускания линейно поляризованного света пленок полимерных систем до и во время включения внешнего

© И.А. Савченко, А.Т. Синюгина, Н.А. Давиденко, В.Г. Сыромятников, С.Л. Студзинский, А.Ю. Колендо, 2011

1. Janus L., Grini G., El-Rezzi V. // *Reactive and Functional Polymers*. -1999. -**42**. -P. 173—180.
2. Kitaoka M., Hayashi K. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* -2002. -**44**. -P. 429—431.
3. Romo A., Penas F.J., Isasi J.R. et al. // *Reactive and Functional Polymers*. -2008. -**68**. -P. 406—413.
4. Martel B., Devassine M., Crini G. // *J. Polymer Science. Pt A*. -2001. -**39**. -P. 169—179.
5. Kitaoka M., Hayashi K. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* -2002. -**44**. -P. 429—431.
6. Romo A., Penas F.J., Isasi J.R. et al. // *Reactive and Functional Polymers*. -2008. -**68**. -P. 406—413.
7. Tang S., Kong L., Ou J. et al. // *J. Molecular Recognition*. -2006. -**19**. -P. 39—48.
8. Salipira K.L., Mamba B.B., Krause R.W et al. // *Environ. Chem. Lett.* -2007. -**5**. -P. 13—17.
9. Gazpio C., Sanchez M., Isasi J.R. et al. // *Carbohydrate Polymers*. -2008. -**71**. -P. 140—146.
10. Flores J., Jimenez V., Belmar J. et al. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* -2005. -**53**. -P. 63—68.
11. Berto S., Bruzzoniti M. C., Cavalli R. et al. // *Ibid.* -2007. -**57**. -P. 631—636.
12. Berto S., Bruzzoniti M.C., Cavalli R. et al. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* -2007. -**57**. -P. 637—643.
13. Li F., Sun X., Zhang H. et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* -2007. -**105**. -P. 3418—3425.
14. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / Пер. с англ. -М.: Мир, 1967.
15. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1980.
16. Рябов С.В., Бойко В.В., Бортицкий В.І. та ін. // *Укр. хим. журн.* -2009. -**75**, № 11. -С. 58—62.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
18. Каталог сокращенных масс-спектров. -Новосибирск: Наука, 1981.

электрического поля. Обнаружено влияние внешнего электрического поля на пропускание полимерными пленками линейно поляризованного света на длине волны поглощения азокрасителей (соответствует  $\pi\pi^*$ -полосе поглощения азофрагментов). Изучено влияние природы матрицы, наличия ионов металла и особенностей координации азохромофоров с ними на электрооптические свойства полученных полимерных материалов.

**ВВЕДЕНИЕ.** Пленки полимерных композиций (ППК), содержащие добавки азокрасителей [1—3] или азобензольные боковые группы [4—7], представляют интерес с точки зрения возможности их использования в качестве оптически активных сред [8].

В последние годы сформировалось новое научное направление, изучающее полимерные металлокомплексы. Значительный интерес к таким полимерам обусловлен их необычными свойствами, которые определяются не только природой входящих в них металлов, но и природой полимерной матрицы. Полимеры на основе азокрасителей могут выступать в качестве таких матриц, что позволяет их использовать для регистрации оптических голограмм, материалов для записи информации, электрооптических модуляторов света [9—12].

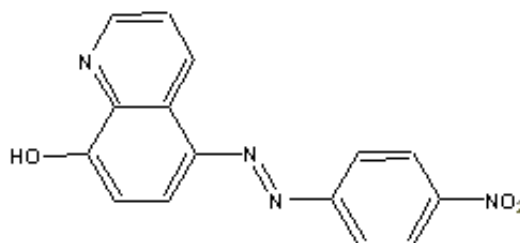
Существуют различные пути введения азобензольного хромофора в полимерную матрицу — механическое введение хромофоров в полимер и получение полимеров, содержащих химически связанные азохромофоры в боковой или в основной цепи макромолекулы. Каждая система имеет свои преимущества и недостатки.

Под действием линейно поляризованного света, поглощаемого азохромофорами и приводящего к изомеризации последних, в соответствующих полимерных пленках индуцируется оптическая анизотропия (эффект Вейгера). Фотоиндуцированная поляризация при комнатной температуре может сохраняться достаточно долго. Изменение наведенной поляризации возможно внешним тепловым или механическим воздействием, при облучении светом, а также во внешнем электрическом или магнитном поле. Во внешнем электрическом поле происходит переориентация дипольных моментов азохромофоров,

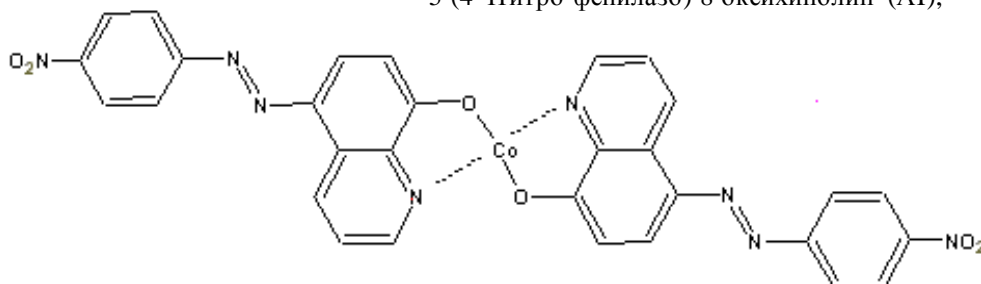
что позволяет использовать вышеупомянутые ППК в средах для электрооптических модуляторов [13, 14]. Известно, что к проявлению фотоиндуцированной оптической анизотропии способны ППК с добавками азокрасителей на основе 8-оксихинолина [15—19].

Цель данной работы — исследование влияния природы полимерной матрицы и наличия иона металла на электрооптические свойства полученных полимерных материалов. Нами произведен синтез различных полимерных матриц, азокрасителей на основе 8-оксихинолина, их металлокомплексов, а также кобальт-содержащего поликомплекса с азохромофорами в основной цепи.

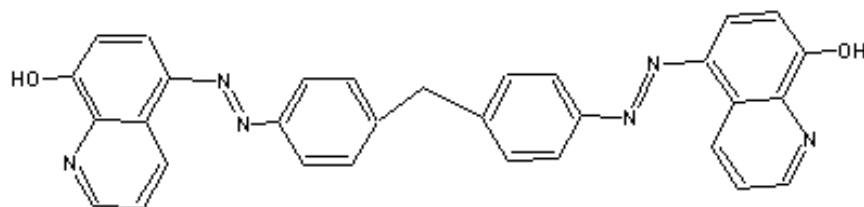
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В качестве объектов исследования нами были синтезированы соединения следующей структуры:



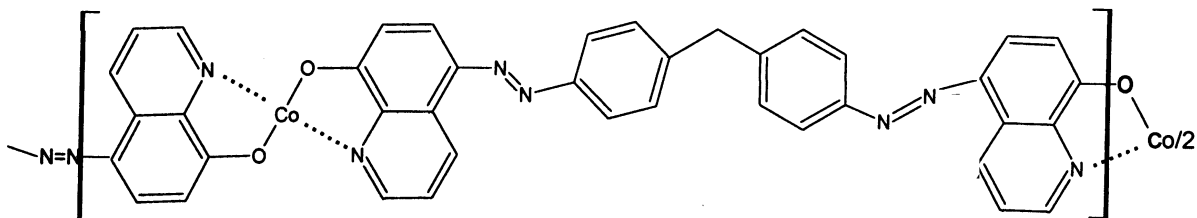
5-(4'-Нитро-фенилазо)-8-оксихинолин (AI);



комплекс 5-(4'-нитро-фенилазо)-8-оксихинолина с кобальтом (AI-Co);



5,5'-[метиленис[4,1-фенилен(E)-диазо-2,1]]-8-гидроксиинолин (AII);



координационный полимер 5,5'-{метиленис[4,1-фенилен (E)-диазо-2,1]}-8-гидроксихинолина с кобальтом (АII-Co).

В качестве полимерных матриц были получены следующие сополимеры: сополимер бутилметакрилата (БМА) с нонилметакрилатом (НМА), сополимер акрилонитрила (АН) с нонилметакрилатом (НМА), сополимер 4-фталимидофенилметакрилата (ФТИФМА) с метилметакрилатом. Выбор мономеров для сополимеризации был ориентирован на получение матриц с разными свойствами: с низким значением вязкости, высокой эластичностью, различной величиной свободного объема и полярностью в связи с их влиянием на электрооптические свойства полученных полимерных композитов.

Синтез азокрасителей проводили по известной методике [20], полимерных матриц — сополимеризацией различных мономеров, а соответствующих металлокомплексов и кобальт-содержащего поликомплеса — реакцией комплексообразования.

Азокрасители синтезировали по классической схеме диазотирования производных анилина с дальнейшим азосочетанием полученных полупродуктов с 8-гидроксихинолином.

5-(4'-Нитро-фенилазо)-8-гидроксихинолин (AI). Выход 96%.  $^1\text{H NMR}$  (400 мГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 6.63 (1H, d,  $J=23$  Гц); 7.53 (1H, dd,  $J=21$  Гц); 7.80 (2H, d,  $J=23$  Гц); 8.20 (2H, d,  $J=23$  Гц); 8.22 (2H, d,  $J=18$  Гц); 8.65 (1H, s); 9.16 (1H, d,  $J=21$  Гц).  $T_{\text{пл}}=310$  °С.

5,5'-{Метиленис[4,1-фенилен (E)-диазо-2,1]}-8-гидроксихинолин (AII). Выход 85%.  $^1\text{H NMR}$  (400 мГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 3.99 (2H, s,  $-\text{CH}_2$ ); 7.45 (4H, d,  $J=22$  Гц); 7.69 (2H, dd,  $J=21$  Гц); 7.90 (2H, d,  $J=21$  Гц); 7.92 (2H, d,  $J=22$  Гц); 8.95 (2H, s); 9.28 (2H, d,  $J=21$  Гц).  $T_{\text{пл}}=240$  °С.

Соединение АII получено диазотированием диаминодифенилметана и последующей реакцией азосочетания с 2 молями 8-гидроксихинолина.

Нами были получены следующие полимерные матрицы: сополимер бутилметакрилата (БМА) с нонилметакрилатом (НМА) в соотношении 3:1, сополимер акрилонитрила (АН) с нонилметакри-

латом (НМА) в соотношении 1:1, сополимер 4-фталимидофенилметакрилата (ФТИФМА) с метилметакрилатом (1:1). 4-Фталимидофенилметакрилат был получен согласно методике [21].

Сополимеризацию соответствующих мономеров проводили в 10 %-м растворе ДМФА в присутствии азоизобутиронитрила (АИБН) в качестве инициатора (1 %) при 80 °С. Время сополимеризации составляло от 5 до 10 ч. Полученные сополимеры были очищены многократным пересаживанием из ДМФА в пропанол-2 и высушены в вакуумном шкафу при комнатной температуре до постоянной массы.

Поликомплес 5,5'-{метиленис[4,1-фенилен (E)-диазо2,1]}-8-гидроксихинолина (АII-Co) и комплес 5-(4'-нитро-фенилазо)-8-гидроксихинолина с кобальтом (AI-Co) получены обменной реакцией между солью  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и соответствующим хелатирующим агентом в спиртовом растворе в присутствии NaOH для регулирования pH системы. После перемешивания реакционной смеси в течение часа выпавший осадок комплекса фильтровали и сушили.

Образование комплексов подтверждено данными ИК-спектроскопии. На образование координационной связи через кислород и азот 8-оксихинолина указывает смещение полос колебаний  $\nu(\text{C}=\text{N})$  и  $\nu(\text{C}-\text{O})$  в коротковолновую область на 10—20  $\text{см}^{-1}$ . Также значительно уменьшается интенсивность полосы колебаний  $\nu(\text{OH})$  в области 3200—3500  $\text{см}^{-1}$  и наблюдается появление полос колебаний  $\nu(\text{Co}-\text{O})$  и  $\nu(\text{Co}-\text{N})$  в области 400—490  $\text{см}^{-1}$ , характерных для связей с металлом.

Для исследований были приготовлены образцы пленок синтезированного поликомплеса, а также полученных сополимеров с добавками азокрасителя или его металлокомплекса (5 % мас.). Образцы готовили в виде структур со свободной поверхностью (стеклянная подложка — электропроводящий слой  $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$  — ППК). Методика приготовления образцов описана в работе [13]. Толщина ППК составляла 2—3 мкм.

В образцах ППК измеряли: спектры оптической плотности ( $D$ ) в диапазоне длин волн света  $\lambda=400\text{—}900$  нм; величину  $\delta I_E = (I_E - I_0)/I_0$ , где  $I_0$  и  $I_E$  — интенсивности монохроматического света, прошедшего через образец до и после включения внешнего электрического поля соответственно. Для облучения образцов использовался линейно поляризованный свет. Образец помещали между двумя поляризаторами, угол между плоскостями поляризации которых составлял  $90^\circ$ . Измерения  $\delta I_E$  проводили после длительного (60 мин) облучения образца через поляризатор светом с  $\lambda > 400$  нм. Электрическое поле с напряженностью  $E = 1 \cdot 10^8$  В/м в ППК создавали так же, как в работах [22, 23] с помощью коронного электрического разряда. При этом направление создаваемого электрического поля было перпендикулярно плоскости образца и параллельно направлению распространения света облучения. Величину  $\delta I_E$  определяли в зависимости от времени ( $t$ ) после включения и выключения электрического поля  $E$  и от длины волны света  $\lambda$ . Все измерения выполнены при комнатной температуре, при которой предполагается практическое использование ППК.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Ранее нами были получены полимерные композиты на основе сополимера бутилметакрилат:нонилметакрилат (3:1) с добавками азокрасителей на основе 8-оксихинолина с донорным и акцепторным заместителями и их комплексов с кобальтом и исследованы их электрооптические свойства [23]. Наибольший электрооптический эффект проявил полимерный композит на основе БМА : НМА с добавками содержащего нитрогруппу азокрасителя АІ (5 % мас.), поэтому он был выбран для дальнейших исследований.

Для изучаемых в данной работе ППК были сняты спектры поглощения. В видимой области света поглощение определяется фотовозбуждением азокромофорных групп, мало чувствительно к наличию иона металла в составе хромофоров и концентрации последних. После облучения образцов поляризованным светом из области поглощения азосоединений ( $< 650$  нм) при включении внешнего электрического поля интенсивность поляризованного света, прошедшего через образец, для всех исследуемых ППК уменьшается, а после выключения поля восстанавливается до первоначального значения (рис. 1, 2). Кинетику изменения интенсивности света от  $I_0$  до  $I_E$  после включения и от  $I_E$  до  $I_0$  после выключения электрического

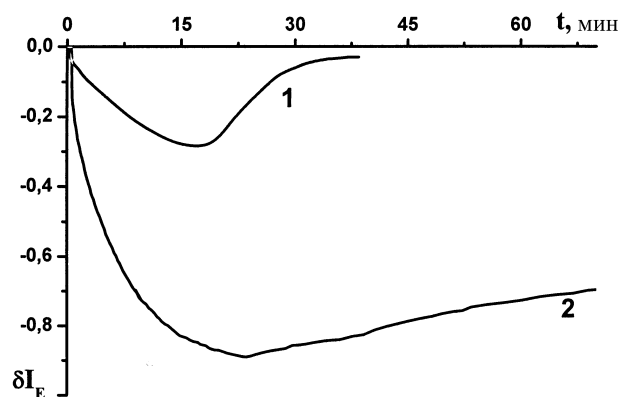


Рис. 1. Графики зависимости  $\delta I_E$  от времени  $t$  после включения внешнего электрического поля и его выключения спустя 20 мин ( $\lambda=650$  нм) в образцах ППК на основе АІ в матрицах БМА : НМА (1) и АН : НМА (2) после их облучения в течение 60 мин линейно поляризованным светом из области поглощения азосоединений.

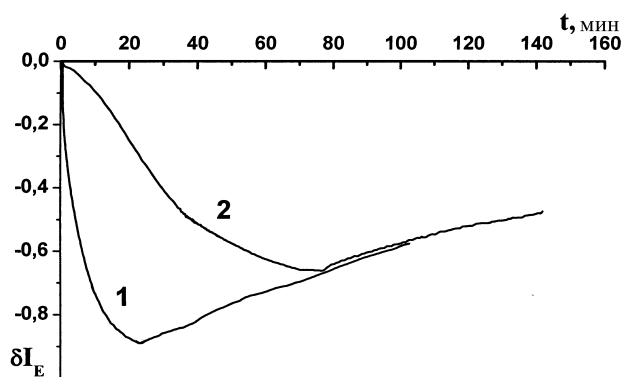


Рис. 2. Графики зависимости  $\delta I_E$  от времени  $t$  после включения и выключения внешнего электрического поля ( $\lambda=650$  нм) в образцах ППК на основе АІ (1), АІ-Со (2) в матрице АН : НМА после их облучения в течение 60 мин линейно поляризованным светом из области поглощения азосоединений.

го поля можно описать простыми соотношениями:  $I(t) = I_0 + (I_E - I_0)(1 - \exp(-t/t_{1E}))$  и  $I(t) = I_0 + (I_E - I_0) \cdot \exp(-t/t_{2E})$ . На рис. 1 представлены кинетики нарастания и спада электрооптического эффекта для образцов ППК на основе сополимера НМА : БМА (кривая 1) и АН : НМА (кривая 2) с добавками азокрасителя АІ. Постоянные времени основного процесса для ППК НМА : БМА + АІ  $\tau_{1E} = 5.5 \pm 0.5$  мин и  $\tau_{2E} = 2.5 \pm 1$  мин (кривая 1), а для ППК на основе АН : НМА + АІ  $\tau_{1E} = 6.0 \pm 0.6$  мин и  $\tau_{2E}$  составляет  $230 \pm 20$  мин (кривая 2).

В ППК на основе матрицы ФТИФМА : ММА с добавками красителя АІ электрооптический эф-

факт практически отсутствует (его величина порядка 0.1 %).

На рис.2 представлены кинетики нарастания и спада электрооптического эффекта для образцов ППК на основе сополимера АН:НМА с добавками азокрасителя АІ (кривая 1) и АІ-Со (кривая 2). Постоянная времени основного процесса для ППК на основе АН : НМА + АІ-Со  $\tau_{1E} = 30.0 \pm 1.5$  мин, а  $\tau_{2E}$  составляет  $360 \pm 30$  мин.

Влияние электрического поля на пропускание линейно поляризованного света увеличивается в рядах ППК:

1) ФТИФМА:ММА+АІ, БМА:НМА+АІ, АН:НМА+АІ — для ППК с различными полимерными матрицами и красителем АІ;

2) АН:НМА+АІ-Со, АН:НМА+АІ — в матрице АН:НМА при переходе от металлокомплекса АІ-Со к чистому азокрасителю АІ;

3) поликомплекс АІ-Со, система БМА:НМА+АІ-Со в ряду металлосодержащих систем.

На рис. 3 представлены графики спектральной зависимости  $\delta I_E$  от  $\lambda$ . Как видно из рисунка, после длительного облучения поляризованным светом с длиной волны из области поглощения азосоединений, влияние внешнего электрического поля на пропускание света усиливается в длинноволновой области поглощения исследуемых ППК, что согласуется с развитыми ранее модельными представлениями о электрооптических свойствах таких систем [24].

В исследуемых образцах фотоиндуцированная оптическая анизотропия ППК возникает в резуль-

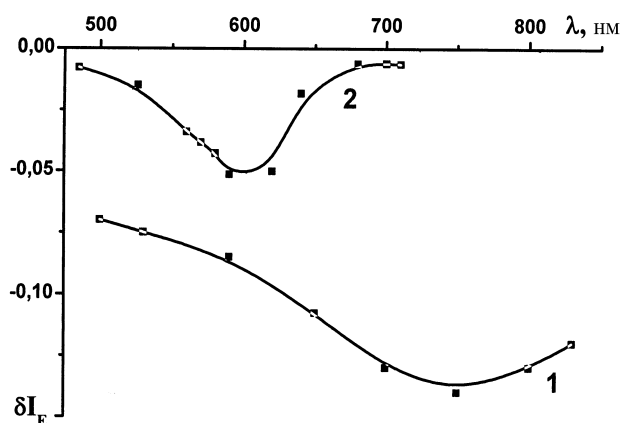


Рис. 3. Графики зависимости  $\delta I_E$  от  $\lambda$  через 3 мин после включения электрического поля, в образцах ППК на основе АІ в матрицах ВМА:НМА (1), АІ-Со (2) после их облучения в течение 60 мин линейно поляризованным светом из области поглощения азосоединений.

тате их облучения линейно поляризованным светом, приводящего к цис-транс-изомеризации азохромофоров. Внешнее электрическое поле оказывает ориентирующее воздействие на фотоиндуцированные дипольные моменты азосоединений, что проявляется в появлении электрооптического эффекта в области длин волн света из длинноволнового края поглощения этих азосоединений. Величины соответствующих постоянных времени значительно превосходят время зарядки геометрической емкости образцов и указывают на то, что повороты дипольных моментов изомеров азосоединений происходят медленно из-за большой вязкости полимерной матрицы и наличия стерических затруднений, обусловленных структурными особенностями соответствующих молекул.

Поскольку спектр поглощения фотоиндуцированных изомеров обычно батохромно смещен относительно спектра поглощения равновесных изомеров азосоединений [3, 4], то максимальное влияние внешнего электрического поля проявляется в видимой области света на длинноволновом краю их спектров поглощения. Во внешнем электрическом поле фотоиндуцированные дипольные моменты изменяют свою ориентацию относительно электрического вектора падающей световой волны, что приводит к изменению оптической анизотропии исследуемых пленок. Внешнее электрическое поле приводит к выстраиванию фотоиндуцированных диполей вдоль силовых линий поля, поляризованный свет меньше взаимодействует с этими диполями и величина  $\delta I_E < 0$ . Величина  $|\delta I_E|$  возрастает в ряду ППК, поликомплекс АІ-Со, система БМА:НМА+АІ-Со (рис. 3), возможно, из-за того, что в ППК с АІ-Со азохромофоры, связанные ионами металла, располагаются в основной цепи макромолекул полимера и фотоиндуцированная изомеризация затруднена по сравнению с молекулами АІ-Со, которые имеют высокую хромофорную подвижность в эластичных полимерных матрицах. Практически полное отсутствие электрооптического эффекта (порядка 0.1 %) в пленках полимерного композита АІ с матрицей на основе ФТИФМА:ММА, вероятно, объясняется жесткостью фталиимидных фрагментов в боковой цепи, которые образуют своеобразные жесткие "клетки", где молекулы азохромофора "закреплены" и не имеют возможности свободного поворота фотоиндуцированных дипольных моментов во время воздействия внешнего электрического поля и выстраивания их вдоль силовых линий поля.

Наибольшее значение  $|\delta I_E|$  в ППК с АІ и по-

лимерной матрицей АН:НМА (рис. 1) можно объяснить образованием в образце под действием внешнего электрического поля областей (доменов), характеризующихся высокой степенью ориентации электрических дипольных моментов молекул азокрасителя, а также наличием полярных нитрильных групп акрилонитрила, которые дополнительно увеличивают дипольный момент, наведенный в образце. Нельзя также в этом случае исключить из рассмотрения и возможность усиления эффекта благодаря сопровождающему ориентацию диполей азокрасителя и полярных нитрильных групп полимера процессу подстройки структурно-мягкой полимерной матрицы. Меньшее значение  $|\delta I_E|$  в ППК, содержащих АІ-Со, по сравнению с ППК на основе АІ (рис. 2) можно объяснить тем, что координация хромофоров красителя АІ с ионом  $Co^{2+}$  в составе молекулы АІ-Со увеличивает стерические затруднения для поворотов молекулы азосоединения во внешнем электрическом поле. С этим согласуются также существенно большие значения постоянных времени  $\tau_{1E}$  и  $\tau_{2E}$  для ППК на основе АІ-Со и полимерной матрицы АН:НМА по сравнению с ППК, содержащими АІ в той же матрице, что также можно объяснить замедленной динамикой переориентаций сравнительно объемных молекул металлокомплекса АІ-Со во внешнем электрическом поле.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, нами получен ряд новых азосодержащих полимерных композиций на основе полимерных матриц различной природы с добавками азокрасителя и его металлокомплекса с ионами кобальта (II), а также соответствующего координационного азополимера с кобальтом, содержащего азохромофоры в основной цепи. Исследованы особенности проявления электрооптического эффекта в них. Изучено влияние природы полимерной матрицы, наличия ионов металла и особенностей его координации с азохромофорами на электрооптические свойства полученных полимерных материалов.

Показано, что природа полимерной матрицы сильно влияет на электрооптические свойства исследуемых полимерных композитов. Наилучшими, с точки зрения электрооптических свойств, оказались азосодержащие ППК, где в качестве матрицы используется полимер с гибкими макромолекулами, содержащими в своем составе полярные группы, способствующие процессу ориентации диполей молекул азокрасителя во внешнем электрическом поле. Электрооптический эффект

в таких системах может достигать значительной величины.

Обнаруженные закономерности расширяют представления о влиянии электрического поля на фотоиндуцированные процессы в полимерных композитах с азохромофорами и могут быть использованы для дальнейшей оптимизации свойств таких систем с целью их применения в оптических системах записи, хранения и обработки информации и в поляризационной голографии.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано і охарактеризовано плівки полімерних композицій на основі полімерних матриць різноманітної природи з добавками азобарвників та їх металокомплексів, а також координаційний полімер з азохромофорами в основному ланцюзі на основі 8-оксихіноліну. Досліджено спектри оптичного поглинання і пропускання лінійно поляризованого світла плівок полімерних систем до і під час включення зовнішнього електричного поля. Спостерігається вплив зовнішнього електричного поля на пропускання полімерними плівками лінійно поляризованого світла на довгохвильовій межі поглинання азобарвників (яка відповідає  $\pi\pi^*$ -смузі поглинання азофрагментів). Вивчено вплив природи матриці, наявності йонів металу і особливостей координації азохромофорів з ними на електрооптичні властивості одержаних полімерних матеріалів.

**SUMMARY.** Polymeric composites films based on polymer matrix of different nature doped azo dyes and their complexes with cobalt and coordinative polymer with azochromophores in the main chain based 8-hydroxyquinoline are obtained and characterized. Linear polarized light absorption and transmission spectrum of polymeric films before and during external electric field switching on are investigated. The influence of the external electric field on the polymeric films transmission of linear polarized light in the azo dyes absorption range (corresponding  $\pi\pi^*$  azo fragments absorption range) are observed. The effect of matrix nature, the presence of metal ions and coordination peculiarity of azochromophores with them on electro-optical properties of obtained polymeric materials are studied.

1. Yesodha S., Sadashiva C., Pillai P., Tsutsumi N. // Prog. Polymer Sci. -2004. -**29**, № 1. -P. 45.
2. Ribierre J., Cheval G., Huber F. et al. // J. Appl. Phys. -2002. -**91**. -P. 1710.
3. Janus K., Matczyszyn K., Sworakowski J. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2002. -**361**. -P. 143.
4. Yaroshchuk O., Tereshchenko A., Zakrevsky Yu, Shanski I. // Ibid. -2001. -**361**. -P. 187.
5. Ichimura K. // Chem. Rev. -2000. -**100**. -P. 1847.
6. Li N., Lu J., Xu Q. et al. // High Performance Polymer. -2007. -**19**, № 3. -P. 356.
7. Davidenko N., Savchenko I., Davidenko I. et al. //

- Techn. Phys. -2007. -**52**, № 4. -P. 451.
8. *Uraev D., Shmalhausen V., Simonov A. et al.* // Proc. SPIE. -2003. -**142**. -P. 5135.
  9. *Du N., Mei Q., Lu M.* // Synthetic Metals. -2005. -**149**. -P. 193.
  10. *Oliveira O., Santos S., Balogh D. et al.* // Advances in Colloid and Interface Science. -2005. -**116**. -P. 179.
  11. *Zhao X., Wang M.* // Xpress Polymer Lett. -2007. -**1**, № 7. -P. 450.
  12. *Cao H.Z., Zhang W., Zhu J. et al.* // Ibid. -2008. -**2**, № 8. -P. 589.
  13. *Savchenko I., Davidenko N., Davidenko I. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2008. -**497**. -P. 316/(648).
  14. *Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A. et al.* // J. Appl. Phys. -2008. -**103**, № 9. -P. 094223.
  15. *Landing W., Haraldsson C., Paxeus N.* // Anal. Chem. -1988. -**58**. -P. 3031.
  16. *Du N., Mei Q., Lu M.* // Synthetic Metals. -2005. -**149**. -P. 193.
  17. *Zidan A., El-Said A., El-Meligy M. et al.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. -2000. -**62**. -P. 665.
  18. *Pan L., Yang Q., Jin M. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. -2004. -**37**. -P. 1002.
  19. *Cao H., Zhang W., Zhu J. et al.* // Ibid. -2008. -**2**, № 8. -P. 589.
  20. *Kulberg L.* Synthesis of organic reagents for inorganic analysis. -Gos.nauchno-tekh.izdat.khim.lit, 1947. -P. 30.
  21. *Колендо А.Ю., Сыромятников В.Г.* // Вестн. КГУ. -1988. -**29**. -С. 56—59.
  22. *Davidenko N., Davidenko I., Savchenko I. et al.* // High Energy Chemistry. -2008. -**42**, № 2. -P. 123.
  23. *Davidenko N., Davidenko I., Savchenko I. et al.* // Functional Materials. -2009. -**16**, № 3. -P. 335—338.
  24. *Yue Thao, Tomiki Ikeda.* Smart Light-Responsive Materials. -London: Wiley, 2009.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Поступила 29.09.2010

УДК 544.725+544.722.21+577.21; 678:541.6:39

**Л.А. Горбач, О.О. Бровко, О.А. Слінченко, Л.А. Гончарова, Л.М. Сергєєва, Т.А. Сергєєва**

### **КОЛОРИМЕТРИЧНІ ТЕСТ-СИСТЕМИ НА ОСНОВІ МОЛЕКУЛЯРНО-ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО РОЗПІЗНАВАННЯ МАЛИХ БІООРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ\***

З поєднанням технології молекулярного імпринтингу та принципу взаємопроникних полімерних сіток отримано молекулярно-імпринтовані акрилат-олігоуретанаакрилатні та композиційні селективні до креатиніну полімерні мембрани. Продемонстровано можливість застосування отриманих МІП-мембран як принципово нових полімерних колориметричних тест-систем для кількісного визначення креатиніну патологічних концентрацій, які працюють за принципом “лакмусового папірця”.

*ВСТУП.* Для своєчасної діагностики захворювань важлива точна інформація щодо вмісту креатиніну у крові та сечі. У практично здорових дорослих людей ці показники відносно постійні (62—115 мкМ), але їх патологічне збільшення свідчить про наявність гострих або хронічних захворювань нирок, променевої хвороби, гіпертиреозу. У зв'язку з цим актуальним є розроблення швидких та ефективних експресних методів контролю вмісту креатиніну патологічних концентрацій, які людина могла б легко проводити самостійно в домашніх умовах, без залучення дорогого обладнання. Враховуючи вищезначене, були створені

колориметричні аналітичні тест-системи медичного призначення у формі молекулярно-імпринтованих полімерних (МІП) мембран. Одержання полімерів за технологією молекулярного імпринтингу (матричної полімеризації) [1—6] дозволяє формувати у структурі сітчастих полімерів активні сайти зв'язування, які можуть моделювати дію біологічних рецепторів і селективно розпізнавати певні молекули. Селективність при розпізнаванні молекул досягається оптимальним підбором функціонального мономера (ФМ), який є проміжною ланкою між полімерною сіткою та молекулою-матрицею — шаблоном: з першою він сполучений ко-

\* Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України.