

Султанов Ю.М.

СИНТЕЗ ОСМИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ СОДЕРЖАЩИХ АМИННЫЕ И КАРБОКСИЛЬНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Sultanov Yu.M.

SYNTHESIS OF OSMIUM COMPLEXES ON THE BASE OF NEW POLYMERS CONTAINING AMINE AND CARBOXYLIC FUNCTIONAL GROUPS

Получены осмиевые комплексы взаимодействием хлористого бипиридила ($Os(bipy)_2Cl_2$) и хлористого диметилбипиридила ($Os(dimebipy)_2Cl_2$) осмия с синтезированным рядом полимеров на основе 1-(3-аминопропил)-имидазола, метилакрилата, акриловой кислоты, бутилакрилата. Показано, что осмиевые комплексы полученных полимеров с хлористым бипиридилем и с хлористым диметилбипиридилем могут быть использованы в качестве эффективных медиаторов для безреагентных амперометрических биосенсоров.

Ключевые слова: синтез полимеров, полимерные комплексы, осмий.

Osmium complexes by interaction osmium bipyridyl chloride ($Os(bipy)_2Cl_2$) and dimethylbipyridil chloride ($Os(dimebipy)_2Cl_2$) with a number of synthesised polymers on the base of 1-(3-aminepropyl)-imidazole, methylmethacrylate, acrylic acid and butylacrylate have been obtained. It have been shown that osmium complexes of the obtained polymers with bipyridyl chloride and dimethylbipyridil chloride could be used as effective mediators for reagentless amperometric biosensors.

Key words: synthesis of polymers, polymer complexes, osmium.

Диэлектрические свойства, то есть неспособность проводить электрический ток, долгое время рассматривались как качества, естественным образом присущие большинству полимерных материалов. Действительно, именно диэлектрические свойства полимеров являются их важнейшим достоинством, определяющим многочисленные практические применения.

Однако в последние годы были открыты новые полимерные материалы с электропроводностью, лишь ненамного уступающей электропроводности металлов. Их открытие должно привести к появлению новых типов электронных и оптоэлектронных устройств и положить начало исследованиям в области синтеза и изучения свойств подобных материалов.

Создание ферментных биосенсоров — трудоемкая задача, основной проблемой которой является получение электропроводящего редокс-полимерного носителя, удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к медиаторам высокочувствительных биосенсоров.

Эффективный перенос электрона от активного центра иммобилизованного на электроде биосенсора фермента к поверхности самого электрода является важной предпосылкой получения высокочувствительных и селективных безреагентных амперометрических биосенсоров. Это может быть достигнуто использованием в качестве медиаторов модифицированных полимеров, являющихся иммобилизационной матрицей для фермента [1-3].

Поток электронов при данной концентрации субстрата имеет диффузионные ограничения и зависит от скорости переноса электронов от активного центра

иммобилизованного фермента к поверхности электрода [4, 5]. Скорость переноса электрона в модифицированном полимере сильно зависит от структуры полимерной композиции [6], которая в свою очередь определяется молекулярным строением полимера. Кроме того, все реакции, протекающие в полимерном слое, зависят от скорости доставки субстрата к активным центрам фермента, что также определяется структурой полимера.

Представляло интерес получение новых электропроводящих полимеров, являющихся основой для получения иммобилизационной матрицы при создании высокоэффективных биосенсоров. В качестве основы для иммобилизационной матрицы были выбраны сополимеры 1-(3-аминопропил)-имидазола с метилметакрилатом, акриловой кислотой и н-бутилакрилатом. С целью улучшения электропроводности иммобилизационной матрицы были использованы хлористый бипиридил ($\text{Os}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$) и хлористый диметилбипиридил ($\text{Os}(\text{dimebipy})_2\text{Cl}_2$) осмия для получения осмиевых комплексов с синтезированными сополимерами.

Целью данной работы была разработка технологии получения осмиевых комплексов на основе модифицированных сополимеров 1-(3-аминопропил)-имидазола с улучшенными электрохимическими свойствами для использования в качестве эффективных медиаторов высокочувствительных безреагентных амперометрических биосенсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Был использован 1-(3-аминопропил)-имидазол (АПИ) - производство Sigma-Aldrich (Германия). Метилметакрилат (ММА), акриловая кислота (АК), н-бутилакрилат (БА) и трет-бутилпероксид (ТБПО) были получены от Fluka (Швейцария). ТБПО перед использованием был разбавлен водой в соотношении 3:2. Метилакрилат (МА) был получен от Acros (США), 2-изопропанол (ИП), KCl, HCl, NaOH, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 и дистиллированная вода высокой чистоты – от J.T.Baker (Голландия). Хлористый бипиридил ($\text{Os}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$) и хлористый диметилбипиридил ($\text{Os}(\text{dimebipy})_2\text{Cl}_2$) осмия были получены как описано в работе [7].

Для проведения электрохимических исследований был использован потенциостат AutolabPGSTAT12 (EcoChemieBV, Голландия), подсоединенный к персональному компьютеру с программным обеспечением GPES 4.9. Амперометрические измерения при постоянном потенциале проводили на BiometraEP30 с электрохимическим детектором (BiometraGmbH, Германия).

В качестве рабочего электрода использовали платиновый электрод ($\varnothing 1$ мм), электрод сравнения был Ag/AgCl (3МКCl), а в качестве вспомогательного использовали платиновую проволоку.

Газовый хроматограф (НР 5890), соединенный с масс-спектрометром (5970 серии, масс селективный детектор), использовали для идентификации функциональных мономеров. Для хроматографического разделения использовали капиллярную колонку длиной 30 м и диаметром 0,25 мм. Газом носителем являлся гелий. Температура определения была 250°C .

^1H ЯМР спектры снимали с помощью BrukerDPX 200 (200.13 МГц) и DRX 400 (400.13МГц).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения ряда сополимеров на основе 1-(3-аминопропил)-имидазола, метилакрилата, акриловой кислоты, бутилакрилата на первом этапе взаимодействием АПИ с МА был синтезирован мономер (АПИ+МА), содержащий аминные и карбоксильные группы. Для получения мономера 100 ммоль АПИ растворяли в 40 мл изопропанола. Затем 100 ммоль МА в 20 мл изопропанола при перемешивании и

комнатной температуре медленно добавляли к раствору АПИ. Реакционную смесь выдерживали в течение длительного времени (12-16 часов).

Схема получения мономера АПИ+МА приведена на рис. 1.

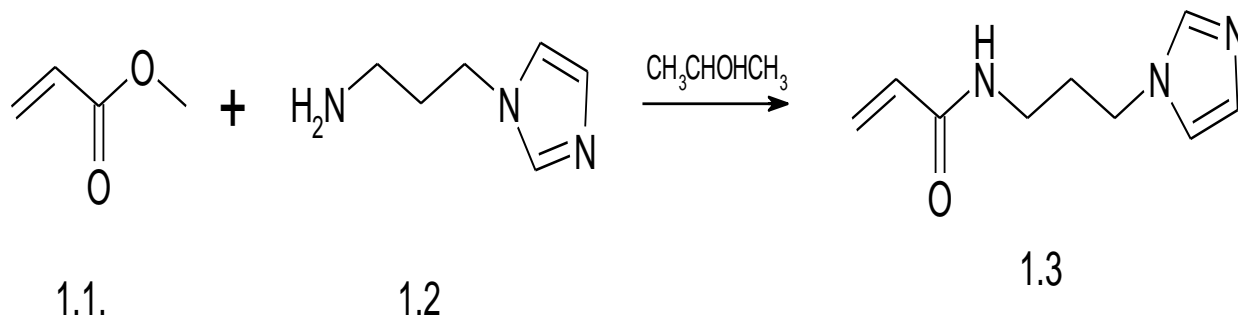


Рисунок 1 -Схема получения мономера АПИ+МА

Характеристики продукта реакции определяли с помощью газового хроматографа, соединенного с масс-спектрометром и с помощью ¹H ЯМР. На хроматограмме был получен один пик, свидетельствующий о высокой чистоте полученного продукта. Выход продукта составил практически 100%, масса его соответствовала массе ожидаемого мономера. Данные ЯМР спектроскопии подтвердили эти результаты.

Полученный мономер подвергали радикальной сополимеризации с АК, БА и ММА в различных соотношениях в присутствии трет-бутилпероксида и щелочи при температуре 80-90°C в течение 5 часов. Схема получения сополимера приведена на рис. 1.

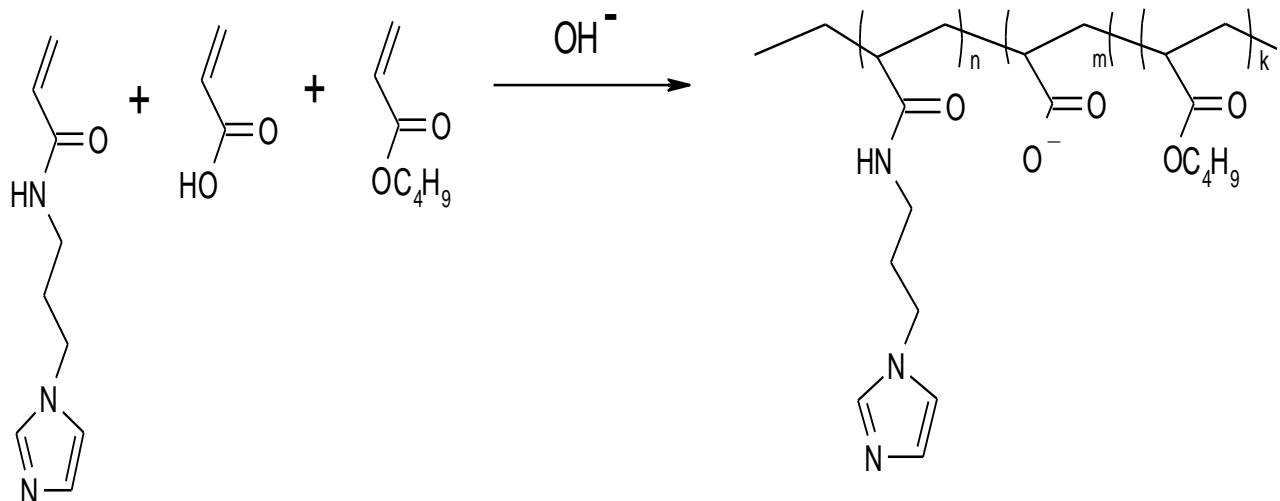


Рисунок 2 - Схема получения полимеров

Соотношения исходных веществ полученных сополимеров приведены в таблице 1.

Основными требованиями, предъявляемыми к полимерам, используемым для получения безреагентных биосенсоров, являются растворимость в воде и способность осаждаться при изменении рН.

Таблица 1 - Соотношения исходных веществ сополимеров (в ммольях)

Сополимер	Мономер АПИ + МА	АК	БА	ММА
1	3	4	5	-
2	4	4	4	-
3	4	3	5	-
4	3	3	5	1
5	3	3	3	3
6	3	3	4	2

Полученные сополимеры имели цвет от белого до светло-желтого. Затем полученные сополимеры были разбавлены водой и проверены на способность к осаждению при изменении рН. После чего, синтезированные сополимеры, способные к осаждению, были нанесены на электрод путем совместного электроосаждения вместе с ферментом на аноде. По результатам исследований были найдены значения максимального тока (I_{max}) и констант Михаэлиса K_m .

Электрохимические свойства полученных сополимеров приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Электрохимические свойства полученных сополимеров

Сополимер	I_{max} , нА	K_m
1	198,3	6,9
2	262,0	9,3
3	250,0	11,7
4	1303,0	2,5
5	365,0	15,2
6	374,5	5,8

Обнаружено, что биосенсоры, приготовленные на основе синтезированных сополимеров, обладают высокой чувствительностью по отношению к субстрату.

Затем с целью улучшения электропроводящих свойств полимеров были получены металлополимерные комплексы. В качестве металла для этих комплексов был выбран осмий. Металлополимерные комплексы осмия на основе синтезированных сополимеров были получены с хлористым бипиридилем ($Os(bipy)_2Cl_2$) и диметилбипиридилем ($Os(dimebipy)_2Cl_2$) осмия. Металлополимерные комплексы осмия получали взаимодействием хлористого бипиридила осмия $Os(bipy)_2Cl_2$ или диметилбипиридила осмия $Os(dimebipy)_2Cl_2$ с синтезированными сополимерами на основе АПИ в тетрагидрофуране при перемешивании и температуре 80-90 °С в течение 3 суток.

Схема получения комплексов осмия приведена на рис. 3.

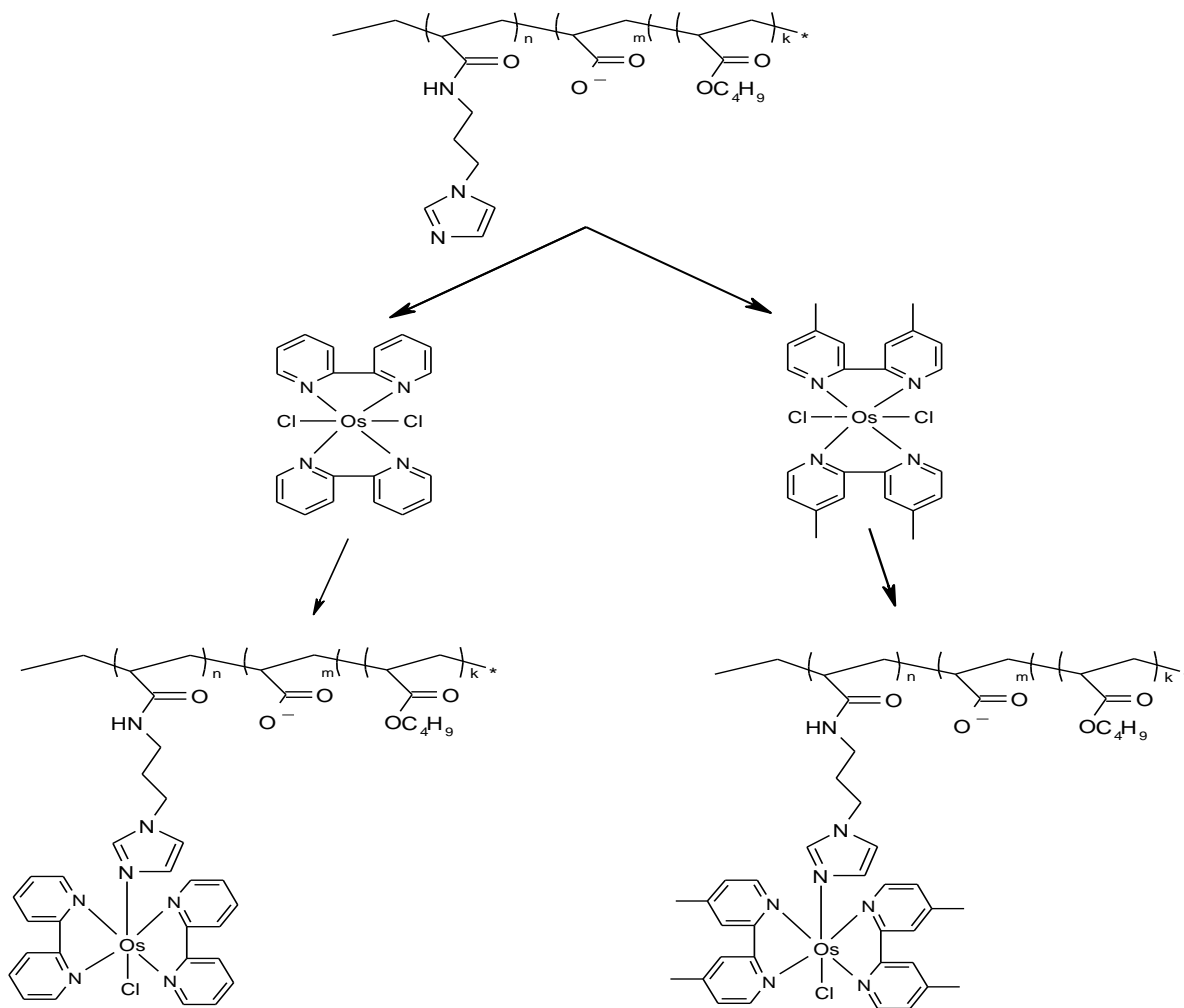
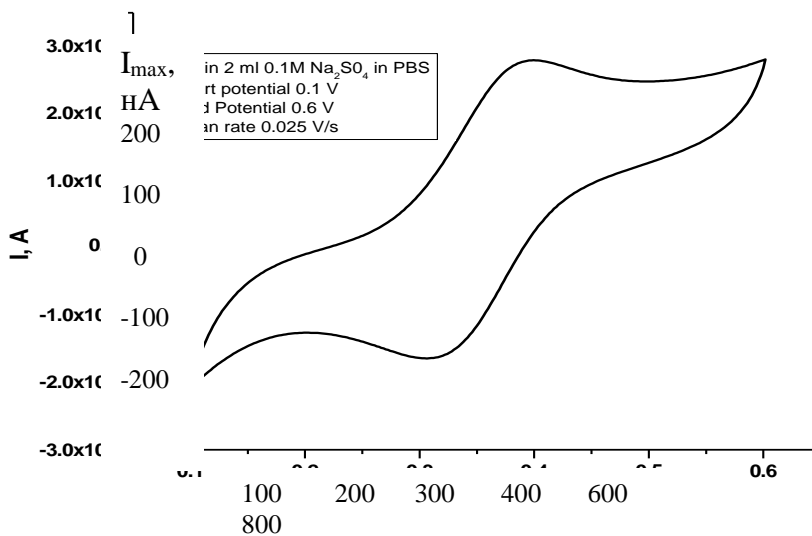
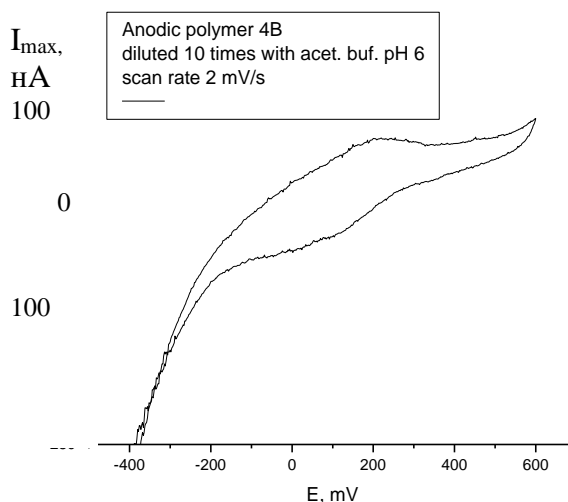


Рисунок 3 - Схема получения осмиевых комплексов

Полученные осмиевые комплексы охарактеризованы циклической и дифференциально-импульсной вольтамперометрией. Циклические вольтамперограммы приведены на рис. 4 .



a)



б)

Рисунок 4 -Циклическая вольтамперограмма осмиевых комплексов сополимеров с а) Os(bipy)₂Cl₂ и б) Os(dimebipy)₂Cl₂

Дифференциально-импульсная вольтамперометрия показала, что комплексы на основе Os(bipy)₂Cl₂ имеют окислительный потенциал около 350 мВ, а на основе Os(dimebipy)₂Cl₂ около 200 мВ и могут быть использованы для дальнейшего применения в качестве медиаторов для биосенсоров.

Таким образом, получены новые сополимеры, содержащие аминные и карбоксильные функциональные группы. Полученные осмиевые комплексы на основе новых сополимеров, содержащих аминные и карбоксильные функциональные группы, могут быть использованы в качестве медиаторов для высокочувствительных безреагентных амперометрических биосенсоров.

Автор выражает благодарность профессору В.Шуманну из Рурского университета (Бохум, Германия) за помощь в проведении синтезов полимеров и электрохимических исследований.

Библиографический список:

1. Degani Y., Heller A. // J. Am. Chem. Soc. 1989, v. 111, p.2357-2358.
2. Heller A. // Accounts of Chemical Research, 1990, v. 23, p.128-134.
3. Kashiwagi Y., Pan Q., Yanagisawa Y. et al. // Denki Kagaku. 1994, v.62, p.1240-1246.
4. Badia A., Carlini R., Fernandez A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1993, v. 115, p. 7053-7060.
5. Battaglini F., Barlett P.N., Wang J.H. // Anal. Chem. 2000, v.72, p.502-509.
6. De Lumley-Woodyear T., Rocca P., Lindsay J. et al. // Anal. Chem. 1995, v.67, p. 1332-1338.
7. Habermüller K., Ramanavicius A., Laurinavicius V., Schuhmann W. // Electroanalysis, 2000, v.12, p.1383-1389.