

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

КАО НЬЯТ ЛИНЬ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ  
РАСТВОРАХ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ  
СЕНСОРАМИ

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия  
(Химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
доцент Зяблов А.Н.

Воронеж – 2019 г.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	9
1.1. Молекулярно-импринтированные полимеры.....	9
1.1.1. Способы получения молекулярно-импринтированных полимеров.....	9
1.1.2. Области применения молекулярно-импринтированных полимеров.....	14
1.2. Методы исследования свойств молекулярно- импринтированных полимеров.....	16
1.2.1. Физико-химические методы исследования свойств полимеров.....	16
1.2.2. Квантово-химическое моделирование химических структур.....	20
1.3. Пьезоэлектрические сенсоры в анализе карбоновых кислот.....	24
Заключение к главе 1.....	27
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	28
2.1. Карбоновые кислоты, их физико-химические свойства.....	28
2.2. Продукты переработки этилового спирта.....	31
2.3. Свойства молекулярно-импринтированных полимеров.....	33
2.4. Метод ИК-спектроскопии.....	35
2.5. Метод хромато-масс-спектрометрии.....	37
2.6. Методы квантово-химического моделирования.....	38
2.6.1. Основы теории функционала плотности.....	38
2.6.2. Характеристики вычисляемых параметров.....	41
2.7. Сорбция карбоновых кислот в статическом режиме.....	42
2.8. Пьезосенсорный способ определения.....	44
2.9. Статистическая обработка результатов.....	46

Глава 3. Квантово-химическое моделирование молекулярно-импринтированных полимеров и исследование их свойств.....	48
Заключение к главе 3.....	75
Глава 4. Определение карбоновых кислот в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами.....	77
4.1. Определение карбоновых кислот сенсорами на основе МИПов в модельных растворах.....	77
4.2. Определение карбоновых кислот в промежуточных продуктах производства пищевого этанола.....	86
Заключение к главе 4.....	90
Выводы.....	92
Список сокращений и условных обозначений.....	94
Список литературы.....	96
Приложение.....	118

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность работы.**

Аналитический контроль содержания карбоновых кислот и их производных является важной задачей многих производств химической и пищевой промышленности, фармации, косметологии, парфюмерии и т.д. Данные аналиты содержатся в пище растительного и животного происхождения, а также в продуктах их переработки – жирах и маслах, являясь важным компонентом многих продуктов питания человека. В ряде случаев карбоновые кислоты могут выступать в качестве примесей, изменяя свойства конечного продукта. Так производство ректифицированного этилового спирта сопряжено с появлением уксусной, масляной, пропионовой и других кислот, ухудшающих органолептические свойства этанола и оказывающих негативное влияние на здоровье человека. Широкое применение карбоновых кислот и их производных в различных областях промышленности определяет актуальность совершенствования методов их определения в различных средах.

В настоящее время для оценки химического состава технологических сред используют, как правило, хроматографические методы, требующие дорогостоящего оборудования, стандартных растворов и высокой квалификации обслуживающего персонала. В связи с чем возникает необходимость в разработке простых, надежных и дешевых экспресс-способов контроля содержания примесей в технологических растворах на различных этапах производства продукта. Эта задача может быть решена с использованием пьезоэлектрических сенсоров, селективность которых достигается модифицированием поверхности их электродов различными сорбентами, в частности молекулярно-импринтированными полимерами (МИП). При этом особый интерес представляют МИПы на основе полиимида, которые получают путем реорганизации и имидизации цепей полиамидокислоты (ПАК) в присутствии темплата. Полиимид с

молекулярными отпечатками обладает высокой термо- и химической стойкостью и другими специфичными свойствами.

### **Степень разработанности темы.**

Молекулярно-импринтированные полимеры – перспективные материалы, используемые не только в качестве селективного покрытия в химических сенсорах, но и как сорбенты в процессах выделения и разделения веществ. Получение молекулярно-импринтированных полимеров, обладающих высокой селективностью к целевым молекулам, является сложной задачей, для решения которой целесообразно использование квантово-химического моделирования, позволяющего выбрать наиболее подходящие для импринтинга функциональный мономер, растворитель, молярные соотношения мономеров к темплату и т.д. Однако данные об использовании квантово-химического моделирования для прогнозирования условий синтеза молекулярно-импринтированных полимеров на основе полиимида с отпечатками карбоновых кислот в научной литературе отсутствуют.

**Цель работы.** Разработка способа определения карбоновых кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами в производственных растворах с обоснованием оптимальных соотношений реагентов в предполимеризационных комплексах методами квантовой химии.

### **Задачи работы:**

1. Выявить особенности межмолекулярных взаимодействий в системе карбоновая кислота – полиамидокислота и обосновать оптимальные соотношения предполимеризационная смесь – темплат для получения молекулярно-импринтированных полимеров.
2. Установить сорбционные характеристики молекулярно-импринтированных полимеров по отношению к карбоновым кислотам и оценить их способность распознавать молекулы–темплаты.

3. Апробировать пьезоэлектрические сенсоры, модифицированные молекулярно-импринтированными полимерами при определении карбоновых кислот в производственных растворах.

#### **Научная новизна.**

1. Определены оптимальные соотношения реагентов в предполимеризационных комплексах для получения молекулярно-импринтированных полимеров на основе полиимидов ПМ и рассчитаны их значения теоретического импринтинг-фактора (IF) методами квантовой химии.
2. Установлена селективность молекулярно-импринтированных полимеров к целевым и родственным кислотам. Показано, что МИПы с отпечатками карбоновых кислот в соотношении 3:1 для уксусной, пропионовой, масляной кислот и 4:1 для пальмитиновой, олеиновой кислот обладают наибольшей сорбционной способностью по отношению к молекулам кислот, чем их полимеры сравнения.
3. Разработан способ определения одноосновных карбоновых кислот пьезоэлектрическими сенсорами на основе молекулярно-импринтированных полимеров в жидких средах. Предел обнаружения для уксусной, пропионовой, масляной кислот составляет  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, для пальмитиновой, олеиновой кислот –  $4 \cdot 10^{-4}$  –  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

#### **Практическая и теоретическая значимость.**

1. Предложены теоретический и методологический подходы для выбора условий получения молекулярно-импринтированных полимеров на основе полиимида с отпечатками карбоновых кислот квантово-химическим моделированием.
2. Разработанные пьезоэлектрические МИП-сенсоры с отпечатками карбоновых кислот, апробированные для анализа производственных растворов: бражного дистиллята, эшюрата, кубовых жидкостей разгонной и ректификационной колонн, могут быть применены в брагоректификационной установке.

### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Квантово-химические модели репрезентативных структур молекулярно-импринтированных полимеров и оценка энергий взаимодействия между полиамидокислотой и темплатом, позволяющие определять оптимальные соотношения «предполимеризационная смесь – темплат» для синтеза полимеров с заданными свойствами.
2. Результаты сорбционного взаимодействия молекулярно-импринтированных полимеров с карбоновыми кислотами и установление способности МИП распознавать молекулы–темплаты.
3. Способ определения карбоновых кислот в модельных и производственных растворах пьезоэлектрическими сенсорами на основе молекулярно-импринтированных полимеров, характеризующийся низким пределом обнаружения до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>.

### **Апробация работы.**

Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих конференциях и симпозиумах: XXII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» и XIII Школы молодых ученых «Синтез, структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2015); III Съезде аналитиков России (Москва, 2017); XV Международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета (Воронеж, 2017); VII Всероссийском симпозиуме и школе-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика обменных процессов» Роль хроматографии в Separation science, посвященные 115-летию со дня открытия хроматографии русским ученым М.С. Цветом (Сочи, 2018); VIII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН-2018 (Воронеж, 2018).

**Личный вклад автора** состоял в постановке цели и задач работы, проведении квантово-химических расчетов и выполнении эксперимента, в

интерпретации полученных результатов, написании статей и подготовке докладов на конференциях.

**Публикации.** По результатам диссертации опубликовано 9 работ, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ, 5 тезисов докладов Всероссийских и Международных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и выводов, списка литературы из 184 источников и приложения. Работа изложена на 128 страницах, включает 25 таблиц, 32 рисунка.



# Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Молекулярно-импринтированные полимеры

### 1.1.1. Способы получения молекулярно-импринтированных полимеров

Молекулярно-импринтированные полимеры (МИПы), или полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) получают с помощью метода молекулярных (матричных) отпечатков, или молекулярного импринтинга. Синтез МИПов включает три стадии. На первой стадии образуются устойчивые предполимеризационные комплексы между молекулами мономера и темплата (шаблона) за счет взаимодействий их функциональных групп. На второй стадии происходит процесс полимеризации или конденсации в присутствии сшивающего агента. В результате образуются высокосшитые полимеры с жесткой структурой. На последней стадии из полученного полимера удаляют (экстрагируют) с помощью различных растворителей темплат. После чего в полимере остаются полости, комплементарные молекуле-шаблону [1].

Существуют ковалентный и нековалентный способы получения молекулярно-импринтированных полимеров. В первом случае образование МИПов происходит за счет ковалентных связей между темплатом и мономером, во втором случае – за счет нековалентных взаимодействий между ними. В ковалентном способе при вторичном связывании аналита и МИПов ковалентные связи формируются вторично. Эти взаимодействия должны быть быстрыми и обратимыми. Для данной цели выбор различных компонентов имеет решающее значение.

Впервые синтез МИПов был осуществлен группой ученых Вульфа, где использовали обратимые образования эфирных связей между диолом и 4-винилфенилборной кислотой [2 – 5]. Второй способ впервые описан в работе [6], является более универсальным. В нем нековалентные взаимодействия между молекулами мономера и темплата могут быть:  $\pi$ - $\pi$ , ион-ионные, ион-дипольные, диполь-дипольные, гидрофобные, водородные

связи и т.д. Темплат взаимодействует с одним или несколькими функциональными мономерами [7 – 10].

Функциональные мономеры, которые применяются при синтезе МИПов нековалентным методом, весьма разнообразны. Чаще всего используют акриламид, метакриловую кислоту и 4-винилпиридин.

Существует еще один промежуточный способ – полуковалентный, при котором темплат ковалентно взаимодействует с функциональным мономером в процессе полимеризации, при этом повторное связывание темплата с полимером осуществляется за счет нековалентных взаимодействий. Недостаток этого метода – изменение геометрии отпечатков при вторичном связывании [11, 12].

В работе [13] авторы наблюдали разницу в эффективности и селективности МИПов, которые получены различными методами. При этом молекулярно-импринтированный полимер, полученный нековалентным импринтингом, оказался более селективным, а синтезированный полуковалентным методом, более эффективным, где эффективность молекулярно-импринтированного полимера – это отношение количества отпечатков к количеству целевых молекул.

Методы получения молекулярно-импринтированных полимеров имеют как недостатки, так и достоинства. В ковалентном импринтинге устойчивое взаимодействие предполимеризационного комплекса мономер-темплат позволяет получить МИПы с более однородными центрами молекулярного распознавания. Однако выбор пар мономер-темплат является сложной задачей, что ограничивает применение этого метода. Нековалентный импринтинг является более универсальным по типам используемых темплатов, его легче реализовать на практике, чем ковалентный способ. Поэтому в настоящее время большинство МИПов синтезированы методом нековалентного молекулярного импринтинга [1].

В принципе, в методе нековалентного импринтинга темплатом может быть любое соединение, способное взаимодействовать с молекулами

мономера. Так в работах [14, 15] авторы получили ПМО различных соединений – от небольших молекул, таких как фенол, аминокислоты, кофеин, до огромных молекул белков, клеток, вирусов.

В настоящее время значительные усилия прилагаются для расширения диапазона темплатов, которые могут быть использованы в ковалентных методах и для улучшения специфичности полимеров с нековалентными молекулярными отпечатками. Процесс извлечения темплатов часто оказывается продолжительным.

В работе [16] авторы использовали акриламид как функциональный мономер для получения полимеров с молекулярными отпечатками кварцетина методом нековалентного импринтинга. Показано, что выбор растворителя на первом этапе синтеза сильно влияет на способность полимеров к повторному связыванию темплата. При этом установлено, что полимеры с молекулярными отпечатками, полученные в ацетоне, имеют наибольшие значения импринтинг-фактора.

Хотя метод молекулярного импринтинга, состоящий из трех этапов: образование предполимеризационного комплекса молекул мономера и темплата, полимеризация, удаление темплата, стал довольно рутинным по отношению к темплатам, имеющим малые размеры, подготовка МИПов со сложными макромолекулами является проблематичной из-за наличия высокореактивных структур в реакционной смеси. Эти структуры могут денатурировать темплат или связывать его с формируемыми полимерными цепями. Более того, использование органических растворителей в большинстве случаев ограничивает выбор темплатов, применимых для импринтинга [17]. Поэтому поиск метода молекулярного импринтинга для больших молекул темплата, легко реализуемого на практике, является актуальной задачей.

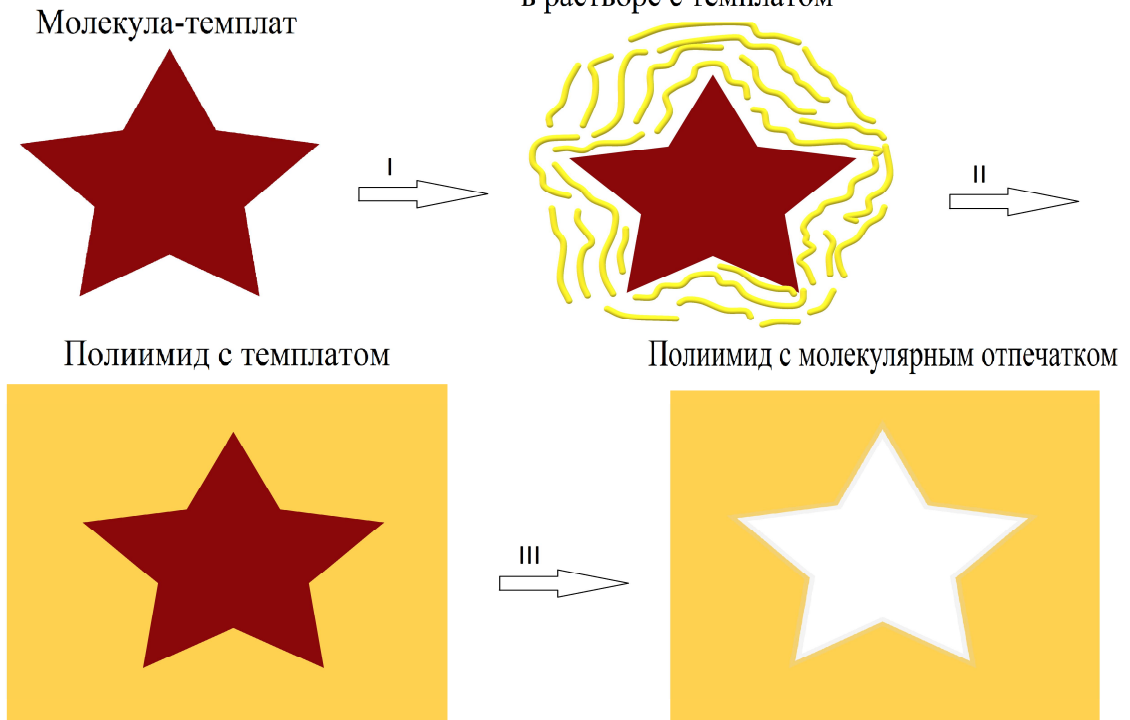
Использование готовых полимеров в процессе формирования молекулярно-импринтированных полимеров является одним из решений. В качестве варианта синтеза молекулярно-импринтированных полимеров могут

быть полимераналогичные превращения [18 – 21]. В этом случае МИПы получают следующим образом: полимер, формирующий каркас, совместно с темплатом растворяют, при этом в растворе возникает специфическое взаимодействие между цепями полимера и темплатом; после удаления растворителя и темплата остается полимерный каркас, способный к молекулярному распознаванию [22]. Таким образом, этот метод, альтернативный классическому молекулярному импринтингу, заключается в реорганизации структуры цепей полимеров в присутствии темплата с образованием молекулярных отпечатков. Формирование такого молекулярно-импринтированного полимера происходит при переходе полимера из растворенного состояния в твердое без добавления функциональных мономеров и сшивающих агентов [23]. Так в работах [24 – 27] было предложено получение молекулярно-импринтированных полимеров из полиамидов (в частности, капрона (нейлона 6)) и белковых фракций.

Одними из перспективных для получения молекулярно-импринтированных полимеров являются полиимиды. В работах [28 – 30] авторами предложен удобный нековалентный способ получения МИПов на основе полиимида ПМ, получаемого в процессе имидизации полиамидокислоты в N,N-диметилформамиде. В начале процесса данного импринтинга темплат смешивается с раствором полиамидокислоты. Затем происходит процесс термоимидизации, в котором имидные связи образуются с выделением молекул воды. На второй стадии температура синтеза увеличивается, при этом удаляется растворитель из полимерной матрицы и образуется полиимид. На последнем этапе темплат удаляется промыванием полученного полимера смесью растворителей воды и спирта.

Так на основе полиамидокислоты были успешно получены полимеры с различными отпечатками за счет водородных,  $\pi$ - $\pi$  и дисперсионных взаимодействий функциональных групп полимера с темплатами [31, 32]. Процесс получения МИПов представлен на рисунке 1.1.

Полимерные цепи полиамидокислоты  
в растворе с темплатом



**Рис. 1.1.** Схема синтеза молекулярно-импринтированного полимера

- I – образование комплекса между молекулой-темплатом и полимером;  
 II – термоимидизация с образованием полиимида с темплатом;  
 III – удаление молекулы-темплата с образованием в полимере отпечатков

В работе [25] авторами предложен метод получения полиамида (капрона) с молекулярными отпечатками аминокислот. Аминокислоты смешиваются с полиамидом в растворителе муравьиной кислоты. Затем растворитель удаляют обращенно-фазовым методом. Сеть водородной связи в полиамиде является движущей силой ассоциации молекул темплата и полимера. Достоинством данного метода является пониженная температура получения, при которой комплексы темплат-полимер в смеси более устойчивы, а полученные молекулярно-импринтированные полимеры обладают большей способностью к молекулярному распознаванию [33 – 35].

### 1.1.2. Области применения молекулярно-импринтированных полимеров

Молекулярно-импринтированные полимеры обладают высокой селективностью, стабильностью, простотой получения и т.д., что делает их привлекательными для использования в различных областях. В частности, МИПы применяются в качестве сорбентов для разделения и концентрирования индивидуальных веществ. Они находят широкое применение в производстве, обработке, анализе и контроле качества пищевых продуктов. Они успешно применяются в пищевой микробиологии, для обнаружения опасных или загрязняющих веществ, для удаления нежелательных компонентов из пищевых матриц [36, 37].

Хроматография, особенно жидкостная, является одной из основных областей применения молекулярно-импринтированных полимеров, в которой МИПы обычно синтезируют массовой полимеризацией, измельчают и просеивают механически и затем заполняют хроматографическую колонку. При этом разделение веществ на молекулярно-импринтированных сорбентах аналогично разделению стереоизомеров аффинной хроматографией [38 – 42]. МИП-сорбенты могут быть использованы для разделения соединений, содержащих хиральные центры, таких как дипептиды, аминокислоты, лекарственные препараты [43].

По сравнению с традиционными сорбентами МИПы имеют существенные преимущества благодаря наличию высокоспецифичных центров связывания, что позволяет применять их в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [8, 44 – 50].

Молекулярно-импринтированные полимеры также используются в тонкослойной хроматографии (ТСХ) в качестве сорбента, нанесенного на подложку для определения хиральных соединений, таких как производные аминокислот [37, 51].

Одним из областей применения МИПов является твердофазная экстракция [52] с целью предварительной очистки и концентрирования

медицинских проб, биологических жидкостей, таких как плазмы и сыворотки крови, мочи, желчи и др. [53 – 56]. Метод твердофазной экстракции с использованием МИПов может применяться как в режиме on-line, так и в режиме off-line [57].

В работах [58 – 61] получены каталитически активные молекулярно-импринтированные полимеры, способные катализировать реакции альдольной конденсации, гидролиза эфиров, элиминирования, Дильса-Альдера, дегидрофторирования, изомеризации. Сложность получения каталитически активных МИПов заключается в том, что темплат должен быть стабильным соединением структурно-сходным по составу с субстратом [62].

Системы адресной доставки лекарственных препаратов являются перспективным направлением применения молекулярно-импринтированных полимеров в медицинской терапии. МИПы способны распознавать и связывать сильно и селективно биологически активные молекулы. Эта способность зависит от свойств и концентрации темплата в среде, а также может регулироваться путем изменения температуры, pH, добавления или изменения концентрации конкурирующих молекул. Благодаря сродству к темплату МИПы способны поддерживать его замедленное высвобождение, тем самым продлевая время пребывания лекарства в организме. Кроме того, эффективная система доставки лекарств должна гарантировать, что лекарство будет высвобождено на нужном участке, в правильной дозе и в течение необходимого периода времени. Таким образом, МИПы обладают огромным потенциалом для создания подходящих лекарственных форм [63 – 65].

Молекулярно-импринтированные полимеры для систем доставки лекарств должны иметь особые свойства: их импринтированные полости должны быть устойчивыми для поддержания конформации в отсутствие темплата, но также гибкими, чтобы облегчить реализацию быстрого равновесия между высвобождением и повторным захватом темплата в полости. С этой целью метод нековалентного импринтинга обеспечивает

более быструю равновесную кинетику, чем ковалентный импринтинг. Кроме того, МИПы должны быть устойчивыми, чтобы противостоять ферментативным и химическим атакам и механическим нагрузкам, которые могут быть обнаружены в биологических жидкостях [66].

Молекулярно-импринтированные полимеры обладают исключительной химической и термической стабильностью. Эти свойства позволили использовать МИПы в качестве элементов распознавания в химических датчиках и биосенсорах [67].

## **1.2. Методы исследования свойств молекулярно-импринтированных полимеров**

### **1.2.1. Физико-химические методы исследования свойств полимеров**

Как правило, после синтеза полимерный материал подвергают ряду исследований, направленных на определение его морфологических и физико-химических свойств. Для этого могут быть использованы различные физико-химические методы. С их помощью получают информацию о кинетике полимеризации, молекулярной и надмолекулярной структурах полимеров, физических состояниях полимеров и их поведении в различных силовых полях и т.д. [68].

Наибольшее распространение получили спектральные методы. Так в работах [69 – 71] использовали спектрофотометрию в УФ области для оценки различных комплексов между темплатом и мономером, выбора мономера и оптимизации соотношения темплат-мономер, проверки инертной природы сшивающего агента, а также оценки количества сайтов распознавания от среднего до высокого состояния аффинности в синтезированном полимере. Так в работе [72] по УФ-спектрам установлено, что в процессе синтеза МИПов на стадии полимеризации мономер (итаконовая кислота) взаимодействует с темплатом (парацетамолом) за счет водородных связей.



Методом электронной оже-спектроскопии исследованы тонкие пленки полидифениленфталаида (ПДФ) на кремниевой подложке. Показано, что в пленках ПДФ содержатся только атомы углерода и кислорода, отсутствуют атомы примесных элементов, что свидетельствует о чистоте полимера в пределах погрешности данного метода исследования [73].

Исследование поверхностных характеристик полимеров: полиэтилена и полиакрилонитрила проводили методом ИК-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), для чего были выбраны наиболее интенсивные и независимые от структурных изменений частоты: маятниковые колебания  $\text{CH}_2$ -групп полиэтилена при  $730 \text{ см}^{-1}$  и валентные колебания тройной связи  $\text{CN}$  полиакрилонитрила при  $2244 \text{ см}^{-1}$ . Было установлено, что метод ИК-спектроскопии дает достаточно надежные результаты по пористости (концентрации и размеру пор) полимерных образцов по сравнению с другими методами исследования поверхности [74].

Авторы [75] использовали ИК-спектроскопию с Фурье преобразованием для установления наличия функциональных групп в молекулярно-импринтированном полимере путем сравнения спектров МИПа и функционального мономера между собой. А также для контроля за уменьшением или исчезновением некоторых характеристических частот, таких как частоты, соответствующие колебаниям углеродной двойной связи винильного функционального мономера.

Для определения нековалентных взаимодействий в молекулярно-импринтированных полимерах, таких как водородные связи, использовали ИК-спектры. Кроме того, оценено взаимодействие между мономером и молекулой темплата во время формирования предполимеризационного комплекса и включения темплата в импринтированный полимер во время повторного связывания [76, 77].

В работе [78] с помощью ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием исследовано присутствие темплата в молекулярно-импринтированных полимерах на основе капрона (нейлона 6). Показано, что наличие в спектре

минимума соответствующего колебаниям группы C=O свидетельствует о содержании темплата аминокислоты в полимере. Группы C=O и N-H, взаимодействующие с темплатом при образовании предполимеризационного комплекса, соответствуют полосам поглощения  $3500\text{ см}^{-1}$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ .

Исследование процесса образования комплекса мономер–темплат и взаимодействий между ними проводили методом ЯМР-спектроскопии [79]. По данным химического сдвига определены константы диссоциации предполимеризационного комплекса никотина в различных растворителях, в  $\text{CDCl}_3$   $K_d=0.082\text{M}$  при 298K.

Авторами [80, 81] для оценки оптимального соотношения темплата и мономера использовали метод  $^1\text{H}$  ЯМР-титрования. В работе [82] по ЯМР-спектрам установлено, что темплат-этинилэстрадиол образует водородные связи с пиридоном сильнее, чем с уксусной кислотой. И толуол является оптимальным растворителем для импринтинга этинилэстрадиола.

Использование ЯМР-спектроскопии в работе [83] позволило определить влияние условий полимеризации и природы исходных мономеров на характер спектров ЯМР и оценить механизм полимеризации и структурной организации макроцепей.

В работе [84] исследовали строение гидролизного лигнина, окисленного пероксидом водорода в кислой среде масс-спектрометрически с ионизацией МАЛДИ и электроспрея. Полученные результаты позволили изучить свойства лигнина и предложить возможные направления его применения.

Для установления структуры и свойств полимерных материалов актуально использование метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Так в работах [85, 86] методом АСМ в режиме измерения адгезионных сил исследовали поверхности полимерных пленок. Установлено увеличение адгезионных свойств полимерного материала при введении 1 – 3% диоксида кремния.

Применение сканирующей силовой микроскопии в режиме «tapping-mode» позволило исследовать морфологию поверхности полимеров с молекулярными отпечатками жирных кислот до и после удаления темплатов. Для удаления темплатов-жирных кислот использовали различные растворители. Показано, что только в дистиллированной воде наблюдается лучшая экстракция жирных кислот [87].

В работе [88] исследование полимерных пленок толщиной до 300 нм, проведенное методом сканирующей туннельной микроскопии, выявило в пленке участки, изображение которых зависит от параметров сканирования, что может быть объяснено эмиссионными процессами.

Исследования морфологии поверхности ионообменных мембран МК-40 и МА-40 в набухшем состоянии после химического кондиционирования и температурного воздействия, проведенные методом растровой электронной микроскопии, выявили стохастический характер распределения фаз ионообменника на поверхности гетерогенных мембран. При этом размеры ионообменных участков у мембран МК-40 и МА-40 составляют 5 – 30 мкм и 8 – 40 мкм, соответственно, а размеры, характерные для вторичной пористой структуры, от 2 до 8 мкм [89].

Проведенный авторами [90] анализ элементного состава полимеров с молекулярными отпечатками жирных кислот показал, что на последней стадии получения полимеров с молекулярными отпечатками темплат практически полностью десорбируется из пленок полимеров. При этом остаточное содержание жирных кислот составляет от 0.1 до 3%.

В работах [91, 92] синтезирован полиимид ПМ методом двухстадийной термоимидизации полиамидокислоты, выбраны оптимальные условия, на основании которых получены полимеры с молекулярными отпечатками. Установлено, что в ходе синтеза протекает дегидратация. При этом на первой стадии удаляется слабосвязанная, а на второй и третьей стадиях сильносвязанная вода и образуется полиимид.

По данным метода адсорбционной порометрии по сорбции азота при разном давлении построены изотермы сорбции, из которых после применения теории БЭТ (Брунауэр, Эмметт и Теллер) и математических моделей получена информация об удельной площади поверхности ( $\text{м}^2/\text{г}$ ), удельном объеме пор ( $\text{мл}/\text{г}$ ), среднем диаметре пор и распределении размера пор [93].

В работе [94] методом ртутной порометрии получены величина среднего размера пор и функция распределения пор по размерам пленок алифатического сополиамида. Пленки со средним размером пор 1.3 мкм характеризуются моодисперсным распределением пор по размерам, имеют прочность 4.4 мПа и относительное удлинение 52%.

### **1.2.2. Квантово-химическое моделирование химических структур**

Молекулярное моделирование с помощью *ab initio* (с лат. – от начала) или полуэмпирических вычислительных методов позволяет определить оптимальный состав реакционной смеси, значительно уменьшить количество растворителей и реагентов в процессе полимеризации с параллельным снижением финансовых затрат и повысить вероятность получения оптимального МИПа, который характеризуется высокой селективностью и соответствующими морфологическими и физико-химическими свойствами [95 – 97].

В значительной степени процесс разработки подходящего полимерного сорбента для конкретного соединения или группы соединений основан на трех основных условиях: выбор подходящих реакционных субстратов и типов взаимодействий между выбранными соединениями; выбор подходящего способа полимеризации для эффективной и воспроизводимой подготовки надежного МИПа; оптимизация условий полимеризации (температура, продолжительность, тип инициатора...) [98, 99].

Молекулярное моделирование сорбционных материалов типа МИПов с использованием компьютера в качестве инструмента связано с нахождением специфической связи между функциональным мономером, темплатом и растворителем. Такие расчеты основаны на входных данных, связанных с химическим составом, структурой в атомном масштабе, распределением электростатических зарядов, приводящих к образованию диполей, а также слабыми дальнедействующими дисперсионными взаимодействиями, определяемыми гидрофобными ван-дер-ваальсовыми силами. Все эти факторы влияют на распределение молекулярного ассоциата и соответствующую энергию взаимодействия [100, 101].

Молекулярное моделирование МИПов основано на выборе подходящего метода расчета, в том числе метода Хатри-Фока или значительно более точного метода теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка, который обрабатывает энергию корреляции, но является дорогостоящим вычислительным методом. Наилучшим выбором с точки зрения точности и эффективности является теория функционала плотности (DFT). Второй компонент молекулярного моделирования связан с выбором подходящего базисного набора [102 – 104].

Начальный этап молекулярного моделирования связан с простым построением трехмерной структуры свободной (в вакууме) молекулы с использованием графической программы. Кроме того, первоначальная структура может быть взята из рентгеновских исследований, в том числе библиотек известных структур и частично модифицированных структур. Входные данные, созданные в графической программе, передаются программе, способной итеративно искать самую низкую энергию, изменяя структурные параметры (длины связей, углы между связями и двугранные углы) в полной (неограниченной) оптимизации. В результате получается структура, соответствующая глобальному энергетическому минимуму. Однако для проверки этого на следующем этапе необходимо провести вибрационный анализ. Устойчивая структура относится к ситуации, когда

вычисляются только положительные (не мнимые) частоты. Эта процедура должна применяться как к темплату, его возможным структурным аналогам, так и к функциональным мономерам [105].

Расчеты по методу Хартри-Фока и теории функционала плотности сильно зависят от количества атомов, размер комплекса должен быть небольшим, чтобы облегчить осмысленное моделирование. Расчеты могут дать ценную информацию об оптимальном молярном соотношении функционального мономера к молекуле темплата [106]. Далее, для разных геометрий сформированного комплекса оптимизированы структуры и рассчитаны энергии взаимодействия (в вакуумных условиях) [107]. На основе самого сильного взаимодействия (с наибольшей энергией) выбирается наиболее устойчивый комплекс, образованный темплатом и функциональным мономером.

В работе [108] получены величины энергии взаимодействия молекул в газовой фазе (вакуум) и эффекты растворителя не включены. Однако в реальных условиях эксперименты проводятся в конденсированной фазе, то есть в присутствии растворителя и, следовательно, его влияние должно быть включено при моделировании. Проведенные квантово-механические вычисления функционального мономера с наивысшим значением энергии взаимодействия  $\Delta E$  с темплатом в основном пригодны для будущей подготовки нового полимерного сорбционного материала МИПа. Такие вычисления позволяют выбирать наиболее подходящий функциональный мономер, который показывает наибольшую энергию взаимодействия для потенциального полимерного сорбционного материала.

Кроме того, оценка энергии взаимодействия в комплексах, образованных сильной водородной связью или более слабыми дисперсионными силами, страдает от ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE). В таких случаях описание электронной плотности отдельных компонентов комплекса завышено из-за перекрытия волновых

функций, что приводит к более сильному связыванию. Учет BSSE проводят с помощью метода противовесов (CP) [109].

Вторая стадия молекулярного моделирования включает выбор оптимального растворителя для синтеза молекулярно-импринтированных полимеров. В большинстве случаев воздействие растворителя на образование МИПа строится с помощью модели сольватации поляризационного континуума Томаси (PCM) [110, 111]. Он учитывает диэлектрическую проницаемость растворителя и размер растворенного вещества с использованием радиусов Ван-дер-Ваальса. Результаты компьютерного молекулярного моделирования с использованием PCM более надежны и ближе к экспериментальным данным.

Выбор оптимального (наиболее стабильного) комплекса темплат-функциональный мономер в растворе основан на критерии энергии взаимодействия  $\Delta E$  (энергия взаимодействия в растворителе). Оптимизация процедуры выбора субстрата в новых конструкциях МИПов выполняется с использованием специализированных пакетов программного обеспечения. Эти программы содержат подпрограммы, позволяющие выбирать методы расчета и базисы [112].

В работе [113] квантово-механическим и молекулярно-механическим методами проведено моделирование предполимеризационных комплексов молекулы-темплата три-о-ацетиладенозина и мономеров и исследование биомолекулярных свойств молекулярно-импринтированных полимеров, что позволяет оценить эффективность МИПов и оптимизировать процесс их получения и использования при различных условиях.

Авторами [114] с помощью программы Gaussian 09 методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d,p) проведены расчеты комплексов разных мономеров и энрофлоксацина. Подходящий мономер и оптимальное соотношение мономер-темплат выбраны для синтеза МИПа. По данным расчета энергии повторного связывания установлено, что МИП наиболее

чувствителен к энрофлоксацину, который был молекулой-темплатом при синтезе полимера.

Авторами [115] исследованы межмолекулярные взаимодействия при синтезе методом нековалентного импринтинга полиимида с молекулярными отпечатками масляной, пальмитиновой и олеиновой кислот на основе полиамидокислоты в N,N-диметилформамиде. Компьютерное моделирование структур и вычисление энергий проводили с помощью программы Gaussian 09 гибридным методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G (d, p) с использованием модели сольватации поляризационного континуума Томаси (PCM). Установлено, что атомы кислорода в карбонильных группах C=O полиимида с молекулярными отпечатками являются центрами молекулярного распознавания.

В работе [116] методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G+ (d, p) проведен выбор растворителя для получения молекулярно-импринтированного полимера с отпечатками кверцетина. Установлено, что при использовании тетрагидрофурана со средней диэлектрической проницаемостью МИП обладает наибольшим значением импринтинг-фактора.

### **1.3. Пьезоэлектрические сенсоры в анализе карбоновых кислот**

В настоящее время предъявляются все более возрастающие требования к качеству этилового спирта, при этом уделяется повышенное внимание не только анализу готового продукта, но и on-line мониторингу промежуточных фракций процесса получения спирта, что позволяет оперативно реагировать на присутствие нежелательных примесей отрицательно влияющих как на здоровье человека, так и на качественные показатели продукции [117, 118]. Наиболее подходящими для контроля качества продукции в режиме on-line являются сенсорные системы [117, 119], в частности, пьезоэлектрические



сенсоры. В которых частота колебаний кварцевого резонатора изменяется в зависимости от массы вещества, адсорбированного на его поверхности или вязкости и плотности раствора с которым контактирует данный сенсор [120].

Пьезоэлектрический эффект можно использовать как для анализа газов, адсорбирующихся на поверхности кристалла, так и для анализа жидких сред, погружая в них сенсор или нанося на поверхность его электрода анализируемый раствор. При этом модифицируя поверхность электрода сенсора теми или иными материалами, можно сделать его селективным по отношению к определенному компоненту [120, 121].

Так модификация полиэтиленгликолем ПЭГ-2000 электродов пьезокварцевых сенсоров позволила определять спирты  $C_3 - C_4$  в воздухе. При этом погрешность определения не превышала 10% [122]. Кроме того авторами изучены особенности сорбции спиртов полимером ПЭГ-2000.

Для изучения сорбции карбоновых кислот  $C_1 - C_4$  на эфирах полиэтиленгликоля (адипинат, себагинат, сукцинат) в статических условиях применили пьезосенсоры АТ-среза [123]. Установлены зависимость аналитического сигнала сенсора от массы пленки и механизм межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат – сорбент. Рассчитаны константы скорости прямой и обратной реакций и степень сорбции карбоновых кислот на эфирах полиэтиленгликоля.

В работах [124, 125] проведено определение карбоновых кислот в воздухе, изучены сорбционные свойства и оптимизировано соотношение компонентов для создания пленок, а также предложен способ формирования селективных материалов сенсоров.

Авторы [126] модифицировали поверхность электрода сенсора 1,2,3-трис-(бета-цианэтокси) пропаном в хлороформе, контролируя толщину пленки в пределах 3 – 5 мкм, получили высокоселективный сенсор для определения паров этанола.

В работе [127] авторы использовали пьезоэлектрические сенсоры на основе молекулярно-импринтированных полимеров в виде наночастиц для

определения летучих карбоновых кислот в запахе тела человека. Установлено, что сенсоры позволяют определить кислоты с концентрацией на уровне ppm.

Пьезоэлектрические сенсоры находят свое применение не только для определения веществ в газо-воздушной фазе, но и в жидких средах [128].

В частности, в работе [129] исследована сорбция amino- и карбоновых кислот на поверхности пьезосенсора, модифицированного полиамидокислотой (ПАК). Установлено, что для полученных на основе полиамидокислоты полимеров с молекулярными отпечатками характерны более высокие значения сорбционной емкости, чем для исходной ПАК, что связано с возникновением дополнительных сорбционных центров при введении молекул-шаблонов в процессе синтеза ПМО.

В работах [130, 131] отмечены перспективы использования пьезосенсоров при определении карбоновых кислот. Проведено определение уксусной, пропионовой и масляной кислот в продуктах переработки спирта пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками. Построены градуировочные зависимости для рассмотренных кислот. Установлено, что коэффициент детерминации  $R_2 > 96\%$ . Определены метрологические характеристики модифицированных пьезосенсоров и показано, что погрешность измерений не превышает 6%.

Авторы [132] проводили проточно-инжекционное определение жирных кислот в растительных маслах пьезосенсорами с молекулярными отпечатками. Установлено, что присутствие посторонних веществ в потоке жидкости не влияет на сигнал сенсора и предел обнаружения жирных кислот не превышает  $0.15 \text{ г/дм}^3$ .

## Заключение к главе 1

Анализ литературы показал, что молекулярно-импринтированные полимеры обладают уникальными особенностями, такими как прочность, множественные сайты связывания, низкая стоимость, легкая подготовка и высокая стабильность в экстремальных условиях (высокие значения рН и температуры и т.д.) и находят широкое применение в химии. Одним из актуальных областей применения является использование их в качестве селективного покрытия в аналитических устройствах, таких как пьезоэлектрические сенсоры для определения широкого ряда веществ.

В процессе синтеза молекулярно-импринтированных полимеров использование квантово-химического моделирования позволяет выбрать наиболее подходящие для импринтинга функциональный мономер, растворитель, молярные соотношения мономеров к темплату и анализировать взаимодействия мономера и конечного полимера с темплатом. В этой связи расчет методом функционала плотности B3LYP дает разумные результаты для структуры и колебательных спектров систем с межмолекулярными Н-связями, таких как предполимеризационные комплексы молекулярно-импринтированных полимеров, в газовой фазе и полярных растворителях.

## Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Карбоновые кислоты и их физико-химические свойства

Карбоновые кислоты – органические соединения, молекулы которых содержат в своем составе одну или несколько карбоксильных групп – COOH [133]. Существуют монокарбоновые, дикарбоновые и поликарбоновые кислоты. По строению органического радикала они подразделяются на алифатические (предельные и непредельные), ароматические, алициклические и гетероциклические.

Кислотные свойства карбоновых кислот ярко выражены. Это объясняется взаимным влиянием атомов в карбоксильной группе, и, следовательно, атом водорода, который содержится в карбоксиле, достаточно легко отщепить. Степень диссоциации и сила кислот зависят от величины и характера радикала, связанного с карбоксильной группой: константа диссоциации кислот уменьшается с увеличением радикала. В общем органические карбоновые кислоты являются слабыми кислотами [134].

Благодаря наличию карбоксильной группы карбоновые кислоты в растворах являются полярными соединениями способными к образованию межмолекулярных водородных связей. Благодаря которым предельные монокарбоновые кислоты с числом атомов углерода до 3 смешиваются с водой в любых соотношениях. Растворимость кислот в воде уменьшается по мере возрастания молекулярных масс [134].

Объектами исследования были выбраны: уксусная, пропионовая, масляная, пальмитиновая и олеиновая. Физико-химические свойства данных кислот представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Физико-химические свойства карбоновых кислот [135 – 137]

Карбоновая кислота	Структура	Mr, г/моль	pKa	T <sub>пл</sub> (с разл)	Раств-сть в 100 г H <sub>2</sub> O, г 25 <sup>0</sup> С	Раств-сть в 100 г EtOH, г 25 <sup>0</sup> С
Уксусная кислота (этановая кислота), Acetic acid (ethanoic acid)		60.05	4.76	16.7	∞	∞
Пропионовая кислота (пропановая кислота), Propionic acid (propanoic acid)		74.08	4.88	-20.8	∞	∞
Масляная кислота (бутановая кислота), Butyric acid (butanoic acid)		88.10	4.81	-5.0	∞	∞
Пальмитиновая кислота (гексадекановая кислота), Palmitic acid (hexadecanoic acid)		256.43	–	62.9	–	9.2
Олеиновая кислота (цис- 9-октадеценвая кислота), Oleic acid (9Z)-octadec-9-enoic acid)		282.46	–	13.4 и 16.3 (полимор физм)	–	∞

**Уксусная кислота (этановая кислота)** обладает резким запахом, хорошо растворима в воде, при +16.7°C застывает в кристаллическую массу. В промышленных масштабах ее получают главным образом окислением бутана, она является хорошим растворителем для многих органических веществ. Водные растворы уксусной кислоты используют в пищевой промышленности под названием столового уксуса (3 – 5%) и уксусной эссенции (70 – 80%). Большое практическое значение имеют соли уксусной кислоты – натрия, железа, меди и др. [134].

**Пропионовая кислота** – жидкость без цвета с едкими свойствами и резким запахом. Впервые обнаружили ее при разложении сахара в продуктах. В природе пропионовая кислота содержится в нефти и появляется при брожении углеводов. В промышленности ее получают по реакции Реппе (карбонилирование этилена) и окислением пропионового альдегида с участием ионов марганца или кобальта. Пропионовая кислота также получается в производстве уксусной кислоты или при анаэробном метаболизме бактерий *Propionibacterium*, а также может быть выделена при разложении жирных кислот [138].

**Масляная кислота (бутановая кислота)** – жидкость без цвета с резким характерным запахом, одноосновная насыщенная жирная кислота. При нагревании она с водой смешивается во всех отношениях. Масляная кислота часто встречается в природе в виде сложных эфиров. Соли масляной кислоты широко используются в птицеводстве и животноводстве как кормовые эффективные добавки. В промышленности эту кислоту получают окислением бутанола или масляного альдегида [139].

**Пальмитиновая кислота (гексадекановая кислота)** – твердое вещество белого цвета. Входит в состав глицеридов растительных и животных жиров. Так, в пальмовых маслах содержится 5 – 20% пальмитиновой кислоты, в хлопковом масле – до 22%, в масле какао – до 25%, в животном сале – 25 – 30%, в молочных жирах – около 25%, в рыбьих жирах – 15 – 20%, в ворванях 10 – 15%. Пальмитиновая кислота кристаллизуется из

спирта в виде чешуек с температуры плавления  $62.9^{\circ}\text{C}$ . Почти не растворима в воде (0.00072:100 при  $20^{\circ}\text{C}$ ), умеренно растворима в холодном этаноле и ацетоне [140].

**Олеиновая кислота (цис-9-октадеценовая кислота)** – непредельная кислота, присутствует во многих животных жирах и растительных маслах. Так, в масле арахиса ее содержание составляет 50 – 80%, в оливковом 69 – 85%. Чистая олеиновая кислота представляет собой маслянистую жидкость, при охлаждении застывающую в кристаллическую массу. Известны две ее кристаллические формы с температурой плавления  $13.4$  и  $16.3^{\circ}\text{C}$  [140].

## 2.2. Продукты переработки этилового спирта

Этиловый спирт – бесцветная, прозрачная жидкость, хорошо растворимая в воде [141].

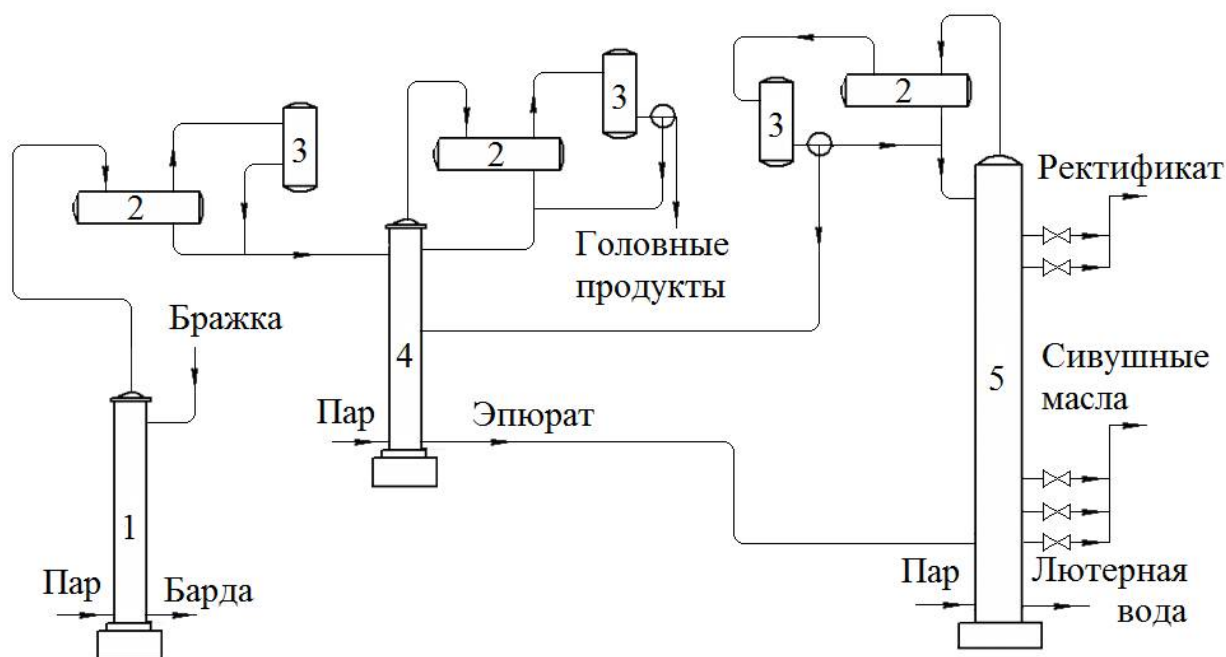
Процесс производства спирта заключается в перегонке бражки на брагоперегонных и брагоректификационных установках с получением спирта-сырца и бражного дистиллята, соответственно. Бражный дистиллят, как правило, имеет крепость от 35 до 65 % и представляет собой конденсат водно-спиртовых паров и примесей этанола [142].

Для удаления примесей из спирта-сырца или бражного дистиллята проводят ректификацию на брагоректификационных установках. Пример такой установки представлен на рисунке 2.1.

Процесс основан на последовательном перетоке потока жидкости из колонны в колонну и включает несколько этапов:

- Бражка поступает в бражную колонну где происходит ее перегонка и получение бражного дистиллята;

- Бражной дистиллят поступает в элюционную колонну где происходит концентрирование и выделение из него головных примесей. Крепость элюрата колеблется в пределах 30 – 35%;
- Затем элюрат поступает в ректификационную колонну для укрепления и пастеризации спирта, а также удаления сивушных масел.



**Рис. 2.1.** Схема брагоректификационной установки [143]

1 – Бражная колонна; 2 – Дефлегматор; 3 – Конденсатор;  
4 – Элюционная колонна; 5 - Ректификационная колонна

В некоторых случаях используют дополнительную колонну окончательной очистки, в которую направляются для повторной очистки непастеризованный и сивушный спирты. Помимо ректифицированного спирта и головной фракции при производстве спирта образуются отходы: барда, сивушные масла и лютерная вода [143].

Брагоректификационная установка может быть оснащена дополнительной разгонной колонной. Разгонная колонна дает возможность выделить спирт из головных фракций, а головные примеси получить в



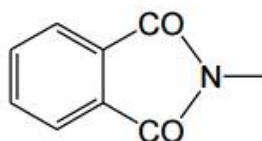
концентрированном виде. Концентрация спирта в кубовой жидкости разгонной колонны составляет около 8%.

Несмотря на тщательную очистку, этиловый спирт тем не менее содержит различные примеси (альдегиды, кислоты, эфиры, и пр.), придающие ему специфический запах [144].

### 2.3. Свойства молекулярно-импринтированных полимеров

Для создания селективных пьезоэлектрических сенсоров их электроды модифицировали молекулярно-импринтированными полимерами на основе полиимида ПМ.

Полиимид представляет собой высокомолекулярное соединение, имеющее циклические имидные группы в полимерных цепях [145].



Для получения полиимида ПМ использовали АД-9103 ТУ-6-19-283-85 производства ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва, представляющий собой раствор полиамидокислоты (ПАК) – ароматический сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом в ДМФА с массой элементарного звена – 418 у.е. и содержанием карбоксильных групп 4.78 ммоль/г сухого вещества [146]. Схема синтеза полиимида на примере полиимида ПМ представлена на рисунке 2.2 [147, 148].

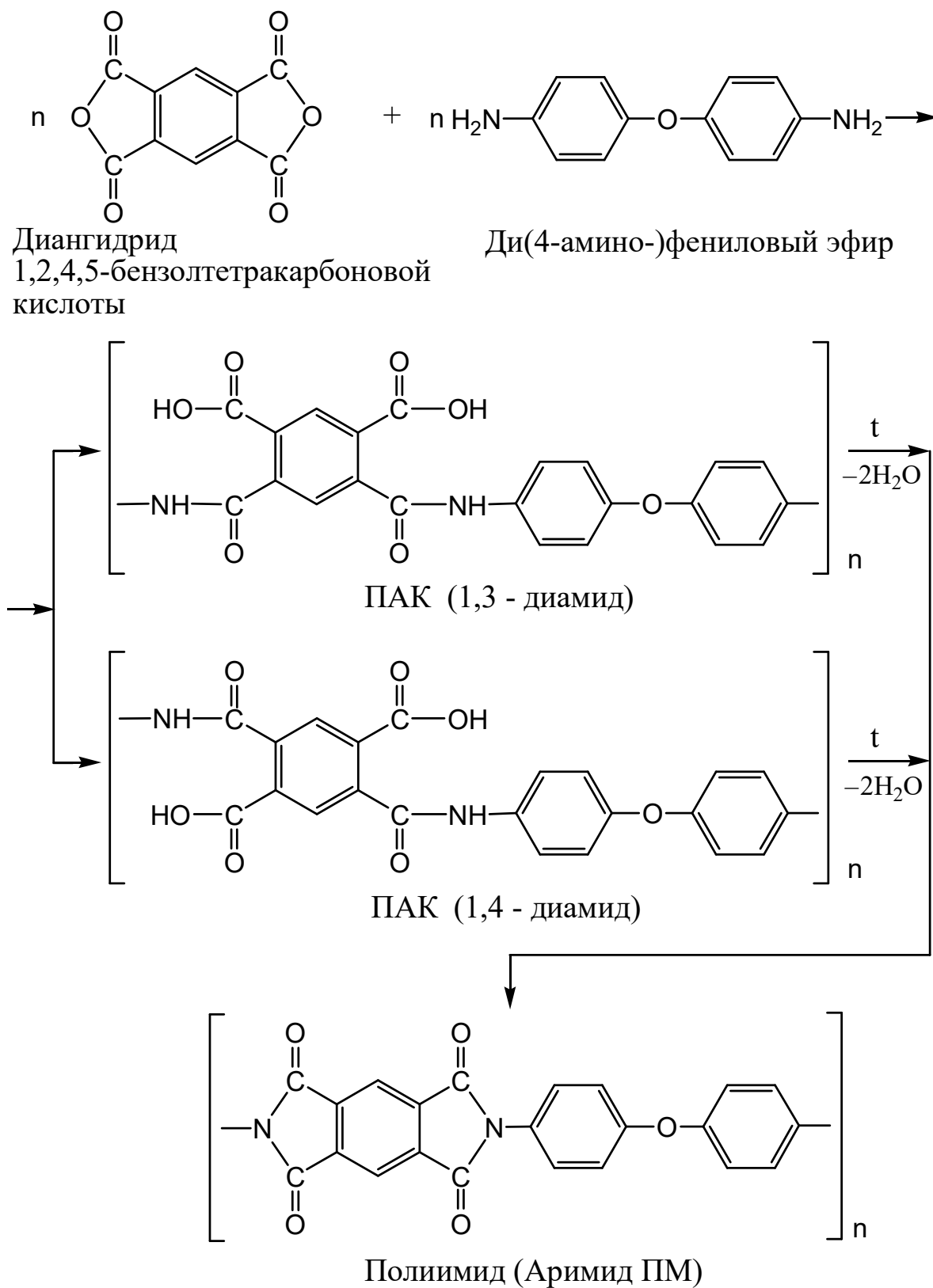


Рис. 2.2. Схема синтеза полиимида ПМ [147, 148]

### *Методика получения молекулярно-импринтированных полимеров*

Получение молекулярно-импринтированных полимеров с отпечатками карбоновых кислот проводили по методике, представленной в работах [149 – 151]. Для этого в смесь, содержащую полиаминокислоту в N,N-диметилформамиде (ДМФА), вносили раствор карбоновых кислот. Полученную предполимеризационную смесь наносили на поверхность электрода пьезоэлектрического сенсора и помещали в сушильный шкаф (для проведения двухступенчатой термоимидизации) в начале на 1 час при температуре 80°C, затем на 30 минут при температуре 180°C. После получения полимерной пленки на поверхности сенсора образец охлаждали до комнатной температуры и помещали в водно-спиртовой раствор на 24 часа для удаления молекулы-темплата. Полимеры сравнения (ПС) получали в тех же условиях, но без введения молекул-темплата.

Были получены пьезоэлектрические сенсоры: МИП–Acetic, МИП–Propionic, МИП–Butyric, МИП–Palmitic, МИП–Oleic, ПС.

## **2.4. Метод ИК-спектроскопии**

Инфракрасная спектроскопия (ИК) является одним из наиболее распространенных физико-химических методов исследования полимеров. ИК-спектры дают набор полос поглощения, отвечающий колебаниям функциональных групп и позволяющий проводить идентификацию, структурно-групповой анализ, количественный анализ, изучение внутри- и межмолекулярного взаимодействия полимерных материалов.

В работе использовали ИК-спектрометр VERTEX-75 с детектором DTGS, источником Ceramic Source и светоделителем из Ge-on-KBr. Спектры получали в диапазоне 4000 – 400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Интерпретацию результатов проводили с использованием литературы [152, 153].

*Структурно-групповой анализ карбоновых кислот и молекулярно-импринтированных полимеров по данным ИК-спектроскопии*

Карбоновые кислоты, как правило, существуют в виде димеров, образуя прочные межмолекулярные водородные связи. Такие ассоциаты существуют как в газовой, так и в жидкой фазах. Поэтому на ИК-спектрах частота колебаний карбонильной группы смещена по сравнению с частотой неассоциированной группы. Так в мономерах карбоновых кислот полосе валентных колебаний карбоксильных групп соответствует минимум при  $3550\text{ см}^{-1}$ , в димерах происходит смещение в область  $3000 - 2500\text{ см}^{-1}$ .

Полоса валентных колебаний карбонила мономера карбоновых кислот находится вблизи  $1790\text{ см}^{-1}$ , в то время как у димера эта полоса смещается в область  $1720 - 1700\text{ см}^{-1}$ . Также в карбоновых кислотах присутствуют минимумы в области  $1440 - 1260\text{ см}^{-1}$ , обусловленные деформационными колебаниями групп O–H [152, 154].

В ИК-спектрах молекулярно-импринтированных полимеров на основе полиимида симметричные и несимметричные валентные колебания групп C=O в имидных циклах проявляются в областях  $1730 - 1690\text{ см}^{-1}$  и  $1790 - 1740\text{ см}^{-1}$ . Присутствие минимума в области  $3300 - 2500\text{ см}^{-1}$ , соответствующего колебаниям ассоциированных –COOH групп, обусловлено образованием водородных связей между карбоксильными и иминогруппами в имидогруппировках.

Минимум вблизи  $620\text{ см}^{-1}$  характеризует деформационные колебания связи O=C–N (амид IV), обусловленные взаимодействием валентных колебаний связей C–N и C=O.

Полосы пропускания  $1530 - 1475\text{ см}^{-1}$  характеризуются скелетными валентными колебаниями C – C связи в бензольном кольце. Минимумы  $1250 - 950\text{ см}^{-1}$  и  $900 - 690\text{ см}^{-1}$  соответствуют плоскостным и внеплоскостным деформационным колебаниям C – H связи в бензольном кольце.

Минимумы в области 1390 – 1360  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют об образовании ассоциатов иминогруппа–карбоксовая группа.

Таким образом, для полиимида ПМ минимумы 1780  $\text{см}^{-1}$  (колебания  $\text{C}=\text{O}$ ) и 1380  $\text{см}^{-1}$  (колебания  $\text{C} - \text{N}$ ) являются характеристическими для имидного цикла, а также полоса 720  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям имидного цикла.

Исследуемые в работе молекулярно-импринтированные полимеры получены двухстадийным синтезом при температуре 180°C. В процессе синтеза под действием температуры происходит гидрофобизация полимера, в результате на ИК-спектрах в области 3400 – 3000  $\text{см}^{-1}$  присутствует непрерывное поглощение [155 – 157].

## 2.5. Метод хромато-масс-спектрометрии

Определение карбоновых кислот проводили методом абсолютной калибровки на приборе Agilent Technological 7890B GC Systems с масс-селективным детектором Agilent Technological 5977A MSD.

Условия анализа: температура узла ввода пробы – 250°C, объем инъекции 1.0 мкл, деление потока 20:1, газ-носитель – гелий, скорость потока 1.0 мл/мин, применяли ионизацию «электронный удар» с энергией излучения 70 эВ.

Колонка неполярная: HP-5MS UI (30м x 0.250мм x 0.25мкм), фаза – (5% фенил)-метилполисилоксан (кат. №19091S-433UI).

Для анализа и обработки результатов использовали программное обеспечение MassHunter v. B.06.00 и NIST MS Search 2.0 и базы данных NIST11 (19 мая 2011 года) [158].

## 2.6. Методы квантово-химического моделирования

### 2.6.1. Основы теории функционала плотности

С помощью методов квантовой химии описывается электронное строение изучаемых молекул и комплексов. Квантовая химия основана на постулатах и уравнениях квантовой механики, одним из постулатов которой является уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad 2.1$$

где  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона,  $\Psi$  – волновая функция,  $t$  – время,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $i$  – мнимая единица. В уравнении (2.1) волновая функция является функцией координат и времени.

При изучении свойств химических соединений важны стационарные состояния изучаемой системы, не зависящие от времени. В таких состояниях используется стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad 2.2$$

где  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона;  $\Psi$  – волновая функция, зависящая только от координат,  $E$  – энергия системы.

Методы решения уравнения (2.2) делят на неэмпирические (*ab initio*) методы – без использования экспериментальных данных и полуэмпирические, использующие экспериментальные результаты.

Теория функционала плотности, разработанная в 1964 г. Хоэнбергом и Коном, основана на использовании распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  при описании атомно-молекулярных систем. Поскольку электронная плотность – это функция, заданная в трехмерном пространстве, а волновая функция задана в  $3n$ -мерном пространстве ( $n$  – число электронов), то целесообразно использовать для получения информации о системе более простые методы функционала плотности чем методы, основанные на решении волновых функций [159].

Первая теорема Хоэнберга-Кона утверждает, что электронная плотность  $\rho_0(r)$  основного состояния системы взаимодействующих электронов, движущихся в некотором внешнем потенциале  $V(r)$ , однозначно определяет этот потенциал. Энергия основного состояния многоэлектронной системы представляется в виде:

$$E_0[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_e[\rho(r)] + E_z[\rho(r)], \quad 2.3$$

где  $T[\rho(r)]$  – кинетическая энергия электронов,  $E_e[\rho(r)]$  – сумма классической кулоновской и обменно-корреляционной энергий,  $E_z[\rho(r)]$  – классическая потенциальная энергия взаимодействия электронов с ядрами.

$$E_z[\rho] = \int \rho(r) V_z(r) dr \quad 2.4$$

Вторая теорема Хоэнберга-Кона определяет способ вычисления электронной плотности. Она утверждает, что энергия электронной подсистемы, записанная как функционал электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния при равенстве теоретически рассчитанной электронной плотности  $\rho(r)$  и плотности  $\rho_0(r)$  основного состояния.

В работе [104] Кона и Шэма был предложен метод решения уравнений в рамках теории функционала плотности. Было предложено рассматривать фиктивную систему невзаимодействующих между собой частиц, которая имеет ту же плотность, что и реальная система. В таком приближении кинетическая энергия принимается равной сумме кинетических энергий невзаимодействующих квазичастиц и выражается через одночастичные функции:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad 2.5$$

где  $\psi_i$  – система ортогональных функций, которая образует определитель Слейтера. Полный функционал в методе Кона-Шэма представляется в виде:

$$E_0[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_z[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad 2.6$$

где  $J[\rho]$  – электростатическая энергия системы. Последнее слагаемое обусловлено чисто квантовыми эффектами и включает в себя разность между кинетической энергией невзаимодействующих частиц и реальной кинетической энергией  $T - T_s[\rho]$ . Вариационная проблема решается с помощью метода множителей Лагранж:

$$\delta(E_0[\rho] - \varepsilon_i \int \rho(r) dr) = 0 \quad 2.7$$

Отсюда можно получить одночастичные уравнения Кона-Шэма:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_s(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r), \quad 2.8$$

где  $V_s$  – эффективный внешний потенциал для электронной подсистемы.

$$\hat{V}_s(r) = V_z(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \hat{V}_{xc}, \quad 2.9$$

где  $V_{xc}$  вычисляется как первая вариационная производная функционала энергии:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad 2.10$$

а плотность заряда определяется как:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad 2.11$$

В настоящее время теория функционала плотности получила широкое распространение среди методов квантовой химии. Этот метод дает относительно высокую точность и не требует высоких вычислительных затрат, что делает возможным проведение довольно сложных расчетов больших систем.



## 2.6.2. Характеристики вычисляемых параметров

В работе использованы программы Gaussian 9 и Gaussview 5.0 [160]. Gaussian – пакет профессиональных программ для *ab initio* вычислений и вычислений по теории функционала плотности, предназначенный для точного прогнозирования структурных и спектроскопических параметров, а также энергии взаимодействия. Пакет Gaussian предназначен для обработки малых и средних молекулярных систем и позволяет прогнозировать энергию с химической точностью ( $\pm 1$  ккал/моль) с использованием передовых коррелированных методов. Gaussview – программа для построения молекулярных систем и визуализации результатов расчета Gaussian [161].

Компьютерное моделирование структур и вычисление энергий проводили с использованием программы Gaussian на кластере Воронежского государственного университета гибридным методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G(d,p) с коррекцией ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE), имеющим наиболее оптимальное соотношение точности и вычислительных затрат для больших структур. По принципу наименьшей энергии выбраны наиболее энергетически выгодные структуры [114].

Энергию взаимодействия рассчитывали как разность комплексной полной энергии и энергий реагентов:

$$\Delta E = \left| E_{\text{комплекс}} - [E_{\text{темплат}} + E_{\text{звена(ПАК)}}] \right|, \quad 2.12$$

где  $\Delta E$  – энергия взаимодействия,  $E_{\text{комплекс}}$  – энергия комплекса, состоящего из темплата и звеньев ПАК,  $E_{\text{темплат}}$  – энергия темплата,  $E_{\text{звена(ПАК)}}$  – энергия звеньев ПАК.

Энергию взаимодействия с коррекцией ошибки суперпозиции базисных наборов рассчитывали по формуле:

$$\Delta E_{CP} = \Delta E - E_{BSSE}, \quad 2.13$$

где  $\Delta E_{CP}$  – энергия взаимодействия после коррекции BSSE,  $\Delta E$  – энергия взаимодействия до коррекции BSSE,  $E_{BSSE}$  – энергия BSSE.

Соответствующий эффект растворителя (энергия сольватации в кДж/моль) приведен в виде [112]:

$$\Delta E = \left| \Delta E_{\text{комплекс(раствор)}} - \Delta E_{\text{комплекс(вакуум)}} \right|, \quad 2.14$$

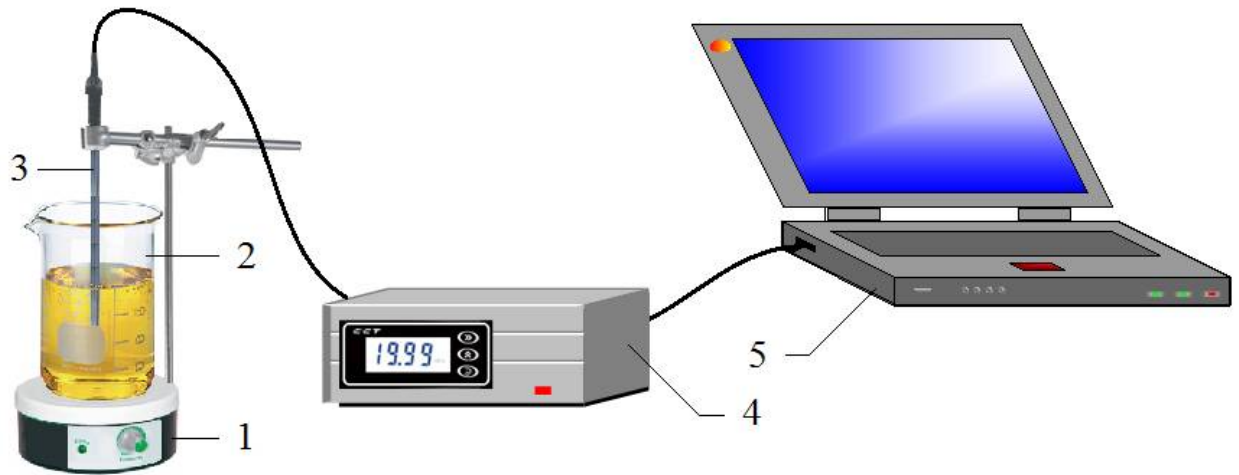
где  $\Delta E_{\text{комплекс(раствор)}}$  – энергия комплекса в растворе,  $\Delta E_{\text{комплекс(вакуум)}}$  – энергия комплекса в вакууме.

## 2.7. Сорбция карбоновых кислот в статическом режиме

Сорбцию карбоновых кислот на молекулярно-импринтированных полимерах и полимерах сравнения проводили в статическом режиме. Концентрацию исследуемых веществ определяли в растворах над полимером методом прямой кондуктометрии (Рис. 2.3) [162].

*Измерения проводили следующим образом.* В стакан вносили 30 см<sup>3</sup> исследуемого раствора, погружали электрод и засыпали точную навеску сорбента (0.03±0.0002 г). Водно-спиртовые растворы карбоновых кислот находились в диапазоне концентраций: для уксусной кислоты 1 · 10<sup>-5</sup> – 0.1 моль/дм<sup>3</sup>, для пропионовой кислоты 1 · 10<sup>-5</sup> – 0.1 моль/дм<sup>3</sup>, а для масляной кислоты 1 · 10<sup>-5</sup> – 0.05 моль/дм<sup>3</sup>.

Измерение электропроводности растворов проводили на кондуктометре ССТ-3320Т в режиме on-line с шагом измерений 1 с. Строили градуировочный график зависимости электропроводности от концентрации исследуемого вещества [162].



**Рис. 2.3.** Схема кондуктометрической установки [162, 92]

1 – электромагнитная мешалка; 2 – стакан с исследуемым раствором;  
3 – электрод; 4 – кондуктометр; 5 – компьютер.

По полученным данным рассчитывали степени извлечения (R,%):

$$R, \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad , \quad 2.15$$

где  $C_0$  – концентрация карбоновой кислоты в растворе до сорбции, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $C$  – концентрация карбоновой кислоты в растворе после сорбции, моль/дм<sup>3</sup>.

Коэффициенты распределения (D) вычисляли по уравнению:

$$D = \frac{R}{(100 - R)} \cdot \frac{V}{m} \quad , \quad 2.16$$

где  $V$  – объем анализируемого раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески сорбента, г.

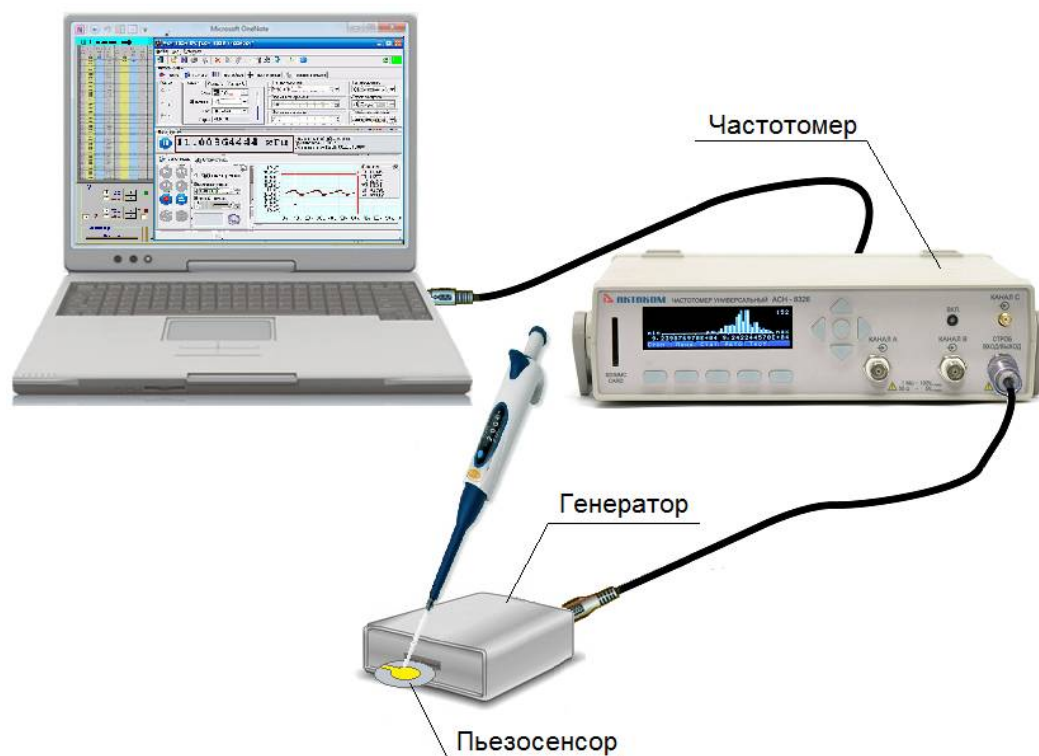
Способность молекулярно-импринтированного полимера с отпечатками карбоновой кислоты распознавать целевые молекулы оценивали с помощью импринтинг-фактора:

$$IF = \frac{D_{\text{ПМО}}}{D_{\text{ПС}}} \quad , \quad 2.17$$

где  $D_{\text{ПМО}}$  – коэффициент распределения вещества для молекулярно-импринтированного полимера,  $D_{\text{ПС}}$  – коэффициент распределения вещества для полимера сравнения [163].

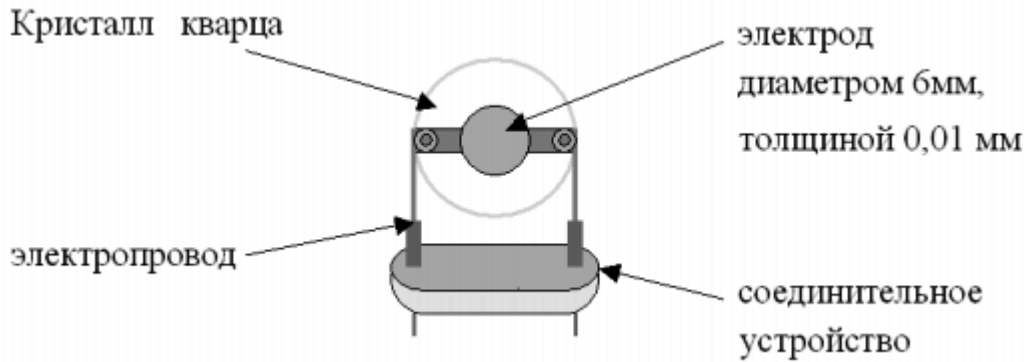
## 2.8. Пьезосенсорный способ определения

Для определения карбоновых кислот в жидкостях использовали установку (Рис. 2.4). Регистрацию частоты проводили частотомером АКТАКОМ-АСН-8322, точность измерения частоты  $\pm 1 \cdot 10^{-6}$  Гц.



**Рис. 2.4.** Схема установки для определения карбоновых кислот в жидкостях пьезокварцевыми сенсорами

В качестве пьезоэлектрических сенсоров использовали пьезокварцевые резонаторы АТ-среза (угол среза  $35^{\circ}25'$ ) с серебряными электродами с номинальной резонансной частотой 4.607 МГц производства ОАО «Пьезокварц», г. Москва. Схема пьезоэлектрического сенсора изображена на рисунке 2.5.



**Рис. 2.5.** Схема пьезоэлектрического сенсора

Закрепляли сенсор в держателе в горизонтальном положении. Регистрировали показания частотомера на воздухе (без нагрузки). Затем на электрод наносили 1 мкл холостой пробы (спирт), в течение 10 с, с шагом 1 с фиксировали изменение частоты колебаний сенсора ( $f_1$ ). Спирт с поверхности электрода удаляли фильтровальной бумагой. Затем через 5 – 10 с (когда частота колебаний сенсора вернется к исходному значению «на воздухе») наносили такой же объем анализируемого раствора и записывали ( $f_2$ ). Значение относительного сдвига частоты ( $\Delta f$ ) вычисляли по формуле:

$$\Delta f = f_1 - f_2, \quad 2.18$$

где  $f_1$  – частота колебания пьезосенсора с холостой пробой, МГц;  $f_2$  – частота колебания пьезосенсора с анализируемой пробой, МГц.

Измерения выполняли при 25°C, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным. По полученным результатам строили градуировочный график, откладывая по оси ординат  $\Delta f$ , МГц, по оси абсцисс – соответствующие значения логарифма концентраций.

После окончания измерений сенсор регенерировали дистиллированной водой, а затем высушивали в сушильном шкафу в течение 1 часа при 50°C.

Влияние «матрицы» определяемого вещества на величину аналитического сигнала устанавливали методом добавок [164].

## *Приготовление растворов карбоновых кислот*

Стандартные растворы карбоновых кислот с начальной концентрацией готовили по точной навеске из реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а». Затем методом последовательного разбавления получали растворы карбоновых кислот в диапазоне концентраций: уксусная кислота  $1 \cdot 10^{-5} - 0.1$  моль/дм<sup>3</sup>, пропионовая кислота  $1 \cdot 10^{-5} - 0.1$  моль/дм<sup>3</sup>, масляная кислота  $1 \cdot 10^{-5} - 0.05$  моль/дм<sup>3</sup>, олеиновая кислота  $6 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, пальмитиновая кислота  $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

### **2.9. Статистическая обработка результатов**

Надежность полученных результатов экспериментов проверяли методом математической статистики для малых выборок [164 – 167]. Для этого определяли величину стандартного отклонения ( $s$ ) и относительного стандартного отклонения ( $s_r$ ):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad 2.19$$

где  $x_i$  – результат однократного измерения;  $\bar{x}$  – среднее арифметическое исследуемой величины;  $n$  – количество параллельных измерений.

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad 2.20$$

Полуширина доверительного интервала показала точность измерений:

$$\Delta \bar{x} = \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}, \quad 2.21$$

где  $t$  – коэффициент Стьюдента (заданная вероятность  $P = 0.95$ ; число степеней свободы  $f = n - 1$ ).  $t$  соответствовало табличным данным [168, 169].

При сравнении двух средних для выбора между модифицированным и приближенным простым тестом Стьюдента необходимо предварительно установить, есть ли значимое различие между воспроизводимостями обеих серий данных  $s_1^2$  и  $s_2^2$ . Для этого вычисляли величину  $F$ , представляющую собой отношение дисперсий (квадратов стандартных отклонений) сравниваемых серий:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad 2.22$$

Если величина  $F$ , рассчитанная по уравнению (2.23), не превосходит соответствующую табличную величину  $F$  для выбранной доверительной вероятности, то различие между дисперсиями незначимо [170]. В этом случае для сравнения двух средних применяли тест Стьюдента.

Среднее стандартное отклонение  $\bar{s}$  вычисляли по формуле:

$$\bar{s} = \sqrt{\bar{s}^2} = \sqrt{\frac{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2}{f_1 + f_2}}, \quad 2.23$$

где  $f_1$  и  $f_2$  – числа степеней свободы соответствующих дисперсий, равные  $n_1 - 1$  и  $n_2 - 1$ . Критическим значением служит коэффициент Стьюдента  $t(P, f)$  для выбранной доверительной вероятности  $P$  и числа степеней свободы  $f = f_1 + f_2$ .

Значимое различие между  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$  имеет место тогда, когда:

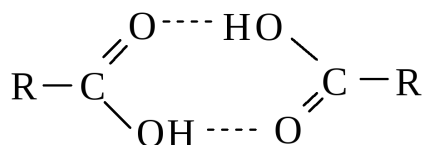
$$\frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} > t(P, f) \quad 2.24$$

### Глава 3. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО- ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Квантово-химическое моделирование и расчет энергетических и структурных характеристик предполимеризационных комплексов и молекулярно-импринтированных полимеров позволяют судить о их стабильности и специфичности, а также о возможных свойствах полученных МИП.

На первом этапе проводилась оптимизация темплатов-карбоновых кислот. Оптимизированные структуры и энергии молекул выбранных карбоновых кислот представлены в таблице 3.1. В этих молекулах атомы кислорода в карбоксильных группах являются центрами локализации избыточного отрицательного заряда. А центры локализации избыточного положительного заряда находятся на атомах водорода карбоксильных групп и радикалов. При этом чем ближе к  $\text{COO}^-$  метиленовая группа, тем больше плотность положительного заряда на атомах Н. Однако начиная с  $\text{C}_4$  этого явления не наблюдается. С увеличением длины цепи молекулы кислоты плотность положительного заряда на атомах Н радикала также уменьшается.

Как было показано ранее [154] карбоновые кислоты существуют в виде димеров, образуя водородные связи  $\text{O} \dots \text{HO}$ .



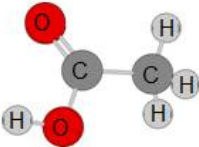
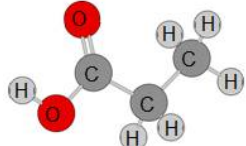
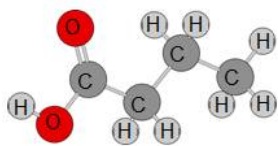
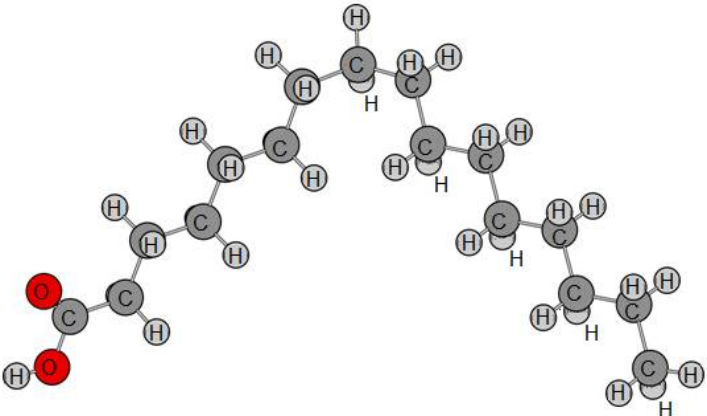
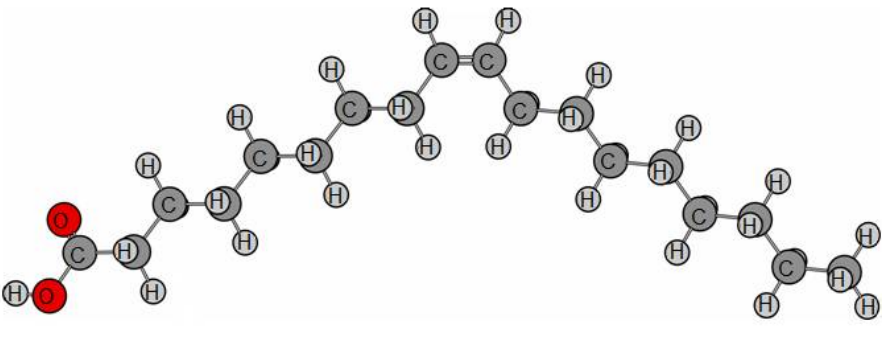
Они также могут иметь вид циклических и линейных олигомеров с меньшей стабильностью. В оптимизированных структурах, образованных на основе водородных связей, происходит смещение соответствующих полос валентных колебаний в ИК-спектрах в сторону более низких частот и



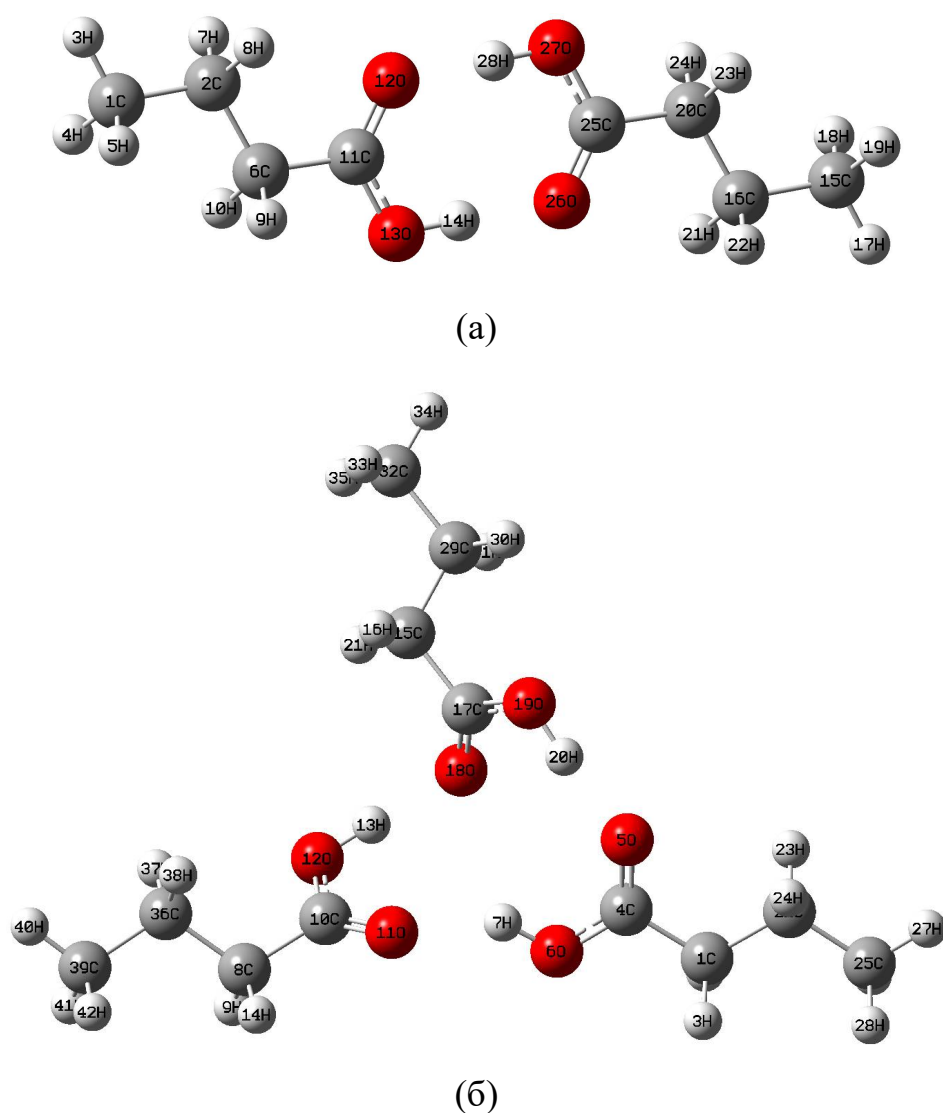
расстояние между атомами, участвующими в образовании водородной связи, меньше суммы их Ван-дер-ваальсовых радиусов.

Таблица 3.1

Оптимизированные структуры и энергии молекул выбранных карбоновых кислот

Карбоновая кислота	Оптимизированная структура	Энергия, кЭВ
Acetic acid		-6.234
Propionic acid		-7.304
Butyric acid		-8.374
Palmitic acid		-21.212
Oleic acid		-23.318

На рисунке 3.1 представлены циклические структуры димера и тримера масляной кислоты. Установлено увеличение длин C=O и OH-связей карбоксильной группы в этих ассоциатах масляной кислоты по сравнению с молекулой мономера масляной кислоты (Табл. 3.2). Аналогичное увеличение длин связей C=O и OH, участвующих в образовании водородных связей, наблюдается для уксусной, пропионовой, олеиновой и пальмитиновой кислот, причем в димере водородные связи сильнее, чем в тримере.



**Рис. 3.1.** Оптимизированные структуры димера (а) и тримера (б) масляной кислоты

Оптимизированные структуры димеров и тримеров уксусной, пропионовой, пальмитиновой и олеиновой кислот представлены на рисунках

1 – 3 Приложения. Показано, что при увеличении длины радикала кислоты межмолекулярные связи в ассоциатах карбоновых кислот ослабляются.

Таблица 3.2

Некоторые структурные характеристики в оптимизированных структурах димера и тримера масляной кислоты

Димер				Тример			
Группы атомов	Расстояния, нм	Атом	Заряд	Группы атомов	Расстояния, нм	Атом	Заряд
O <sub>13</sub> –H <sub>14</sub>	0.1005	H <sub>14</sub>	0.334	O <sub>6</sub> –H <sub>7</sub>	0.0991	H <sub>7</sub>	0.356
C <sub>11</sub> –O <sub>13</sub>	0.1320	O <sub>13</sub>	–0.497	C <sub>4</sub> –O <sub>6</sub>	0.1321	O <sub>6</sub>	–0.494
C <sub>11</sub> –O <sub>12</sub>	0.1232	O <sub>12</sub>	–0.481	C <sub>4</sub> –O <sub>5</sub>	0.1228	O <sub>5</sub>	–0.515
O <sub>27</sub> –H <sub>28</sub>	0.1006	H <sub>28</sub>	0.333	O <sub>19</sub> –H <sub>20</sub>	0.1004	H <sub>20</sub>	0.372
C <sub>25</sub> –O <sub>27</sub>	0.1320	O <sub>27</sub>	–0.493	O <sub>19</sub> –C <sub>17</sub>	0.1318	O <sub>19</sub>	–0.490
C <sub>25</sub> –O <sub>26</sub>	0.1232	O <sub>26</sub>	–0.479	C <sub>17</sub> –O <sub>18</sub>	0.1233	O <sub>18</sub>	–0.531
C <sub>6</sub> –H <sub>9</sub>	0.1098	H <sub>9</sub>	0.135	O <sub>12</sub> –H <sub>13</sub>	0.0997	H <sub>13</sub>	0.373
C <sub>6</sub> –H <sub>10</sub>	0.1098	H <sub>10</sub>	0.135	O <sub>12</sub> –C <sub>10</sub>	0.1330	O <sub>12</sub>	–0.498
C <sub>20</sub> –H <sub>23</sub>	0.1098	H <sub>23</sub>	0.136	C <sub>10</sub> –O <sub>11</sub>	0.1226	O <sub>11</sub>	–0.510
C <sub>20</sub> –H <sub>24</sub>	0.1098	H <sub>24</sub>	0.136	C <sub>1</sub> –H <sub>2</sub>	0.1098	H <sub>2</sub>	0.135
				C <sub>1</sub> –H <sub>3</sub>	0.1098	H <sub>3</sub>	0.136
				C <sub>15</sub> –H <sub>16</sub>	0.1097	H <sub>16</sub>	0.130
				C <sub>15</sub> –H <sub>21</sub>	0.1093	H <sub>21</sub>	0.122
				C <sub>8</sub> –H <sub>9</sub>	0.1098	H <sub>9</sub>	0.129
				C <sub>8</sub> –H <sub>14</sub>	0.1093	H <sub>14</sub>	0.124

Энергии взаимодействия молекул карбоновых кислот в димере и одной молекулы карбоновой кислоты с двумя молекулами в тримере представлены в таблице 3.3. Как видно из рассчитанных данных, энергии взаимодействия в димере и тримере не сильно различаются для большинства карбоновых кислот.

Энергия взаимодействия молекулы карбоновых кислот с другими молекулами димера и тримера

$\Delta E$ , кДж/моль	Acetic acid	Propionic acid	Butyric acid	Oleic acid	Palmitic acid
Димер	84.32	82.40	81.94	82.19	82.52
Тример	84.41	85.37	72.05	81.98	62.97

Таким образом, для образования устойчивых предполимеризационных комплексов путем реорганизации вокруг молекулы-темплата и имидизации цепей полиамидокислоты энергия взаимодействия карбоновой кислоты с ПАК должна превышать ее энергию взаимодействия в димере и тримере (81.94 – 84.32 кДж/моль для димеров и 62.97 – 85.37 кДж/моль для тримеров).

В работе проводилась оптимизация элементарного звена полиамидокислоты для установления структурных параметров и последующего анализа структур предполимеризационных комплексов.

Оптимизированная структура элементарного звена полиамидокислоты представлена на рисунке 3.2. Рассчитанные структурные характеристики для мономера полиамидокислоты и заряды Малликена приведены в таблице 3.4.

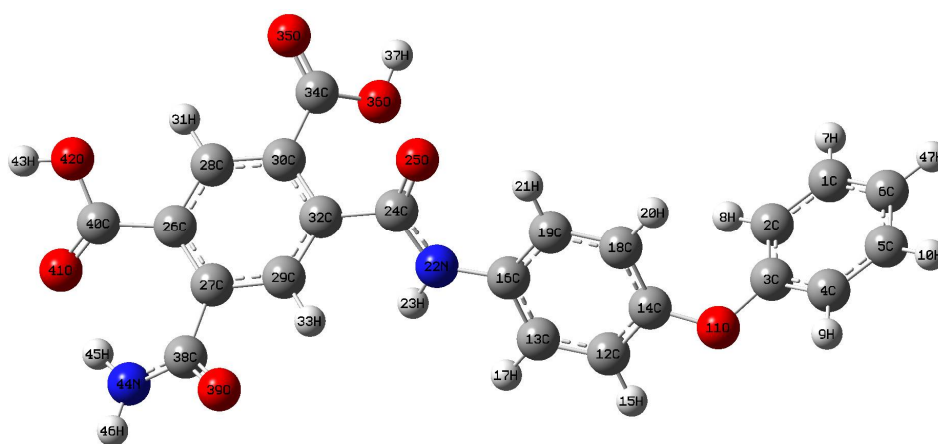


Рис. 3.2. Оптимизированная структура составного повторяющегося звена полиамидокислоты

Основные структурные характеристики и заряды Малликена для функционального мономера полиамидокислоты

Группы атомов	Расстояния, нм	Атом	Заряд
H <sub>37</sub> –O <sub>36</sub>	0.0972	H <sub>37</sub>	0.330
C <sub>34</sub> –O <sub>35</sub>	0.1212	O <sub>36</sub>	–0.476
C <sub>24</sub> –O <sub>25</sub>	0.1224	O <sub>35</sub>	–0.459
N <sub>22</sub> –H <sub>23</sub>	0.1010	H <sub>43</sub>	0.335
C <sub>28</sub> –H <sub>31</sub>	0.1082	O <sub>42</sub>	–0.465
C <sub>14</sub> –O <sub>11</sub>	0.1381	O <sub>41</sub>	–0.492
C <sub>3</sub> –O <sub>11</sub>	0.1382	H <sub>31</sub>	0.148
C <sub>24</sub> –N <sub>22</sub>	0.1371	O <sub>25</sub>	–0.507
C <sub>34</sub> –C <sub>30</sub>	0.1498	N <sub>22</sub>	–0.630
C <sub>32</sub> –C <sub>24</sub>	0.1512	H <sub>23</sub>	0.267

Как видно из данных таблицы 3.4, заряды на атомах кислорода и азота являются наименьшими. Атомы водорода, соединяющиеся с этими атомами, имеют наибольшие положительные заряды. В карбоксильных группах элементарного звена ПАК атомы кислорода будут донорами электронов, а атом водорода, соединяющийся с атомом кислорода – акцептор электронов. Они являются центрами межмолекулярных связей. По сравнению с другими атомами водорода 2 атома Н, соединяющиеся с кольцом диангирида, имеют более положительные заряды. Эти атомы Н способствуют образованию водородных связей. Рассчитанные параметры согласуются с литературными данными [171].

В процессе синтеза МИП на основе полиимида – компьютерное моделирование предполимеризационного комплекса (полиамидокислота – темплат) заключается в установлении межмолекулярных взаимодействий между структурными элементами ПАК и карбоновой кислотой и выборе оптимального соотношения между ними, а также выбор условий

импринтинга по критериям: пространственная структура, энергия взаимодействия предполимеризационных комплексов.

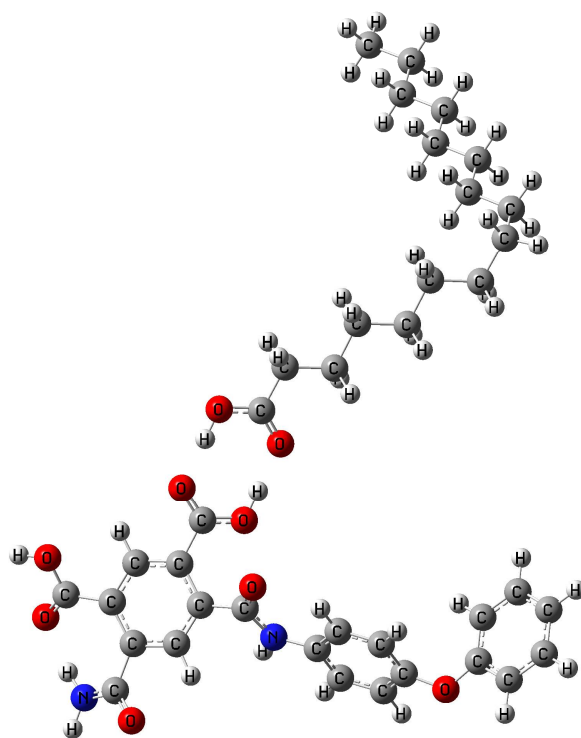
В работе проводили вычисление структур комплексов звеньев ПАК и карбоновой кислоты (ПАК – acid) с соотношениями: (1 : 1), (2 : 1), (3 : 1), (4 : 1), (5 : 1). Молекула карбоновой кислоты взаимодействует с элементарными звеньями ПАК за счет образования Н-связей через свою карбоксильную группу. Оптимизированные структуры комплексов ПАК–palmitic представлены на рисунках 3.3, 3.4.

Для оценки стабильности полученных структур анализировали энергии взаимодействия темплата-пальмитиновой кислоты со звеньями ПАК (Табл. 3.5). Как видно из данных таблицы, при повышении соотношения импринтинга энергия взаимодействия сначала увеличивается, потом уменьшается. В структуре ПАК – пальмитиновая кислота в соотношении (1 : 1) молекула темплат взаимодействует с ПАК за счет двух Н-связей, в соотношениях (2 : 1) и (3 : 1) – трех Н-связей, а в соотношениях (4 : 1) и (5 : 1) – 4-х Н-связей, при этом ПАК – пальмитиновая кислота (4 : 1) является самой стабильной по энергии взаимодействия. Анализ длин связей показал, что некоторые Н-связи в комплексе (5 : 1) слабее, чем в комплексе (4 : 1) т.к. при большом количестве звеньев ПАК в комплексах происходит явление самоассоциации ПАК и появляется стерическое препятствие, которое уменьшает стабильность комплексов.

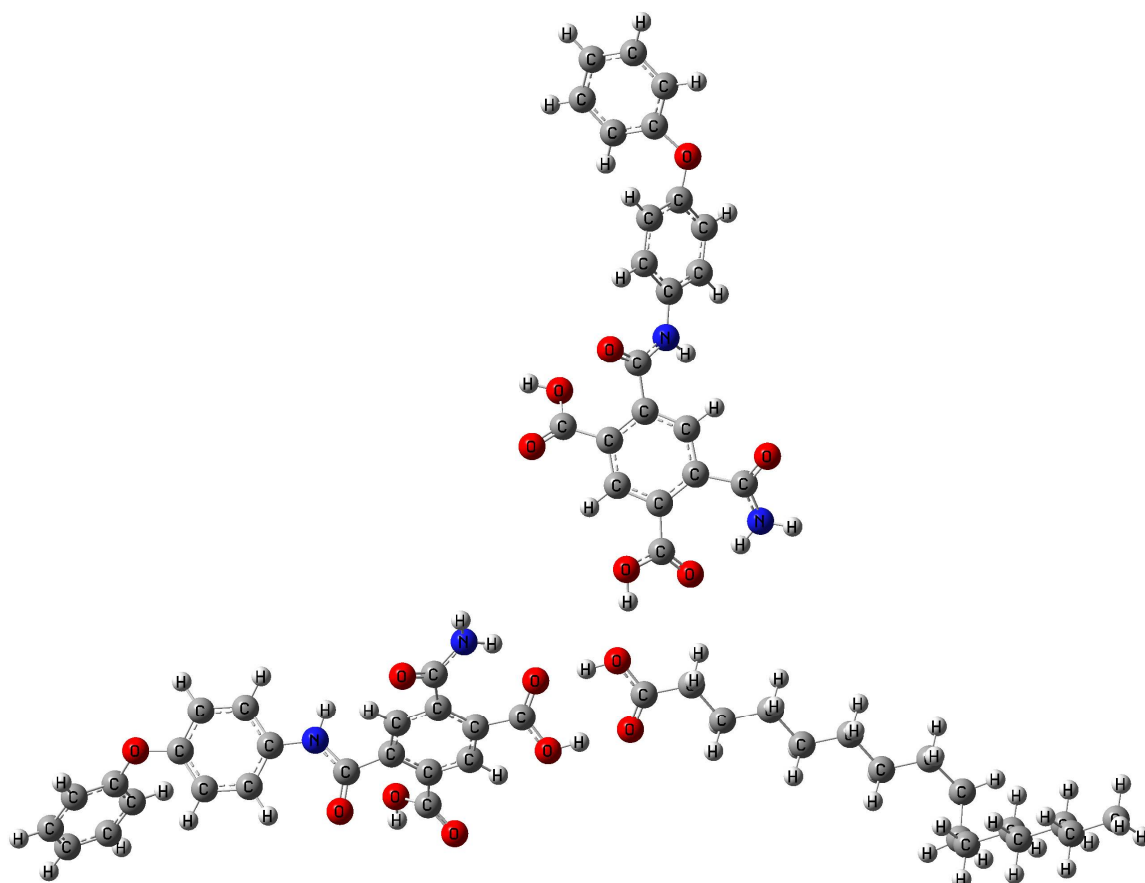
**Таблица 3.5**

Энергия взаимодействия темплата с элементарными звеньями ПАК

ПАК-темплат	$\Delta E$ ПАК-palmitic, кДж/моль	$\Delta E$ ПАК-oleic, кДж/моль
1:1	83.48	83.82
2:1	98.39	98.39
3:1	127.11	128.16
4:1	129.87	133.89
5:1	114.51	96.13

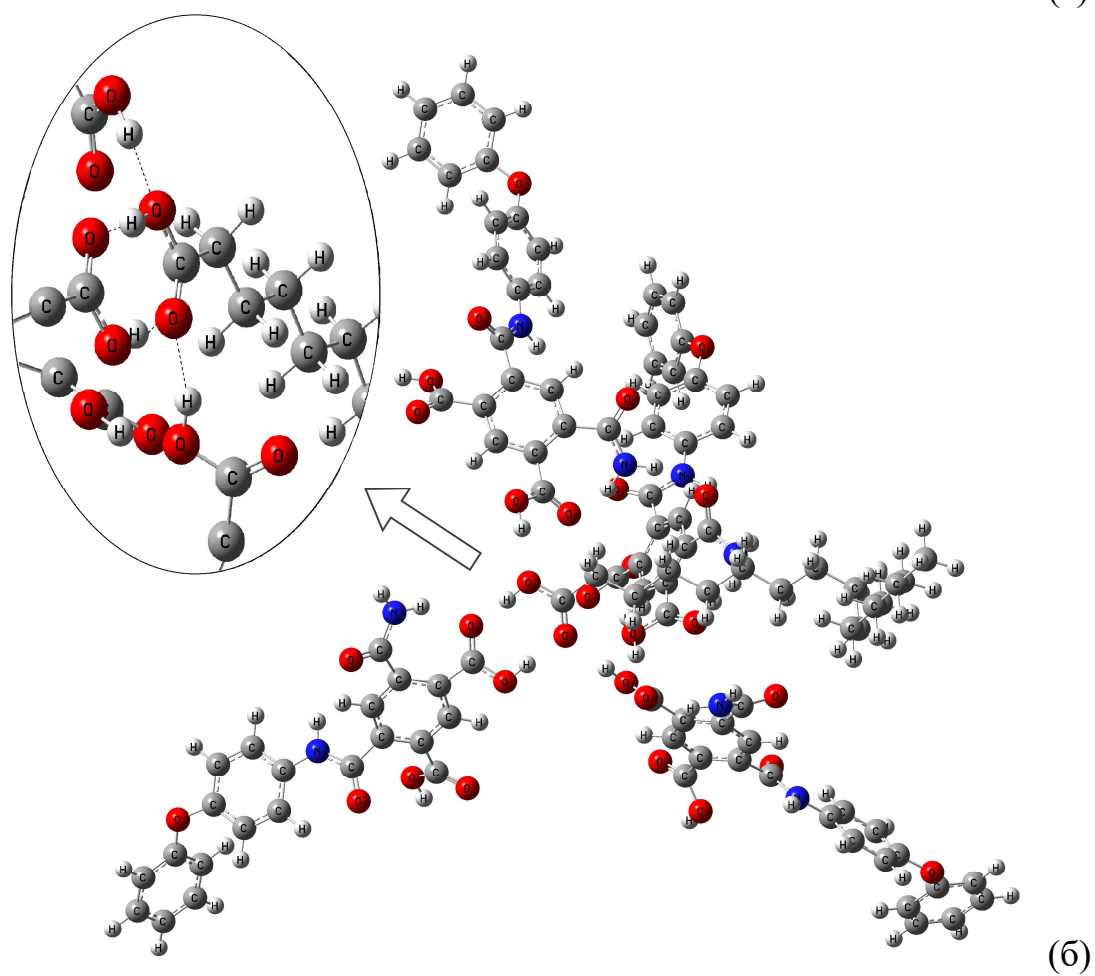
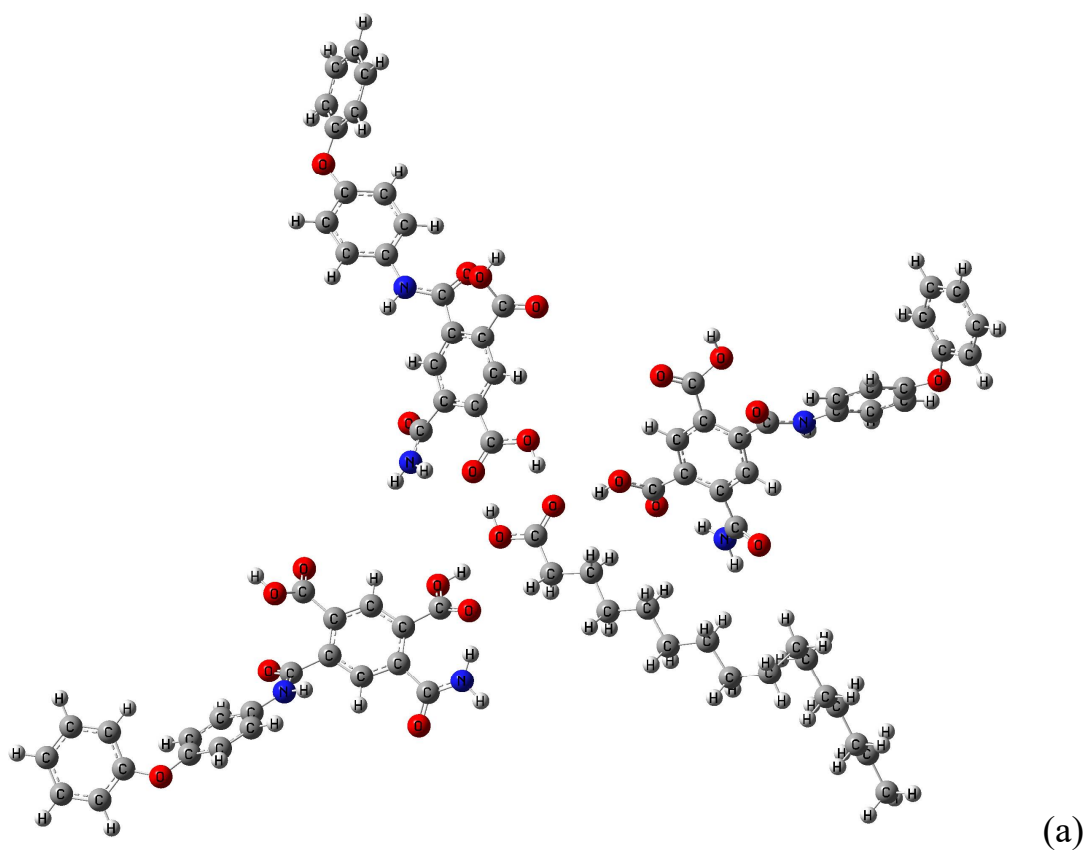


(a)



(б)

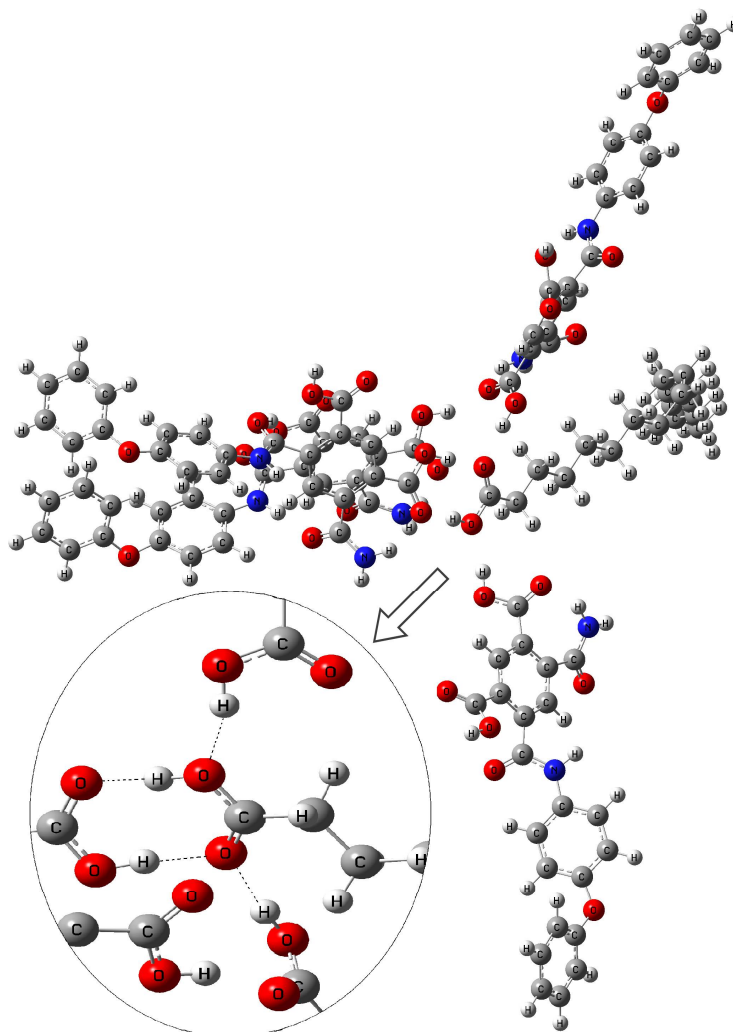
**Рис. 3.3.** Оптимизированные структуры комплекса  
ПАК–пальмитиновая кислота в соотношениях а – 1:1, б – 2:1



**Рис. 3.4.** Оптимизированные структуры комплекса ПАК–пальмитиновая кислота в соотношениях а – 3:1, б – 4:1



В случае получения МИП–oleic комплекс ПАК – олеиновая кислота (4 : 1) также является самой стабильной по энергии взаимодействия (Рис. 3.5.). Рассчитанные длины связей и заряды Малликена для системы ПАК–Oleic приведены в таблице 1 Приложения.



**Рис. 3.5.** Оптимизированная структура комплекса ПАК–олеиновая кислота в соотношении (4:1)

В отличие от пальмитиновой и олеиновой кислот уксусная, пропионовая и масляная кислоты образуют предполимеризационные комплексы с ПАК с оптимальным соотношением (3:1) (Табл. 3.6). Оптимизированные структуры комплексов ПАК–butyric, ПАК–acetic и ПАК–propionic представлены на рисунках 4 – 6 Приложения, их структурные характеристики представлены в таблицах 1, 2 Приложения. С помощью Н-

связей с ПАК большая часть карбоновых кислот (уксусная, пропионовая, масляная) удерживаются в системе в течение процесса имидизации.

**Таблица 3.6**

Энергия взаимодействия темплата с элементарными звеньями ПАК

Соотношение ПАК-темплат	$\Delta E_{\text{ПАК-acetic}}$ , кДж/моль	$\Delta E_{\text{ПАК-propionic}}$ , кДж/моль	$\Delta E_{\text{ПАК-butyric}}$ , кДж/моль
1:1	84.62	83.57	83.40
2:1	120.83	124.26	120.45
3:1	138.16	137.70	136.82
4:1	136.24	133.77	117.73
5:1	129.87	128.12	127.03

Неэмпирическим методом проведена оценка селективности МИП и полимера сравнения к той кислоте, что была темпломатом. Для этого из оптимизированного комплекса удалили молекулу-темплат и зафиксировали координаты полимерной матрицы. Затем карбоновая кислота-темплат была помещена в отпечаток для оптимизации геометрии. Энергии повторного связывания карбоновых кислот с МИП и энергии связывания их с полимером сравнения (ПС) представлены в таблице 3.7.

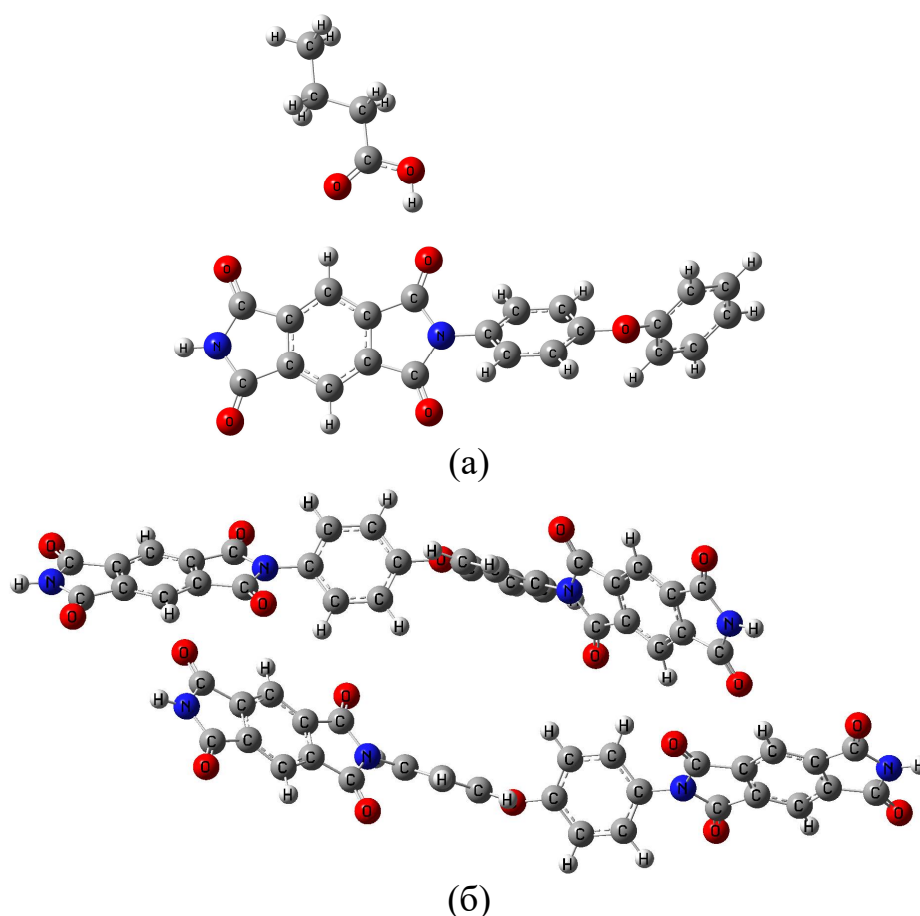
**Таблица 3.7**

Энергия повторного связывания карбоновых кислот с МИП и энергия связывания их с полимером сравнения

Карбоновая кислота	Энергия повторного связывания МИП $\Delta E$ , кДж/моль	Энергия связывания ПС $\Delta E$ , кДж/моль
Acetic acid	137.96	32.24
Propionic acid	136.82	32.07
Butyric acid	136.82	31.99
Palmitic acid	133.73	31.95
Oleic acid	133.35	31.69

Показано, что Н-связи доминируют в образовании предполимеризационных комплексов и структура радикала кислоты играет решающую роль в образовании отпечатка и, соответственно, в селективности МИП. При этом энергия связывания полимера сравнения с карбоновой кислотой оказалась намного меньше, чем у МИП с темплатом. Это обусловлено тем, что в полимере сравнения отсутствуют отпечатки, в которых существуют функциональные группы, имеющие способность специфично взаимодействовать с темплатом.

Взаимодействие карбоновой кислоты с полимером сравнением смоделировано комплексом элементарное звено полиимида – кислота, который представлен на рисунке 3.6 (а). А двойная структура полиимида представлена на рисунке 3.6 (б), рассчитанные параметры которой согласуются с литературными данными [172].



**Рис. 3.6.** Оптимизированные структуры

а – комплекса звена полиимида –масляная кислота, б – двойной цепи полиимида

На основе эмпирического импринтинг-фактора, который характеризует способность МИП распознавать молекулу-темплат, был предложен теоретический импринтинг-фактор.

$$IF_{\text{теор.}} = \frac{\Delta E_{\text{ППК}}}{\Delta E_{\text{ПС}}},$$

где  $\Delta E_{\text{ППК}}$  – энергия взаимодействия темплата с элементарными звеньями ПАК в оптимальном соотношении, кДж/моль;  $\Delta E_{\text{ПС}}$  – энергия связывания полимера сравнения с карбоновой кислотой, кДж/моль. Значения теоретического импринтинг-фактора МИП–butyric и МИП–oleic представлены в таблице 3.8.

**Таблица 3.8**

Теоретический импринтинг-фактор ( $IF_{\text{теор.}}$ ) МИП–butyric и МИП–oleic

Соотношение	МИП–Butyric	МИП–Oleic
1:1	2.6	2.6
2:1	3.8	3.1
3:1	4.3	4.0
4:1	3.7	4.2
5:1	4.0	3.0

Получение МИП на основе ПАК происходит без использования сшивающего агента. Здесь роль сшивающего агента занимает сеть Н-связей между полимерными молекулами. Эти связи обеспечивают высокую стабильность полимера.

Полиамидокислота растворяется в растворителе ДМФА, который может смешиваться с большинством органических растворителей в различных соотношениях. При получении МИП для разных темплатов использовали различные смеси растворителей. Так при синтезе МИП с отпечатками уксусной, пропионовой и масляной кислот использовали смесь ДМФА с этанолом, а смесь ДМФА с бутанолом-1 применяли для получения МИП с отпечатками пальмитиновой и олеиновой кислот.

Энергии взаимодействия ПАК-темплат в вакууме и в растворителях различаются. Смешение ДМФА со спиртом уменьшает диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ) смеси растворителей по сравнению с  $\epsilon$  для чистого ДМФА. Как видно из данных таблицы 3.9, энергии сольватации карбоновых кислот и ПАК в растворителях увеличиваются в ряду:

$$\Delta E_{\text{сольватации}} (\text{бутанол-1}) < \Delta E_{\text{сольватации}} (\text{этанол}) < \Delta E_{\text{сольватации}} (\text{ДМФА})$$

Энергия сольватации комплекса ПАК–масляная кислота меньше энергии сольватации самой ПАК. Это объясняется тем, что из-за взаимодействий полиамидокислоты с масляной кислотой сольватационные эффекты уменьшаются. Энергия взаимодействия комплекса ПАК–карбоновая кислота уменьшается при переходе из вакуума в среду растворителей: от 83.40 до 63.89 – 64.31 кДж/моль для масляной кислоты; от 83.82 до 65.19 – 65.96 кДж/моль для олеиновой кислоты. Причина заключается в том, что происходит конкуренция со стороны растворителя в взаимодействиях с темплатом и ПАК.

**Таблица 3.9**

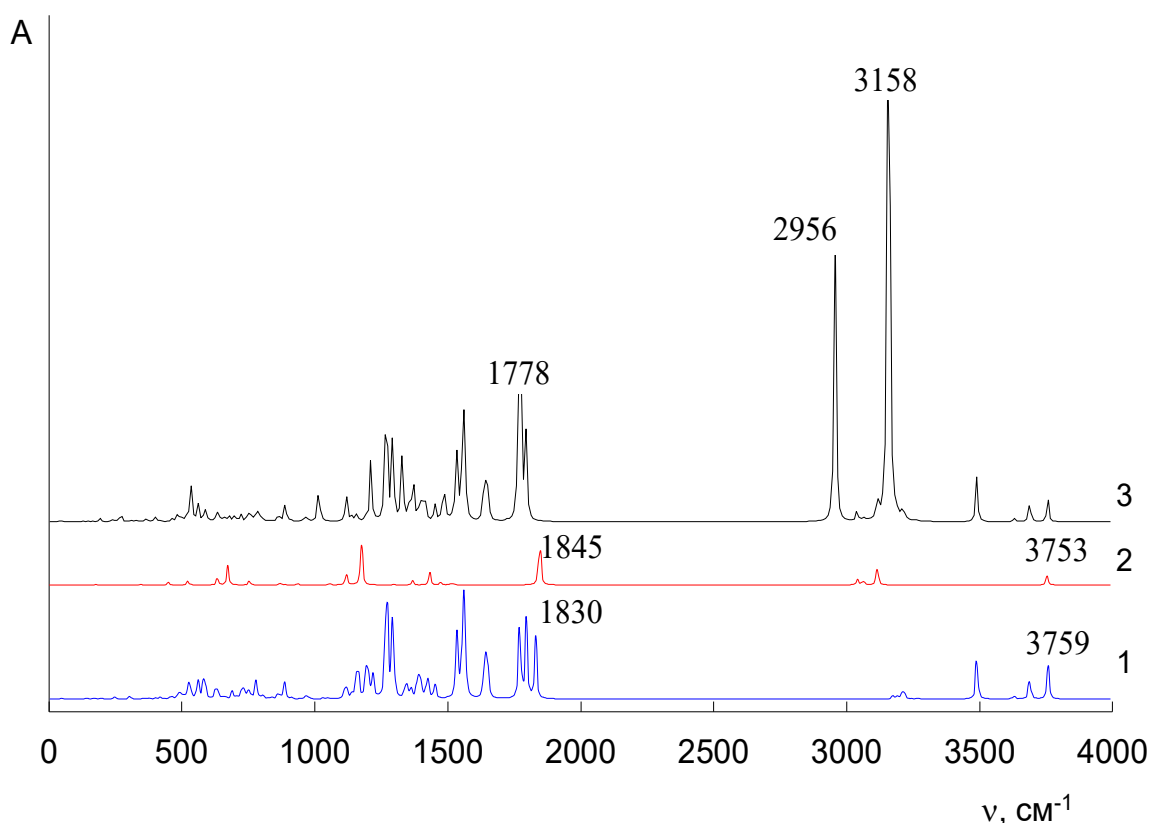
Энергия сольватации карбоновых кислот, звена ПАК, комплексов ПАК–кислота и энергия взаимодействия комплексов ПАК–кислота в ДМФА, этаноле и бутаноле-1

Характеристика	$\Delta E_{\text{сольватации}}$ , кДж/моль					$\Delta E$ , кДж/моль	
	Butyric acid	Oleic acid	ПАК	ПАК-Oleic	ПАК-Butyric	ПАК-Butyric	ПАК-Oleic
ДМФА ( $\epsilon=36.7$ )	16.37	19.38	63.18	64.70	60.92	63.89	65.19
Этанол ( $\epsilon=24.5$ )	15.99	18.95	61.67	63.10	59.41	64.23	65.52
Бутанол-1 ( $\epsilon=17.8$ )	15.55	18.34	59.73	61.08	57.13	64.31	65.96

Видно, что значения энергий в таблице 3.9 не сильно различаются. Поэтому соотношение ДМФА и спирт в смесях растворителей выбирается по наилучшей растворимости компонентов. В работе при приготовлении МИП с отпечатками карбоновых кислот выбрано соотношение 3:1.

К числу доступных и эффективных методов, позволяющих обнаружить специфическое участие в связи водородных атомов по особенностям их колебаний, является ИК-спектроскопия. Частоты ИК-спектров (Рис. 3.7), рассчитаны по методам DFT для масляной кислоты, звена ПАК и комплекса ПАК–butyric являются положительными. Это показывает, что эти структуры находятся в действительно стабильных состояниях.

Молекула масляной кислоты взаимодействует со звеном полиамидокислоты через две Н-связи:  $H_{37} \dots O_{51}$  и  $O_{35} \dots H_{53}$ . При образовании комплекса валентные колебания групп  $C=O$  и  $O-H$ , участвующих в Н-связях, ослабляются, их частоты колебания уменьшаются. При этом частота колебания  $C=O_{35}$  (ПАК) уменьшается от  $1830 \text{ см}^{-1}$  до  $1778 \text{ см}^{-1}$ , частота  $O_{36}-H_{37}$  (ПАК) от  $3759 \text{ см}^{-1}$  до  $2956 \text{ см}^{-1}$ . Частота колебания  $C=O_{51}$  (масляная кислота) уменьшается от  $1845 \text{ см}^{-1}$  до  $1778 \text{ см}^{-1}$ , частота  $O_{52}-H_{53}$  (масляная кислота) от  $3753 \text{ см}^{-1}$  до  $3158 \text{ см}^{-1}$ . По сдвигу частоты  $O_{36}-H_{37}$  (ПАК) и длинам связей показано, что Н-связь  $H_{37} \dots O_{51}$  сильнее, чем связь  $O_{35} \dots H_{53}$ .



**Рис. 3.7.** Рассчитанные ИК-спектры

1 – ПАК; 2 – масляной кислоты; 3 – комплекса ПАК–кислота

Также методом ИК-спектроскопии исследовали полученные МИП и полимеры сравнения. ИК-спектры полимеров представлены на рисунках 3.8 – 3.10 и на рисунках 7, 8 Приложения. Частоты колебаний групп атомов полиимидов и молекулярно-импринтированных полимеров представлены в таблицах 3.10 – 3.11.

В ИК-спектрах полимерных пленок на основе полиимида появляется минимум в области  $2356 - 2362 \text{ см}^{-1}$ , относящийся к образованию ассоциированных  $-\text{COOH}$  групп между карбоксильными группами и иминогруппами в имидогруппировках.

Полосы в областях  $1730 - 1690 \text{ см}^{-1}$  и  $1790 - 1740 \text{ см}^{-1}$  характеризуют симметричные и несимметричные валентные колебания групп  $\text{C}=\text{O}$  в имидных циклах. Минимум  $1390 - 1360 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям  $\text{C}-\text{N}$  полиимидов. Эти полосы показывают наличие имидных циклов.

Для данных полимерных структур колебания бензольного кольца характеризуются полосами поглощения в областях  $1530 - 1475 \text{ см}^{-1}$  (скелетные валентные колебания  $\text{C} - \text{C}$  связи в бензольном кольце),  $1250 - 950 \text{ см}^{-1}$  и  $900 - 690 \text{ см}^{-1}$  (плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания  $\text{C} - \text{H}$  связи в бензольном кольце). Появление минимумов в областях  $1020 - 890 \text{ см}^{-1}$  и  $750 - 650 \text{ см}^{-1}$  соответствует неплоским и внеплоскостным деформационным колебаниям  $\text{O}-\text{H}$  связи.

Для полиимида характерна полоса  $1320 - 1210 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям  $\text{C}-\text{O}$  групп. Минимум вблизи  $620 \text{ см}^{-1}$  характеризует деформационные колебания связи  $\text{O}=\text{C}-\text{N}$  (амид IV) и связан с взаимодействием валентных колебаний связей  $\text{C}-\text{N}$  и  $\text{C}=\text{O}$ .

Таблица 3.10

## Характеристические частоты групп атомов в полимерах

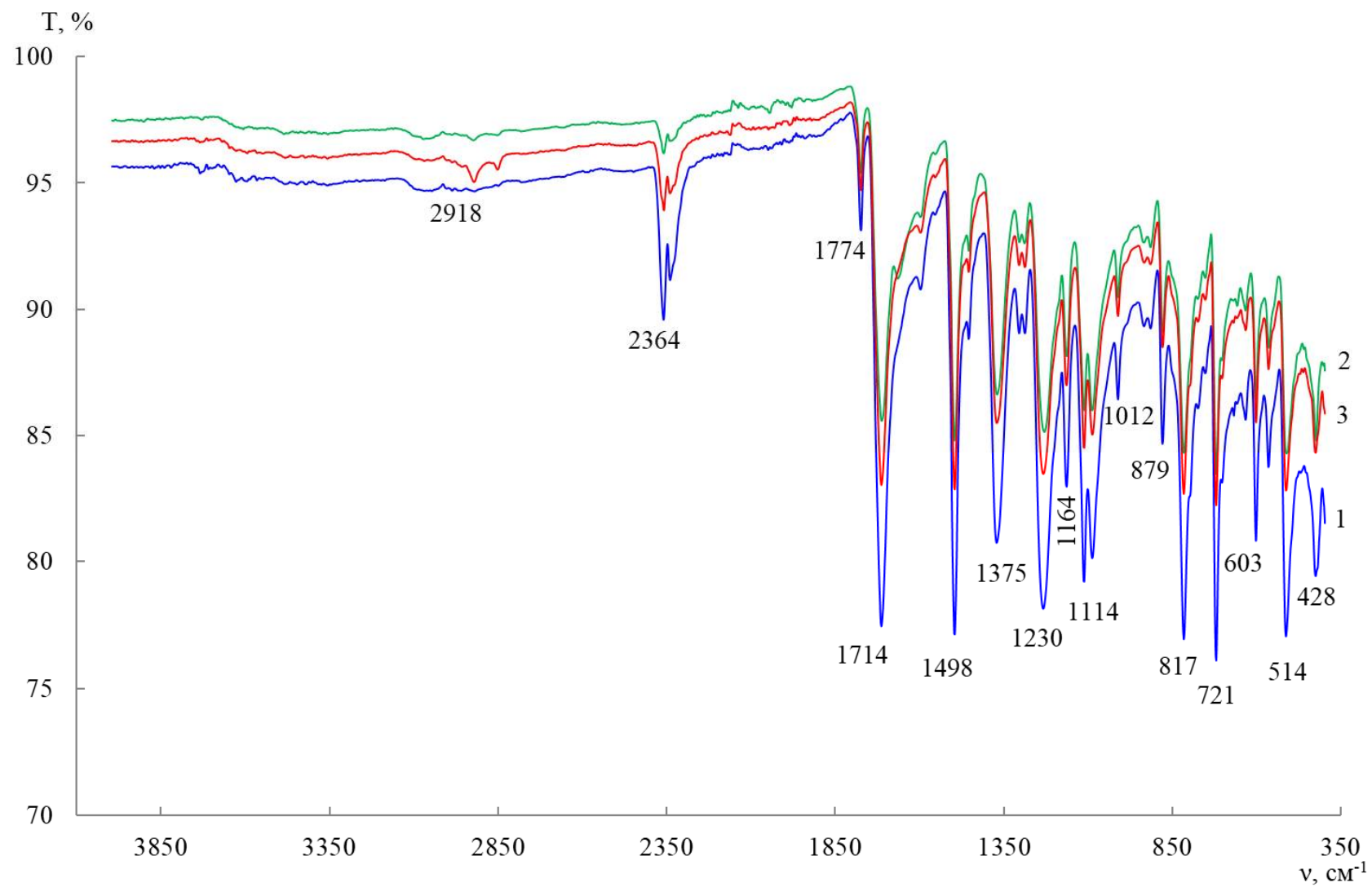
Отнесение колебаний	Частота колебания $\nu$ , $\text{см}^{-1}$							
	[173, 174]	ПИ	ПИ+Acetic	ПИ–Acetic	ПИ+Propionic	ПИ–Propionic	ПИ+Butyric	ПИ–Butyric
Ассоц. COOH группа	3300–2000	2361	2359	2363	2361	2359	2362	2358
$\nu_{\text{as}} \text{C}=\text{O}$ в имидах	1790–1740	1776	1776	1776	1774	1776	1774	1774
$\nu_{\text{s}} \text{C}=\text{O}$ в имидах	1730–1690	1715	1715	1714	1715	1714	1715	1714
Скелетные $\nu \text{C}-\text{C}$ в бензольном кольце	1530–1475	1497	1497	1496	1496	1497	1498	1497
$\nu \text{C}-\text{N}$ полиимидов	1390–1360	1371	1373	1373	1371	1373	1371	1371
$\nu \text{C}-\text{O}$	1320–1210	1290	1288	1288	1288	1288	1292	1288
$\nu \text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$	1290–1230	1234	1234	1231	1230	1234	1230	1232
$\delta_{\text{ip}} \text{C}-\text{H}$ в бензольном кольце	1250–950	1195	1165	1165	1165	1164	1164	1165
$\delta \text{C}-\text{C}$	1125–1090	1088	1114	1115	1115, 1090	1114, 1089	1089	1113, 1090
Неплоские $\delta \text{OH}$	1020–890	1013	1014	1012	1013	1013	1012	1013
$\delta_{\text{oop}} \text{C}-\text{H}$ в бензольном кольце	900–690	818	881	881	879	881	879	881
$\delta_{\text{oop}} \text{OH}$	750–650	721	721	723	721	721	721	721
$\delta \text{O}=\text{C}-\text{N}$ (Амид IV)	~620	604	604	603	604	604	604	604



Таблица 3.11

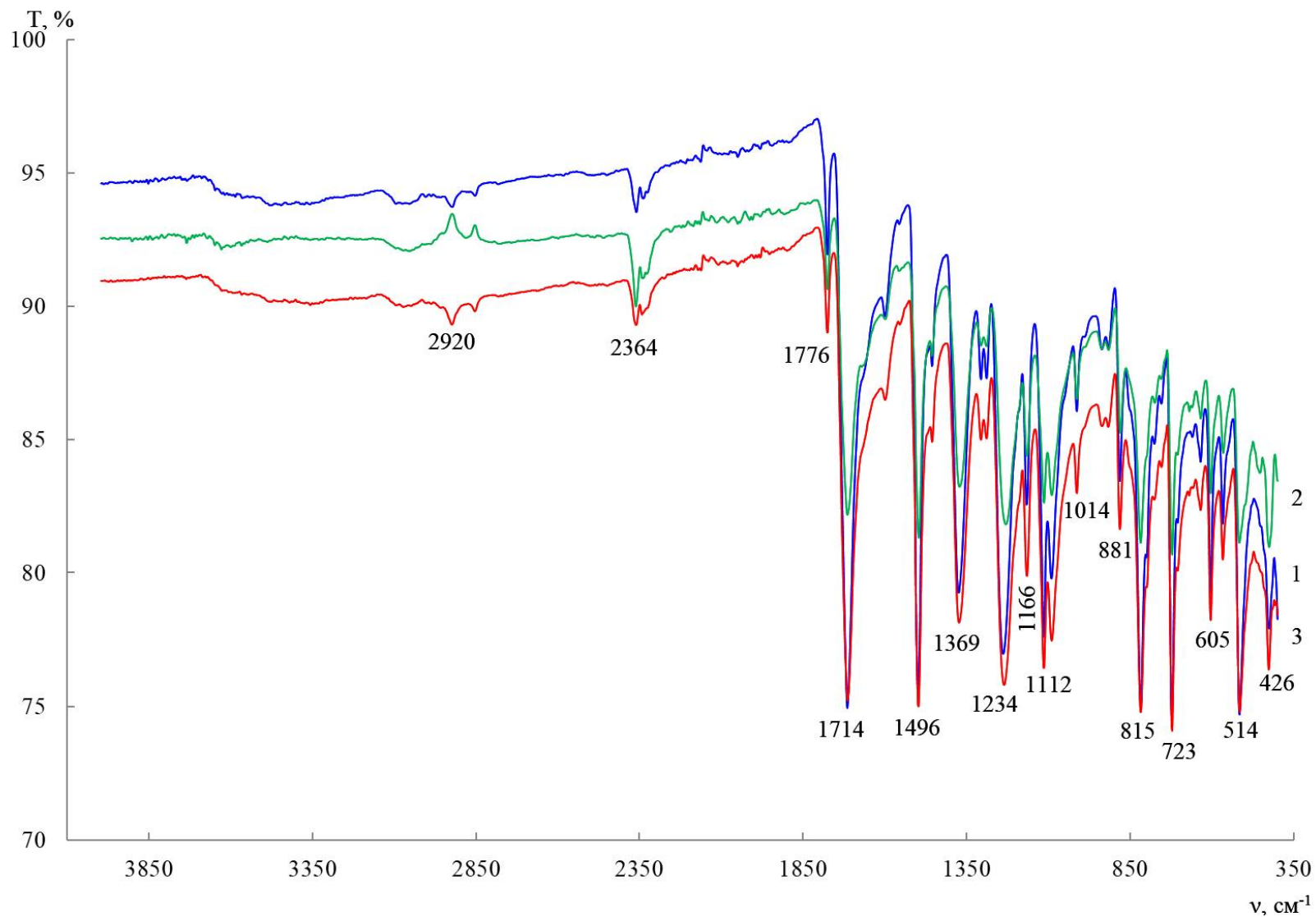
## Характеристические частоты групп атомов в полимерах

Отнесение колебаний	Частота колебания $\nu$ , $\text{см}^{-1}$					
	[173, 174]	ПИ	ПИ+Palmitic	ПИ-Palmitic	ПИ+Oleic	ПИ-Oleic
Ассоц. СООН группа	3300–2000	2361	2357	2358	2356	2357
$\nu_{\text{as}}$ C=O в имидах	1790–1740	1776	1778	1778	1776	1776
$\nu_{\text{s}}$ C=O в имидах	1730–1690	1715	1710	1699	1715	1713
Скелетные $\nu$ C–C в бензольном кольце	1530–1475	1497	1498	1496	1499	1498
$\nu$ C–N полиимидов	1390–1360	1371	1373	1366	1371	1371
$\nu$ C–O	1320–1210	1290	1294	1292	1286	1288
$\nu$ Ar–O–Ar	1290–1230	1234	1228	1229	1236	1236
$\delta_{\text{ip}}$ C–H в бензольном кольце	1250–950	1195	1167	1165	1167	1166
$\delta$ C–C	1125–1090	1088	1112, 1087	1113, 1088	1115, 1090	1114, 1189
Неплоские $\delta$ OH	1020–890	1013	1012	1013	1015	1014
$\delta_{\text{oop}}$ C–H в бензольном кольце	900–690	818	817	820	820	819
$\delta_{\text{oop}}$ OH	750–650	721	721	721	723	723
$\delta$ O=C–N (Амид IV)	~620	604	602	602	604	603



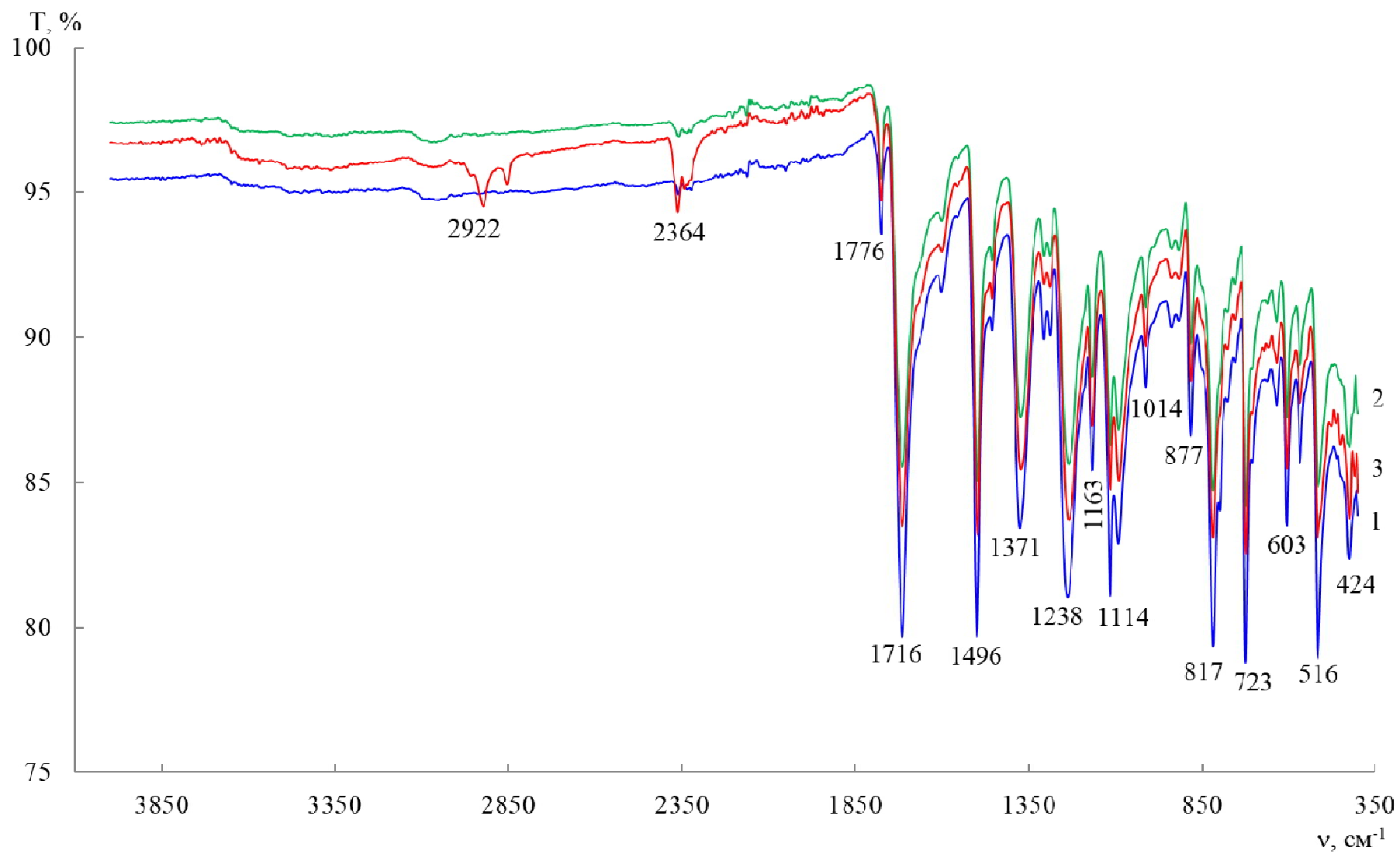
**Рис. 3.8.** ИК-спектры полимерных пленок

1 – полимер сравнения; 2 – полимер с масляной кислотой; 3 – полимер после удаления масляной кислоты



**Рис. 3.9.** ИК-спектры полимерных пленок

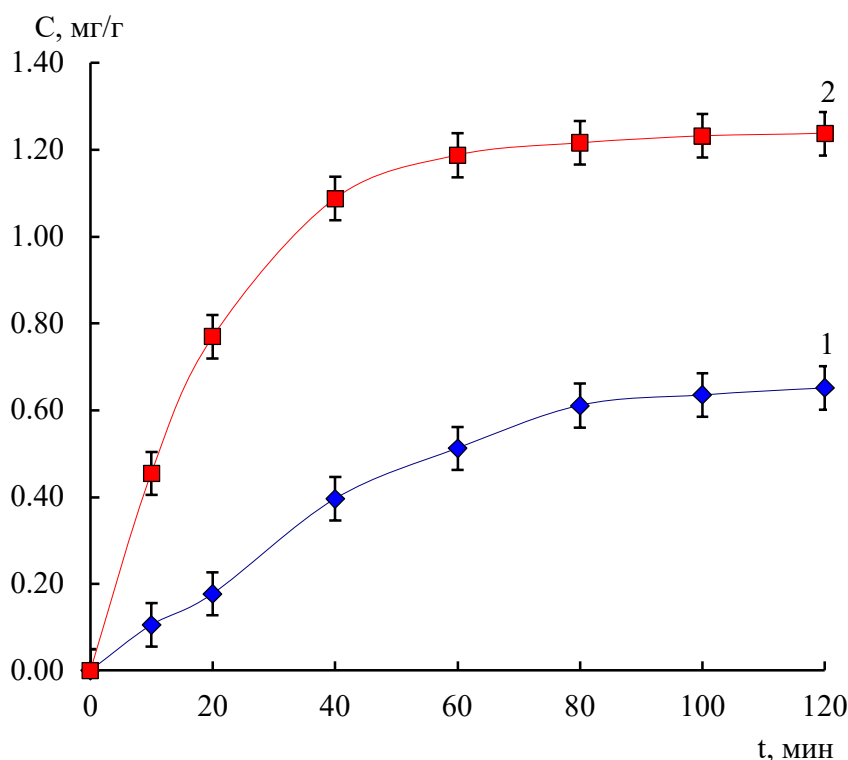
1 – полимер сравнения; 2 – полимер с пропионовой кислотой; 3 – полимер после удаления пропионовой кислоты



**Рис. 3.10.** ИК-спектры полимерных пленок

1 – полимер сравнения; 2 – полимер с уксусной кислотой; 3 – полимер после удаления уксусной кислоты

В работе исследовали сорбцию карбоновых кислот на полимере сравнения (полиимиде) и молекулярно-импринтированных полимерах. Кинетические кривые сорбции карбоновых кислот на полученных полимерах приведены на рисунке 3.11 и рисунках 9, 10 Приложения.



**Рис. 3.11.** Кинетические кривые сорбции уксусной кислоты на ПС (1) и МИП-Ацетич (2)

Время установления равновесия для полиимида составляет 80 мин, для МИП-ацетич – 60 мин, МИП-пропионон и МИП-бутирич – 40 мин. Различное время установления равновесия связано с распределением активных центров на поверхности полимеров [175, 176].

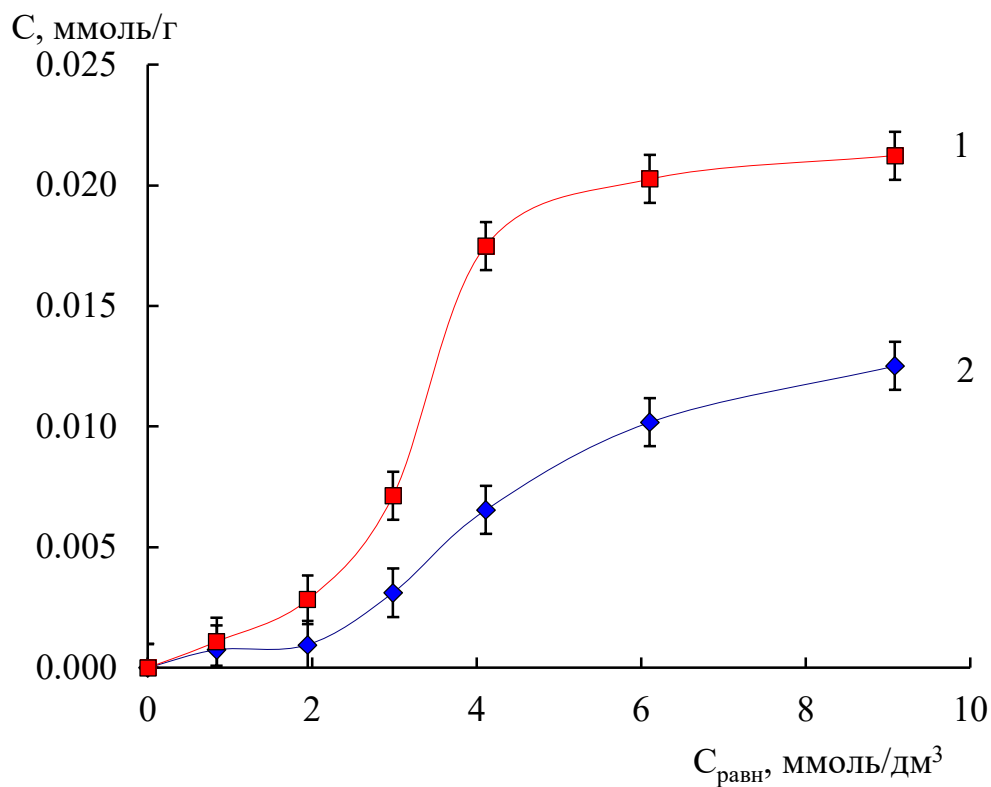
Изотермы сорбции уксусной, пропиононовой и масляной кислот на полученных полимерах представлены на рисунках 3.12 – 3.14. Изотерма сорбции уксусной кислоты имеет S образный вид, что соответствует мономолекулярной адсорбции и описывается уравнением Ленгмюра.

Вогнутый характер начального участка изотермы свидетельствует о преобладании сил межмолекулярных взаимодействий в системе адсорбат –

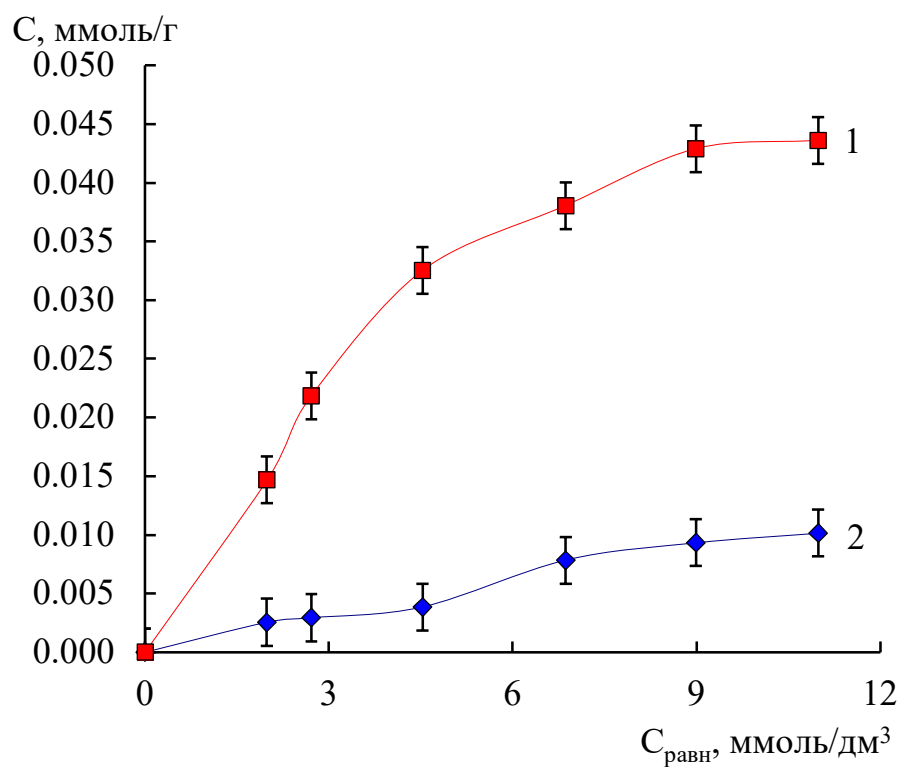
адсорбат. По квантово-химическим расчетам энергия взаимодействия молекулы уксусной кислоты с ПАК больше энергии взаимодействия молекулы этой кислоты в своих ассоциатах. Это явление сорбции может объясняться ролью растворителя в конкуренции с адсорбированным веществом. Особенно когда размеры уксусной кислоты соизмеримы с растворителем и этанол также имеет одну группу –ОН. Сильная адсорбция растворителя на полимерах в ряде случаев может вытеснять адсорбированное вещество.

Кроме этого, взаимодействия адсорбат – адсорбент также могут ослабляться взаимодействиями адсорбат – растворитель и образованием сольватационных оболочек у кислот.

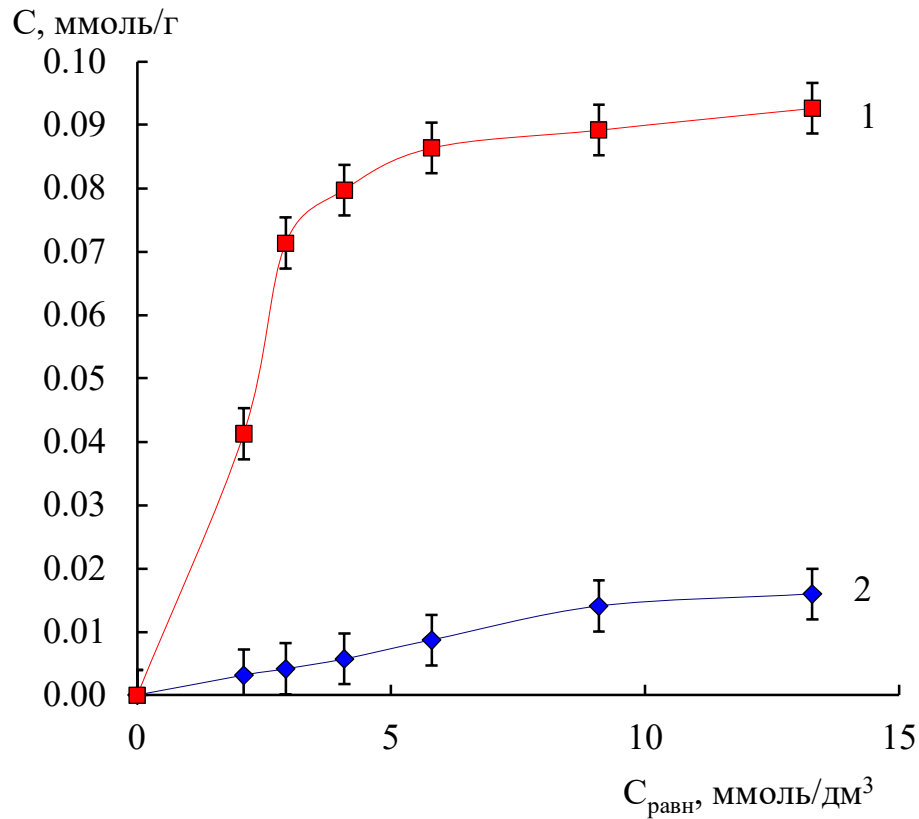
Поскольку между адсорбентом и адсорбатом наблюдаются слабые взаимодействия, сорбция уксусной кислоты при низких концентрациях незначительна. При высоких концентрациях уксусной кислоты наблюдается кооперативный характер процесса когда силы взаимодействия адсорбат – адсорбат промотируют дальнейшую адсорбцию. Большой угол наклона изотермы адсорбции свидетельствует о полном заполнении молекулами адсорбата пространства микропор. Угол наклона начального участка зависит не только от природы адсорбата и адсорбента, но и от геометрии пор – их формы и размера.



**Рис. 3.12.** Изотермы сорбции уксусной кислоты на МИП–Acetic (1) и ПС (2)



**Рис. 3.13.** Изотермы сорбции пропионовой кислоты на МИП–Propionic (1) и ПС (2)



**Рис. 3.14.** Изотермы сорбции масляной кислоты на МИП–Butyric (1) и ПС (2)

Сорбция уксусной кислоты происходит за счет образования водородной связи между карбоксильной и  $-\text{CH}_3$  группами уксусной кислоты и карбоксильными группами отпечатка МИП, что подтверждается наличием в ИК-спектрах характеристических частот ( $2359 - 2363 \text{ см}^{-1}$ ). На изотерме точка перегиба находится при равновесной концентрации около  $3 \text{ ммоль/дм}^3$ .

Вид изотерм сорбции пропионовой и масляной кислот молекулярно-импринтированных полимеров характерен для микропористых сорбентов и относится к L – типу мономолекулярной адсорбции (Рис. 3.13, 3.14). При этом сорбция карбоновых кислот на полимерах происходит преимущественно с образованием водородных связей между карбоксильными группами адсорбента и адсорбата, что подтверждается появлением в ИК-спектрах минимумов в области ( $2358 - 2362 \text{ см}^{-1}$ ).

В классе L изотерм силовые поля соседних стенок микропор перекрываются и энергия взаимодействия полимера с молекулой кислоты



соответственно возрастает. Такое взаимодействие может быть достаточно сильным, чтобы полное заполнение пор происходило при очень низкой относительной концентрации. Для изотерм этого класса также характерно отсутствие конкуренции со стороны растворителя [177].

По данным сорбции были рассчитаны константы Генри, отношения констант Генри изотерм на МИП и ПС, коэффициенты распределения, степени извлечения и импринтинг-факторы для полученных полимеров, результаты представлены в таблицах 3.12 и 3.13.

**Таблица 3.12**

Уравнение изотермы Генри, константа Генри (k), отношение констант Генри изотерм на МИП и ПС ( $k_{\text{МИП}}/k_{\text{ПС}}$ )

Сорбент	Уравнение изотермы Генри	k (л/г)	$k_{\text{МИП}}/k_{\text{ПС}}$
ПС	$y = 0.0009x - 0.0002$	$9 \cdot 10^{-4}$	2.55
МИП–Acetic	$y = 0.0023x - 0.0006$	$23 \cdot 10^{-4}$	
ПС	$y = 0.0008x + 0.0004$	$8 \cdot 10^{-4}$	9.12
МИП–Propionic	$y = 0.0073x + 0.0005$	$73 \cdot 10^{-4}$	
ПС	$y = 0.0014x + 0.00007$	$14 \cdot 10^{-4}$	14.71
МИП–Butyric	$y = 0.0206x + 0.0013$	$206 \cdot 10^{-4}$	

Установлено, что в области адсорбции Генри отношение констант изотерм МИП с отпечатками уксусной, пропионовой, масляной кислот и полимера сравнения увеличивается с повышением длины молекулы кислоты.

Таблица 3.13

Величины степени извлечения (R), коэффициента распределения (D) карбоновых кислот для полимеров с молекулярными отпечатками и их полимеров сравнения, значения импринтинг-фактора (IF)

Сорбент	R, %	S <sub>r</sub> , %	D	S <sub>r</sub> , %	IF	S <sub>r</sub> , %
ПС	54 ± 1.2	1.0	1	1.0	3.0	0.14
МИП–Acetic	78 ± 1.4	1.5	4	1.3		
ПС	57 ± 2	1.9	1	0.6	4.3	0.2
МИП–Propionic	85 ± 2	2.5	6	1.0		
ПС	22 ± 0.9	5.0	0.3	1.0	15.1	0.2
МИП–Butyric	81 ± 1.3	1.4	4	1.2		

Сравнение значений импринтинг-фактора молекулярно-импринтированных полимеров с отпечатками карбоновых кислот позволило построить следующий ряд:



Таким образом, молекулярно-импринтированные полимеры с отпечатками карбоновых кислот обладают лучшей сорбционной способностью по отношению к целевым молекулам, чем полиимид. Из полученных данных видно, что лучшей сорбционной способностью обладает МИП с отпечатком масляной кислоты.

### Заключение к главе 3

Синтез молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) на основе полиимидов, обладающих высокой избирательностью к целевым молекулам, является сложным и многостадийным процессом, в котором выбор соотношения полиамидокислота – темплат проводится, как правило, эмпирически. При этом затрачивается достаточно много времени и расходуется дополнительное количество реактивов. Для упрощения получения молекулярно-импринтированных полимеров, на предварительном этапе, использовали квантово-химическое моделирование темплатов (карбоновые кислоты) и предполимеризационного комплекса (полиамидокислота – темплат) с целью установления межмолекулярных взаимодействий между их структурными элементами, а также выбора оптимального соотношения между полиамидокислотой (ПАК) и темплатами. Установлено, что молекула темплата и элементарные звенья ПАК взаимодействуют друг с другом за счет образования Н-связей, что было подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Кроме того показано, что оптимальное соотношение ПАК и темплата в предполимеризационных комплексах 3:1 является оптимальным для уксусной, пропионовой, масляной кислот и 4:1 – для пальмитиновой, олеиновой кислот.

Неэмпирическим методом проведена оценка селективности МИП к родственным кислотам и той, что была темплатом. Показано, что Н-связи доминируют в образовании предполимеризационных комплексов и структура радикала кислоты играет решающую роль в образовании отпечатка и, соответственно, в селективности МИП.

При этом для полиимида энергии связывания с карбоновыми кислотами оказались намного меньше, чем у МИП с карбоновыми кислотами, что связано с отсутствием у полиимида отпечатков.

Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие имидных циклов в полученных полимерах, которым соответствуют минимумы в областях  $1390 - 1360 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C–N), а также симметричные валентные колебания C=O ( $1730 - 1690 \text{ см}^{-1}$ ) и несимметричные валентные колебания C=O ( $1790 - 1740 \text{ см}^{-1}$ ). Кроме того установлено уменьшение интенсивности полосы пропускания для МИП в области валентных колебаний групп C=O, что свидетельствует о присутствии большего количества карбоксильных групп по сравнению с полимером сравнения.

Изучена сорбция карбоновых кислот на молекулярно-импринтированных полимерах и полиимиде. Установлено, что МИПы с отпечатками карбоновых кислот на основе полиимида лучше сорбируют целевые молекулы, чем полиимид. Из полученных данных видно, что лучшей сорбционной способностью обладает МИП с отпечатками масляной кислоты.

## Глава 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ЖИДКОСТЯХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ

### 4.1. Определение карбоновых кислот сенсорами на основе МИП в модельных растворах

Одним из современных способов получения информации о содержании компонентов в анализируемых объектах является использование пьезоэлектрических сенсоров. Для повышения их селективности поверхность электродов сенсоров модифицируют различными сорбентами. Как было установлено ранее [28, 32, 178, 179], для этих целей весьма перспективно применение молекулярно-импринтированных полимеров.

В работе были получены сенсоры МИП–Acetic, МИП–Propionic, МИП–Butyric, МИП–Palmitic, МИП–Oleic. При определении концентрации анализируемых растворов с помощью МИП-сенсоров использовали градуировочные графики (Рис. 4.1), которые имеют линейный вид для всех полученных МИП-сенсоров с коэффициентом детерминации более чем 97%. При этом для полимеров сравнения зависимость частоты колебаний пьезосенсоров от  $-\lg C$  не является линейной.

Способность пьезосенсоров с МИП распознавать молекулы-шаблоны была оценена по величине импринтинг-фактора:

$$IF = \frac{\Delta f_{МИП}}{\Delta f_{ПС}},$$

где  $\Delta f_{МИП}$  – сигнал пьезосенсора с покрытием с молекулярными отпечатками, кГц;  $\Delta f_{ПС}$  – сигнал пьезосенсора с полимером сравнения, кГц.

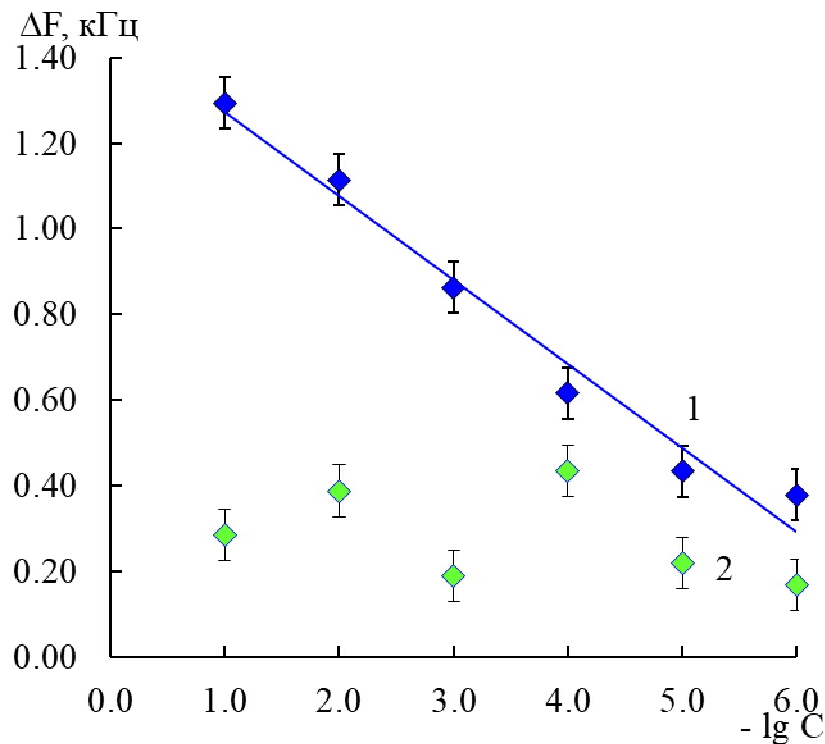
Коэффициент селективности  $k$  карбоновой кислоты к родственным соединениям рассчитывали по уравнению:

$$k = \frac{S_1}{S_2} ,$$

где  $S_1$  – коэффициент чувствительности МИП к посторонней кислоте;  $S_2$  – коэффициент чувствительности МИП к определяемой кислоте. Коэффициент чувствительности рассчитывали:

$$S = \frac{\Delta f_{\text{МИП}}}{C} ,$$

где  $\Delta f_{\text{МИП}}$  – разностная частота колебаний сенсора на основе МИП;  $C$  – концентрация определяемого вещества. Результаты представлены в таблицах 4.1 – 4.2.



**Рис. 4.1.** Зависимость разностной частоты колебаний пьезосенсора в спиртовом растворе от логарифма концентрации пропионовой кислоты  
1 – сенсор на основе МИП–Propionic; 2 – сенсор на основе ПС

Таблица 4.1

Импринтинг-фактор и коэффициент селективности для сенсоров на основе МИП с отпечатками уксусной, пропионовой и масляной кислот

Анализируемое вещество	IF	k	IF	k	IF	k
	Сенсор МИП–Acetic		Сенсор МИП–Propionic		Сенсор МИП–Butyric	
Уксусная кислота	<b>1.2</b>	1	0.05	0.13	0.3	0.12
Пропионовая кислота	0.2	0.18	<b>3.0</b>	1	0.4	0.15
Масляная кислота	0.2	0.19	0.03	0.17	<b>9.0</b>	1

Установлено, что сенсоры, модифицированные молекулярно-импринтированными полимерами, наиболее чувствительны к тем карбоновым кислотам, которые были темплатами при синтезе МИП. Наибольшей способностью к селективному определению обладает сенсор с отпечатком масляной кислоты (Рис. 4.2).

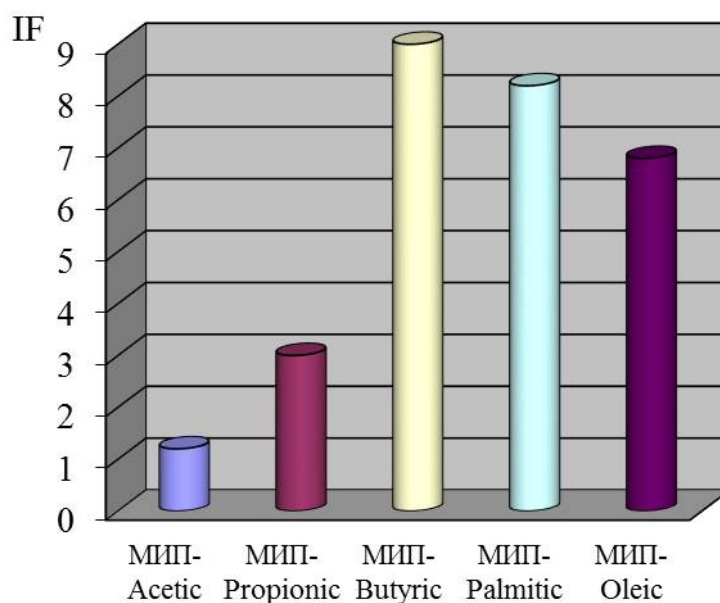
Таблица 4.2

Импринтинг-фактор и коэффициент селективности для сенсоров на основе МИП с отпечатками пальмитиновой и олеиновой кислот

Анализируемое вещество	IF	k	IF	k
	Сенсор МИП–Palmitic		Сенсор МИП–Oleic	
Пальмитиновая кислота	<b>8.2</b> (7.8 [180])	1	0.1	0.29
Олеиновая кислота	0.05	0.17	<b>6.8</b> (6.4 [180])	1

Сенсоры с отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот получены в соответствии с исследованиями, проведенными методом квантово-химического моделирования. По сравнению с результатами исследования [180] сенсоры модифицированные МИП, которые получены после квантово-химического моделирования, имеют большие значения импринтинг-фактора для своих темплатов (8.2 и 6.8 для пальмитиновой и олеиновой кислот). Это

объясняется тем, что оптимальное соотношение реагентов обеспечит максимальное число комплементарных взаимодействий и высокую стабильность предполимеризационного комплекса до начала и в течение процесса синтеза МИП. В результате полученные полимеры обладают лучшей способностью распознавать молекулу-темплат.



**Рис. 4.2.** Импринтинг-фактор для сенсоров на основе МИП

В работе проведен расчет импринтинг-фактора (IF) по результатам квантово-химического моделирования, сорбционных свойств молекулярно-импринтированных полимеров и пьезоотклика сенсоров, модифицированных МИП (Табл. 4.3).

**Таблица 4.3**

Сравнение вариантов расчета импринтинг-фактора

Уравнения расчета IF	МИП-Acetic	МИП-Propionic	МИП-Butyric	МИП-Palmitic	МИП-Oleic
$IF_{meop} = \frac{\Delta E_{ППК}}{\Delta E_{ПС}}$	4.2	4.3	4.3	4.1	4.2
$IF_{sorb} = \frac{D_{МИП}}{D_{ПС}}$	3.0	4.3	15.1	11.0 [92]	9.0 [92]
$IF_{piezosens} = \frac{\Delta f_{МИП}}{\Delta f_{ПС}}$	1.2	3.0	9.0	8.2	6.8



Поскольку расчет проводили тремя независимыми между собой способами величины импринтинг-факторов имеют отличия. Несмотря на то, что при оценке сорбционных характеристик измерения проводились в объеме, а при пьезосенсорном определении на плоскости (площадь контакта МИП с карбоновой кислотой составляла 19.6 мм<sup>2</sup>). Для импринтинг-факторов, рассчитанных по данным сорбционных характеристик и пьезосенсорного определения, можно построить общий ряд:

$$IF_{\text{МИП-Acetic}} < IF_{\text{МИП-Propionic}} < IF_{\text{МИП-Oleic}} < IF_{\text{МИП-Palmitic}} < IF_{\text{МИП-Butyric}}$$

Однако  $IF_{\text{теор}}$  для всех рассмотренных МИП не имеет существенного различия. Это связано с тем, что квантово-химический расчет проводили без учета растворителя для комплексов карбоновая кислота – составное повторяющееся звено ПАК.

Таким образом, можно отметить, что между  $IF_{\text{sorb}}$  и  $IF_{\text{piezosens}}$  наблюдается корреляция и эти оба способа расчета можно использовать для характеристики молекулярно-импринтированных полимеров.

Метрологические характеристики определения содержания карбоновых кислот в модельных растворах пьезоэлектрическими сенсорами на основе МИП представлены в таблице 4.4.

**Таблица 4.4**

Метрологические характеристики определения карбоновых кислот сенсорами на основе МИП (n=5, P=0.95)

Сенсор	Анализируемое вещество	Диапазон определяемых концентраций, моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{min}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$S_r$ , %
МИП–Acetic	Уксусная кислота	$1 \cdot 10^{-5} - 0.1$	$1 \cdot 10^{-6}$	4
МИП–Propionic	Пропионовая кислота	$1 \cdot 10^{-5} - 0.1$	$1 \cdot 10^{-6}$	5
МИП–Butyric	Масляная кислота	$1 \cdot 10^{-5} - 0.05$	$1 \cdot 10^{-6}$	3
МИП–Palmitic	Пальмитиновая кислота	$5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	3
МИП–Oleic	Олеиновая кислота	$6 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	6

Предел обнаружения уксусной, масляной и пропионовой кислот  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, олеиновой и пальмитиновой кислот до  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Относительное стандартное отклонение не превышает 6%.

Правильность определения карбоновых кислот в модельных растворах пьезоэлектрическими сенсорами на основе МИП проверена методом «введено – найдено» (Табл. 4.5).

Таблица 4.5

Определение карбоновых кислот в модельных растворах методом «введено-найденно»

Аналит	С, моль/дм <sup>3</sup>		
	Введено	Найдено	S <sub>r</sub> , %
Сенсор на основе МИП–Acetic			
Уксусная кислота	0.01	0.0120 ± 0.0007	5
	0.001	0.00105 ± 0.00004	3
	0.0001	0.000108 ± 0.000007	5
Сенсор на основе МИП–Propionic			
Пропионовая кислота	0.01	0.0108 ± 0.0011	8
	0.001	0.00101 ± 0.00002	1.3
	0.0001	0.000095 ± 0.000007	6
Сенсор на основе МИП–Butyric			
Масляная кислота	0.01	0.0102 ± 0.0003	2
	0.001	0.00095 ± 0.00006	5
	0.0001	0.000097 ± 0.000005	4
Сенсор на основе МИП–Palmitic			
Пальмитиновая кислота	0.001	0.0013 ± 0.0002	6
	0.0005	0.000494 ± 0.000005	4
Сенсор на основе МИП–Oleic			
Олеиновая кислота	0.0006	0.00064 ± 0.00002	7
	0.0013	0.0013 ± 0.0006	4

Установлено, что  $S_r$  проведенного сравнения концентраций приготовленных модельных растворов и установленных сенсорами на основе МИП составляет менее 9%.

Для оценки способности сенсора на основе МИП распознавать карбоновую кислоту-темплат анализировали модельные бинарные и тройные смеси методом «введено – найдено» (Табл. 4.6). При определении карбоновых кислот в этих смесях установлена высокая избирательность сенсоров, модифицированных МИП к целевым карбоновым кислотам.

**Таблица 4.6**

Определение карбоновых кислот в модельных смесях сенсорами на основе МИП (n=5, P=0.95)

Аналит		C, моль/дм <sup>3</sup>		
		Введено	Найдено	$S_r$ , %
1		2	3	4
Сенсор на основе МИП–Acetic				
Уксусная кислота		0.10	0.120±0.012	8
Пропионовая кислота		0.05	–	–
Масляная кислота		0.02	–	–
Раствор уксусной и пропионовой кислот	Acetic acid	0.10	0.113±0.006	5
	Propionic acid	0.05		
Раствор уксусной и масляной кислот	Acetic acid	0.10	0.110±0.012	9
	Butyric acid	0.02		
Раствор уксусной, пропионовой и масляной кислот	Acetic acid	0.10	0.096±0.009	9
	Propionic acid	0.05		
	Butyric acid	0.02		

1		2	3	4
Сенсор на основе МИП–Propionic				
Уксусная кислота		0.10	–	–
Пропионовая кислота		0.05	0.060±0.002	3
Масляная кислота		0.02	–	–
Раствор уксусной и пропионовой кислот	Acetic acid	0.10	0.047±0.003	7
	Propionic acid	0.05		
Раствор уксусной и масляной кислот	Propionic acid	0.05	0.052±0.003	5
	Butyric acid	0.02		
Раствор уксусной, пропионовой и масляной кислот	Acetic acid	0.10	0.0560±0.0014	2
	Propionic acid	0.05		
	Butyric acid	0.02		
Сенсор на основе МИП–Butyric				
Уксусная кислота		0.10	–	–
Пропионовая кислота		0.05	–	–
Масляная кислота		0.02	0.0260±0.0013	4
Раствор уксусной и пропионовой кислот	Acetic acid	0.10	0.0190±0.0012	5
	Butyric acid	0.02		
Раствор уксусной и масляной кислот	Propionic acid	0.05	0.022±0.002	7
	Butyric acid	0.02		
Раствор уксусной, пропионовой и масляной кислот	Acetic acid	0.10	0.0240±0.0015	5
	Propionic acid	0.05		
	Butyric acid	0.02		

Одним из способов подтверждения правильности определения является сравнение методов. В качестве референтного метода была выбрана хромато-масс-спектрометрия. Определение карбоновых кислот проводили сенсорами на основе МИП и сотрудниками Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета на приборе «Agilent Technological 7890B GC Systems». Результаты представлены в таблице 4.7.

**Таблица 4.7**

Сравнение средних двух серий данных определения карбоновых кислот сенсорами на основе МИП и методом хромато-масс-спектрометрии  
( $n=5$ ;  $P=0.95$ ;  $F_{\text{табл}} = 6.39$ ;  $t_{\text{табл}} = 2.31$ )

Метод определения	$C$ , моль/дм <sup>3</sup>	$S^2 \cdot 10^{-8}$	F	$S_p \cdot 10^{-4}$	$t_{\pm}$
Уксусная кислота					
Хромато-масс-спектрометрия	$(9.5 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	3.8	1.46	2.61	1.82
Пьезосенсоры	$(10 \pm 3) \times 10^{-5}$	2.6			
Пропионовая кислота					
Хромато-масс-спектрометрия	$(10.1 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	5.2	1.06	1.60	1.97
Пьезосенсоры	$(9.9 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	4.9			
Масляная кислота					
Хромато-масс-спектрометрия	$(10.1 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	4.5	1.10	1.48	1.07
Пьезосенсоры	$(10.2 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	4.3			

С помощью критерия Фишера (F-тест) установлено, что воспроизводимости результатов, полученных двумя методами, не имеют

значимого различия ( $F < F_{\text{табл}}$ ), т.е. их случайные погрешности одного порядка. Далее для сравнений средних двух серий данных использовали модифицированный тест Стьюдента. Результаты таблицы указывают, что систематическая погрешность пьезосенсорного способа определения карбоновых кислот отсутствует ( $t_{\pm} < t_{\text{табл}}$ ).

## **4.2. Определение карбоновых кислот в промежуточных фракциях производства этанола**

Как было установлено в работах [118, 141, 144, 181], карбоновые кислоты ухудшают качество этилового спирта и способны оказывать вредное воздействие на здоровье человека. Стоит отметить, что большинство карбоновых кислот удаляются в процессе ректификации, однако при увеличении производственных мощностей брагоректификационных установок или нарушении технологии производства спирта не представляется возможным полностью удалить эти примеси из конечного продукта [118, 182, 183].

В связи с этим актуальным является контроль за содержанием примесей в процессе производства этилового спирта. Разработанный пьезосенсорный способ определения карбоновых кислот в модельных растворах апробировали при анализе промежуточных продуктов получения этанола: бражного дистиллята, эпюрата, кубовых жидкостей разгонной и ректификационной колонн (Табл. 4.8) [184]. Установлено, что разность результатов определения кислот в продуктах переработки этилового спирта пьезоэлектрическим сенсором и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 10%.

Таблица 4.8

Данные апробации полученных пьезосенсоров в анализе реальных растворов

Фракция		Бражной дистиллят	Эпюрат	Кубовая жидкость разгонной колонны	Кубовая жидкость ректификационной колонны
Сенсор на основе МИП–Acetic					
Уксусная кислота	Введено* C, моль/дм <sup>3</sup>	$(10 \pm 7) \times 10^{-5}$	$(12.5 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	–	–
	Найдено C, моль/дм <sup>3</sup>	$(11 \pm 8) \times 10^{-5}$	$(13.0 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	–	–
	S <sub>r</sub> , %	6	4	–	–
Сенсор на основе МИП–Propionic					
Пропионовая кислота	Введено* C, моль/дм <sup>3</sup>	$(5.4 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(4.7 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(3.8 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(3.4 \pm 0.5) \times 10^{-5}$
	Найдено C, моль/дм <sup>3</sup>	$(5.2 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	$(5.0 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(4.7 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
	S <sub>r</sub> , %	5	5	3	5
Сенсор на основе МИП–Butyric					
Масляная кислота	Введено* C, моль/дм <sup>3</sup>	$(94 \pm 7) \times 10^{-5}$	$(15 \pm 8) \times 10^{-5}$	$(10.3 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	–
	Найдено C, моль/дм <sup>3</sup>	$(94 \pm 3) \times 10^{-5}$	$(16 \pm 7) \times 10^{-5}$	$(10 \pm 3) \times 10^{-5}$	–
	S <sub>r</sub> , %	0.6	4	3	–

\*Данные получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ (хромато-масс-спектрометрический комплекс Agilent Technological 7890B GC Systems)

Следует отметить, что при получении этанола промежуточные фракции процесса ректификации, а также образующиеся спиртосодержащие отходы могут содержать кроме карбоновых кислот и другие примеси. В связи с этим при определении карбоновых кислот на результат анализа может оказывать влияние состав «матрицы», изменяя величину аналитического сигнала. Для уменьшения этого влияния целесообразно смоделировать состав градуировочных растворов таким образом, чтобы он максимально повторял состав исследуемой фракции. Однако в реальных условиях этого сделать невозможно ввиду большого разнообразия мешающих примесей.

Поэтому в работе использовали метод добавок, позволяющий учесть мешающее влияние посторонних примесей на величину аналитического сигнала. Концентрацию карбоновой кислоты в анализируемой пробе рассчитывали по формуле:

$$C_x = \frac{\Delta f_x \cdot V_{доб} \cdot C_{доб}}{\Delta f_{x+доб} \cdot V_{доб} + (\Delta f_{x+доб} - \Delta f_x) \cdot V},$$

где  $\Delta f_x$ ,  $\Delta f_{x+доб}$  – разностная частота колебаний сенсора для анализируемого раствора и анализируемого раствора с добавкой определяемого вещества соответственно;  $V_{доб}$ ,  $C_{доб}$  – соответственно объем и концентрация добавленного раствора определяемого вещества;  $V$  – объем анализируемого раствора.

Полученные результаты представлены в таблице 4.9.

Таким образом, установлено отсутствие влияния состава «матрицы» на частоту колебаний пьезоэлектрического сенсора на основе молекулярно-импринтированного полимера.



Таблица 4.9

Определение карбоновых кислот в модельных растворах и промежуточных продуктах производства пищевого этанола методом добавок (n=5, P=0.95)

Аналит		C, моль/дм <sup>3</sup>	C <sub>доб</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	C <sub>х</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	S <sub>г</sub> , %
Сенсор на основе МИП–Acetic					
Модельный раствор уксусной кислоты		0.005	0.01	0.0048	5
Эпюрат	Acetic acid	10×10 <sup>-5</sup> *	5×10 <sup>-5</sup>	8.8×10 <sup>-5</sup>	5
	Propionic acid	5.4×10 <sup>-5</sup> *	–	–	–
	Butyric acid	15×10 <sup>-5</sup> *	–	–	–
Сенсор на основе МИП–Propionic					
Модельный раствор пропионовой кислоты		0.005	0.01	0.0052	3
Эпюрат	Acetic acid	10×10 <sup>-5</sup> *	–	–	–
	Propionic acid	5.4×10 <sup>-5</sup> *	3×10 <sup>-5</sup>	6.2×10 <sup>-5</sup>	3
	Butyric acid	15×10 <sup>-5</sup> *	–	–	–
Сенсор на основе МИП–Butyric					
Модельный раствор масляной кислоты		0.005	0.01	0.0059	6
Эпюрат	Acetic acid	10×10 <sup>-5</sup> *	–	–	–
	Propionic acid	5.4×10 <sup>-5</sup> *	–	–	–
	Butyric acid	15×10 <sup>-5</sup> *	5×10 <sup>-5</sup>	21×10 <sup>-5</sup>	7

\* Данные получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ (хромато-масс-спектрометрический комплекс Agilent Technological 7890B GC Systems)

Ранее в работе [118] установлено, что ректифицированный спирт содержит незначительное количество масляной и пропионовой кислот. Так концентрация масляной кислоты в этиловом спирте не превышает  $1.6 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, а пропионовой кислоты –  $8.1 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Поскольку предел обнаружения этих кислот сенсорами на основе МИП составляет  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, то разработанный способ определения карбоновых кислот может быть использован на различных стадиях производства спирта в брагоректификационных установках.

## Заключение к главе 4

На основе молекулярно-импринтированных полимеров были разработаны пьезоэлектрические сенсоры для определения в жидких средах карбоновых кислот: уксусной, пропионовой, масляной, пальмитиновой, олеиновой. Наибольшей способностью к селективному определению обладает сенсор с отпечатком масляной кислоты. Значения импринтинг-фактора (IF) сенсоров на основе МИПов составили  $IF = 1.2 - 9.0$ .

В ходе работы установлены метрологические характеристики сенсоров с молекулярными отпечатками. Диапазон определяемых концентраций уксусной, пропионовой и масляной кислот составил  $1 \cdot 10^{-5} - 0.05$  моль/дм<sup>3</sup>, а для пальмитиновой, олеиновой кислот  $5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. При этом относительное стандартное отклонение не превышает 6%.

Для оценки избирательности селективных покрытий сенсоров к целевым молекулам карбоновых кислот анализировали их модельные смеси. Установлено, что сенсоры на основе МИП в многокомпонентном растворе распознают только целевые молекулы карбоновых кислот.

Проведенное сравнение результатов определения карбоновых кислот двумя методиками на хромато-масс-спектрометре и пьезоренсорами,

установлено, что средние значения результатов определения не имеют значимого различия, т.е. систематическая погрешность определения отсутствует.

Пьезосенсоры на основе МИП апробированы при анализе промежуточных продуктов получения этанола: бражного дистиллята, эппюрата, кубовых жидкостей разгонной и ректификационной колонн. Установлено, что разность результатов определения кислот в составе продуктов переработки этилового спирта пьезоэлектрическим сенсором и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 10%.

## ВЫВОДЫ

1. В предполимеризационных комплексах взаимодействия между темплатом (карбоновой кислотой) и полиаминокислотой осуществляются посредством водородных связей (длина Н-связей от 0.1586 до 0.1925 нм). Несущественное различие энергий взаимодействия ПАК и карбоновых кислот с различной длиной радикала свидетельствует о независимости механизма взаимодействия данных веществ от длины радикала.
2. Методом квантово-химического моделирования установлено, что оптимальное молярное соотношение ПАК и темплата в предполимеризационных комплексах составляет 3:1 для уксусной, пропионовой, масляной кислот и 4:1 для пальмитиновой и олеиновой кислот. Рассчитанные энергии повторного связывания МИП – темплат находятся в пределах от 133.35 до 137.96 кДж/моль, в то время как для полимера сравнения – 31.69 – 32.24 кДж/моль.
3. Структурно-групповой анализ ИК-спектров молекулярно-импринтированных полимеров подтвердил наличие имидных циклов, а также увеличение количества карбоксильных групп по сравнению с полимером сравнения о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы пропускания для МИПов в области валентных колебаний групп С=О. По изотермам сорбции установлено, что МИПы с отпечатками карбоновых кислот на основе полиимида обладают наибольшей сорбционной способностью по отношению к молекулам кислот, чем их полимеры сравнения и лучшей сорбционной способностью обладает МИП с отпечатками масляной кислоты. Для молекулярно-импринтированных полимеров импринтинг-фактор (IF) имеет значение от 3.0 до 15.1 и уменьшается в ряду  $IF_{\text{МИП-Butyric}} > IF_{\text{МИП-Palm}} > IF_{\text{МИП-Ole}} > IF_{\text{МИП-Propionic}} > IF_{\text{МИП-Acetic}}$ .

4. Разработан способ определения карбоновых кислот в жидких средах пьезоэлектрическими сенсорами на основе молекулярно-импринтированных полимеров, которые были получены в соответствии с результатами квантово-химического моделирования оптимальной структуры предполимеризационного комплекса. Установлено, что МИП-сенсоры обладают избирательностью по отношению к той кислоте, которая была в качестве темплата при получении МИПов. Предел обнаружения для уксусной, пропионовой, масляной кислот составляет  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, для пальмитиновой и олеиновой кислот –  $4 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

5. Пьезоэлектрические сенсоры, модифицированные молекулярно-импринтированными полимерами, апробированы при анализе карбоновых кислот в производственных растворах. Показано, что разность результатов определения кислот в составе продуктов переработки этилового спирта пьезоэлектрическим сенсором и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 10%.

## Список сокращений и условных обозначений

Acetic acid – уксусная кислота;

Propionic acid – пропионовая кислота;

Butyric acid – масляная кислота;

Oleic acid – олеиновая кислота;

Palmitic acid – пальмитиновая кислота;

DFT – density functional theory;

BSSE – basis set superposition error;

CP – counterpoise correction;

PCM – polarizable continuum model;

B3LYP – Becke three-parameter Lee-Yang-Parr;

m – масса;

F или  $f$  – частота колебаний пьезоэлектрического сенсора;

T – температура; темплат;

C – концентрация;

R – степень извлечения;

D – коэффициент распределения;

V – объем;

n – число параллельных измерений;

F – тест Фишера;

k – коэффициент селективности;

a.u. – atomic unit of energy;

r – радиус;

S – стандартное отклонение; коэффициент чувствительности;

$S_r$  – относительное стандартное отклонение;

$S_p$  – средневзвешенное стандартное отклонение;

$R^2$  – коэффициент детерминации;

t – время; коэффициент Стьюдента;

IF – импринтинг-фактор;

$\delta_s$  – деформационные симметричные колебания;

$\delta_{as}$  – деформационные асимметричные колебания;

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость;

$\nu$  – волновое число;

$\nu_s$  – валентные симметричные колебания;

$\nu_{as}$  – валентные асимметричные колебания;

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;

$\Delta E$  – энергия взаимодействия;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

ПАК – полиамидокислота;

ППК – предполимеризационный комплекс;

ППС – предполимеризационная смесь;

ПС – полимер сравнения;

ДМФА – диметилформамид;

ПМ – ароматический сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом;

ПИ – полиимид;

ПМО – полимер с молекулярным отпечатком;

МИП – молекулярно-импринтированный полимер;

МИП–Oleic – молекулярно-импринтированный олеиновой кислотой полимер;

МИП–Palmitic – молекулярно-импринтированный пальмитиновой кислотой полимер;

МИП–Acetic – молекулярно-импринтированный уксусной кислотой полимер;

МИП–Propionic – молекулярно-импринтированный пропионовой кислотой полимер;

МИП–Butyric – молекулярно-импринтированный масляной кислотой полимер;

НПВО – метод нарушенного полного внутреннего отражения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитриенко С. Г. Использование полимеров с молекулярными отпечатками в процессах разделения и концентрирования органических соединений / С. Г. Дмитриенко, В. В. Ирха, А. Ю. Кузнецова, Ю. А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59, № 9. – С. 902 – 912.
2. Wulff G. Use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates / G. Wulff, A. A. Sarhan // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1972. – Vol. 11. – P. 341 – 344.
3. Wulff G. Preparation of chromatographic sorbents with chiral cavities for racemic resolution / G. Wulff, W. Vesper // *Journal of Chromatography A*. – 1978. – Vol. 167. – P. 171 – 186.
4. Wulff G. The role of binding-site interactions in the molecular imprinting of polymers / G. Wulff // *Trends in Biotechnology*. – 1993. – Vol. 11, № 3. – P. 85 – 87.
5. Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates – a way towards artificial antibodies / G. Wulff // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1995. – Vol. 34, № 17. – P. 1812 – 1832.
6. Arshady R. Synthesis of substrate-selective polymers by host-guest polymerization / R. Arshady, K. Mosbach // *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1981. – Vol. 182, № 2. – P. 687 – 692.
7. Sellergren B. *Molecularly imprinted polymers: man-made mimics of antibodies and their application in analytical chemistry* / B. Sellergren. – Elsevier, 2000. – 582 p.
8. Kempe M. Separation of amino acids, peptides and proteins on molecularly imprinted stationary phases / M. Kempe, K. Mosbach // *Journal of Chromatography A*. – 1995. – Vol. 691, № 1 – 2. – P. 317 – 323.



9. Takeuchi T. Separation and sensing based on molecular recognition using molecularly imprinted polymers / T. Takeuchi, J. Haginaka // *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. – 1999. – Vol. 728, № 1. – P. 1 – 20.
10. Andersson L. I. Molecular imprinting for drug bioanalysis: A review on the application of imprinted polymers to solid-phase extraction and binding assay / L. I. Andersson // *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. – 2000. – Vol. 739, № 1. – P. 163 – 173.
11. Sellergren B. Molecular recognition in macroporous polymers prepared by a substrate analog imprinting strategy / B. Sellergren, L. Andersson // *The Journal of organic chemistry*. – 1990. – Vol. 55, № 10. – P. 3381 – 3383.
12. Whitcombe M. J. A New Method for the Introduction of Recognition Site Functionality into Polymers Prepared by Molecular Imprinting: Synthesis and Characterization of Polymeric Receptors for Cholesterol / M. J. Whitcombe, M. E. Rodriguez, P. Villar, E. N. Vulfson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – Vol. 117, № 27. – P. 7105 – 7111.
13. Non-covalent and semi-covalent molecularly imprinted polymers for selective on-line solid-phase extraction of 4-nitrophenol from water samples / E. Caro [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 963, № 1 – 2. – P. 169 – 178.
14. Haupt K. Molecularly imprinted polymers in analytical chemistry / K. Haupt // *Analyst*. – 2001. – V. 126, № 6. – P. 747 – 756.
15. Hayden O. Artificial antibodies for bioanalyte detection – sensing viruses and proteins / O. Hayden, P. A. Lieberzeit, D. Blaas, F. L. Dickert // *Advanced Functional Materials*. – 2006. – Vol. 16, №. 10. – P. 1269 – 1278.
16. Кудринская В. А. Влияние растворителя на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина / В. А. Кудринская, С. Г. Дмитриенко // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9, № 6. – С. 824 – 829.

17. Janiak D. S. Molecular imprinting of peptides and proteins in aqueous media / D. S. Janiak, P. Kofinas // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2007. – Vol. 389, № 2. – P. 399 – 404.
18. Piletsky S. A. Combined hydrophobic and electrostatic interaction-based recognition in molecularly imprinted polymers / S. A. Piletsky, H. S. Andersson, I. A. Nicholls // *Macromolecules*. – 1999. – Vol. 32, №. 3. – P. 633 – 636.
19. Ramanaviciene A. Molecularly imprinted polypyrrole-based synthetic receptor for direct detection of bovine leukemia virus glycoproteins / A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2004. – Vol. 20, № 6. – P. 1076 – 1082.
20. Kyzas G. Z. Optimization of chitosan and  $\beta$ -cyclodextrin molecularly imprinted polymer synthesis for dye adsorption / G. Z. Kyzas, N. K. Lazaridis, D. N. Bikiaris // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – Vol. 91, № 1 – 2. – P. 198 – 208.
21. Mehdinia A. Design and synthesis of molecularly imprinted polypyrrole based on nanoreactor SBA-15 for recognition of ascorbic acid / A. Mehdinia, M. O. Aziz-Zanjani, M. Ahmadifar, A. Jabbari // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2013. – Vol. 39, № 1. – P. 88 – 93.
22. Дмитриенко Е. В. Молекулярно-импринтированные полимеры для биомедицинских и биотехнологических применений / Е. В. Дмитриенко, И. А. Пышная, О. Н. Мартыянов, Д. В. Пышный // *Успехи химии*. – 2016. – Т. 85, № 5. – С. 513 – 536.
23. Membranes of semicrystalline aliphatic polyamide nylon 4, 6: Formation by diffusion-induced phase separation / A. M. W. Bulte [et al.] // *Journal of applied polymer science*. – 1993. – Vol. 50, № 1. – P. 13 – 26.
24. Reddy P. S. Molecular Imprinting in Hydrogen Bonding Networks of Polyamide Nylon for Recongnition of Amino Acids / P. S. Reddy, T. Kobayashi, N. Fujii // *Chemistry letters*. – 1999. – Vol. 28, № 4. – P. 293 – 294.

25. Reddy P. S. Molecular imprinted Nylon-6 as a recognition material of amino acids / P. S. Reddy, T. Kobayashi, M. Abe, N. Fujii // *European polymer journal*. – 2002. – Vol. 38, № 3. – P. 521 – 529.
26. A simple approach to prepare molecularly imprinted polymers from nylon-6 / E. V. Dmitrienko [et al.] // *Journal of Molecular Recognition*. – 2013. – Vol. 26, № 8. – P. 368 – 375.
27. Green polymers from *Geobacillus thermodenitrificans* DSM465 – candidates for molecularly imprinted materials / M. Yoshikawa [et al.] // *Macromolecular bioscience*. – 2006. – Vol. 6, № 3. – P. 210 – 215.
28. Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком / А. Н. Зяблов [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2010. – Т. 65, № 1. – С. 93 – 95.
29. Физико-химические свойства и морфология поверхности полиимидов с молекулярными отпечатками пальмитиновой кислоты / О. В. Дуванова [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2016. – Т. 16, Вып. 5. – С. 610 – 615.
30. Детектирование валина модифицированным пьезосенсором при ионообменном выделении / А. Н. Зяблов [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2013. – Т. 68, № 4. – С. 331 – 333.
31. Зяблов А. Н. Сорбция красных пищевых красителей полимерами с молекулярными отпечатками / А. Н. Зяблов, С. А. Хальзова, В. Ф. Селеменев // *Известия вузов. Серия. Химия и химическая технология*. – 2017. – Т. 60, Вып. 7. – С. 42 – 47.
32. Определение жирных кислот в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами на основе полимеров с молекулярными отпечатками / И. А. Кривоносова [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. – 2015. – Т. 42, № 6. – С. 152 – 157.

33. Films coated with molecular imprinted polymers for the selective stir bar sorption extraction of monocrotophos / X. Zhu [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2006. – Vol. 1131, № 1-2. – P. 37 – 44.
34. Дмитриенко Е. В. «Слепки» жизни – полимеры с молекулярной памятью / Е. В. Дмитриенко, Р. Д. Булушев, И. А. Пышная, Д. В. Пышный // *Наука из первых рук*. – 2011. – Т. 37, № 1. – С. 86 – 93.
35. Дмитриенко Е. В. Наноструктурированные полимерные матрицы для селективного распознавания биомолекул / Е. В. Дмитриенко // *Вестник НГУ. Серия: Биология, клиническая медицина*. – 2011. – Т. 9, № 2. – С. 100 – 108.
36. Лисичкин Г. В. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение / Г. В. Лисичкин, Ю. А. Крутяков // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75, № 10. – С. 998 – 1017.
37. A historical perspective and the development of molecular imprinting polymer – A review / N. B. Samarth [et al.] // *Chemistry International*. – 2015. – Vol. 1, № 4 – P. 202 – 210.
38. Haginaka J. Monodispersed, molecularly imprinted polymers as affinity-based chromatography media / J. Haginaka // *Journal of Chromatography B*. – 2008. – Vol. 866, № 1-2. – P. 3 – 13.
39. Wei S. Recent advances on noncovalent molecular imprints for affinity separations / S. Wei, B. Mizaikoff // *Journal of separation science*. – 2007. – Vol. 30, № 11. – P. 1794 – 1805.
40. Chromatographic characterization of molecularly imprinted polymers / W. C. Lee [et al.] // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2008. – Vol. 390, № 4. – P. 1101 – 1109.
41. Turiel E. Molecular imprinting technology in capillary electrochromatography / E. Turiel, A. Martin-Esteban // *Journal of separation science*. – 2005. – Vol. 28, № 8. – P. 719 – 728.

42. Remcho V. T. Peer Reviewed: MIPs as Chromatographic Stationary Phases for Molecular Recognition / V. T. Remcho, Z. J. Tan // *Analytical chemistry*. – 1999. – Vol. 71, № 7. – P. 248A – 255A.
43. Kempe M. Receptor binding mimetics: A novel molecularly imprinted polymer / M. Kempe, K. Mosbach // *Tetrahedron Letters*. – 1995. – Vol. 36, № 20. – P. 3563 – 3566.
44. Sellergren B. Imprinted chiral stationary phases in high-performance liquid chromatography / B. Sellergren // *Journal of Chromatography A*. – 2001. – Vol. 906, № 1 – 2. – P. 227 – 252.
45. Ansell R. J. Molecularly imprinted polymers for the enantioseparation of chiral drugs / R. J. Ansell // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2005. – Vol. 57, № 12. – P. 1809 – 1835.
46. Kempe M. Direct resolution of naproxen on a non-covalently molecularly imprinted chiral stationary phase / M. Kempe, K. Mosbach // *Journal of Chromatography A*. – 1994. – Vol. 664, № 2. – P. 276 – 279.
47. Sellergren B. Molecular imprinting of amino acid derivatives in macroporous polymers: Demonstration of substrate- and enantio-selectivity by chromatographic resolution of racemic mixtures of amino acid derivatives / B. Sellergren, B. Ekberg, K. Mosbach // *Journal of chromatography A*. – 1985. – Vol. 347. – P. 1 – 10.
48. Kempe M. Chiral separation using molecularly imprinted heteroaromatic polymers / M. Kempe, K. Mosbach, L. Fischer // *Journal of molecular recognition*. – 1993. – Vol. 6, № 1. – P. 25 – 29.
49. Sellergren B. Origin of peak asymmetry and the effect of temperature on solute retention in enantiomer separations on imprinted chiral stationary phases / B. Sellergren, K. J. Shea // *Journal of Chromatography A*. – 1995. – Vol. 690, № 1. – P. 29 – 39.
50. Kempe M. Antibody-mimicking polymers as chiral stationary phases in HPLC / M. Kempe // *Analytical chemistry*. – 1996. – Vol. 68, № 11. – P. 1948 – 1953.

51. Гендриксон О. Д. Молекулярно-импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе / О. Д. Гендриксон, А. В. Жердев, Б. Б. Дзантиев // Успехи биологической химии. – 2006. – Т. 46. – С. 149 – 192.
52. Chen L. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications / L. Chen, S. Xu, J. Li // Chemical Society Reviews. – 2011. – Vol. 40, № 5. – P. 2922 – 2942.
53. Evaluation of a molecular-imprinted polymer for use in the solid phase extraction of propranolol from biological fluids / P. Martin [et al.] // Analytical Communications. – 1997. – Vol. 34, № 2. – P. 45 – 47.
54. Mullett W. M. Determination of theophylline in serum by molecularly imprinted solid-phase extraction with pulsed elution / W. M. Mullett, E. P. C. Lai // Analytical chemistry. – 1998. – Vol. 70, № 17. – P. 3636 – 3641.
55. Berggren C. Use of molecularly imprinted solid-phase extraction for the selective clean-up of clenbuterol from calf urine / C. Berggren, S. Bayouhd, D. Sherrington, K. Ensing // Journal of Chromatography A. – 2000. – Vol. 889, № 1 – 2. – P. 105 – 110.
56. Analysis of nicotine and its oxidation products in nicotine chewing gum by a molecularly imprinted solid-phase extraction / A. Zander [et al.] // Analytical chemistry. – 1998. – Vol. 70, № 15. – P. 3304 – 3314.
57. Molecularly imprinted polymers: present and future prospective / G. Vasapollo [et al.] // International journal of molecular sciences. – 2011. – Vol. 12, № 9. – P. 5908 – 5945.
58. Matsui J. Carbon–Carbon Bond Formation Using Substrate Selective Catalytic Polymers Prepared by Molecular Imprinting: An Artificial Class II Aldolase / J. Matsui, I. A. Nicholls, I. Karube, K. Mosbach // The Journal of Organic Chemistry. – 1996. – Vol. 61, № 16. – P. 5414 – 5417.
59. Sellergren B. Enantioselective ester hydrolysis catalyzed by imprinted polymers / B. Sellergren, K. J. Shea // Tetrahedron: Asymmetry. – 1994. – Vol. 5, № 8. – P. 1403 – 1406.

60. Liu X. C. Studies towards a tailor-made catalyst for the Diels-Alder reaction using the technique of molecular imprinting / X. C. Liu, K. Mosbach // *Macromolecular Rapid Communications*. – 1997. – Vol. 18, № 7. – P. 609 – 615.
61. Beach J. V. Designed catalysts. A synthetic network polymer that catalyzes the dehydrofluorination of 4-fluoro-4-(p-nitrophenyl) butan-2-one / J. V. Beach, K. J. Shea // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 116, № 1. – P. 379 – 380.
62. Stevenson J. D. Catalytic antibodies and other biomimetic catalysts / J. D. Stevenson, N. R. Thomas // *Natural product reports*. – 2000. – Vol. 17, № 6. – P. 535 – 577.
63. Puoci F. Stimuli-responsive molecularly imprinted polymers for drug delivery: a review / F. Puoci, F. Iemma, N. Picci // *Current drug delivery*. – 2008. – Vol. 5, № 2. – P. 85 – 96.
64. Molecular recognition in continuous polymer rods prepared by a molecular imprinting technique / J. Matsui [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 1993. – Vol. 65, № 17. – P. 2223 – 2224.
65. Yin J. Rapid and efficient chiral separation of nateglinide and its l-enantiomer on monolithic molecularly imprinted polymers / J. Yin, G. Yang, Y. Chen // *Journal of Chromatography A*. – 2005. – Vol. 1090, №. 1-2. – P. 68 – 75.
66. Alvarez-Lorenzo C. Molecularly imprinted polymers for drug delivery / C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro // *Journal of Chromatography B*. – 2004. – Vol. 804, № 1. – P. 231 – 245.
67. Haupt K. Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors / K. Haupt, K. Mosbach // *Chemical reviews*. – 2000. – Vol. 100, № 7. – P. 2495 – 2504.
68. Сутягин В. М. Физико-химические методы исследования полимеров / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков. – Томск : Изд-во ТПУ, 2008. – 140 с.

69. Lok C. M. Application of molecularly imprinted polymers in food sample analysis – a perspective / C. M. Lok, R. Son // *International Food Research Journal*. – 2009. – Vol. 16, № 2. – P. 127 – 140.
70. Molecularly imprinted polymer membranes for substance-selective solid-phase extraction from aqueous solutions / X. Zhu [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol. 101, № 6. – P. 4468 – 4473.
71. The preparation and the recognition property of molecularly imprinted polymer of podophyllotoxin / X. Zhu [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. – Vol. 561, № 1 – 2. – P. 171 – 177.
72. Liu Y. Rational design and study on recognition property of paracetamol-imprinted polymer / Y. Liu, F. Wang, T. Tan, M. Lei // *Applied biochemistry and biotechnology*. – 2010. – Vol. 160, № 2. – P. 328 – 342.
73. Накаряков А. С. Исследование тонких пленок полидифениленфталида методом электронной оже-спектроскопии / А. С. Накаряков, Н. Н. Шушарина, А. Н. Лачинов // *Перспективные материалы*. – 2012. – № 3. – С. 96 – 98.
74. Пахомов П. М. Изучение пористости полимеров методом ИК-спектроскопии / П. М. Пахомов, Е. В. Круглова, С. Д. Хижняк // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2000. – Т. 42, № 6. – С. 1081 – 1088.
75. Spivak D. A. Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers / D. A. Spivak // *Advanced drug delivery reviews*. – 2005. – Vol. 57, № 12. – P. 1779 – 1794.
76. Kumar R. Analytical strategies for characterization of molecular imprinted polymers: a current review / R. Kumar, Y. K. Agrawal // *International Journal of ChemTech Research*. – 2014. – Vol. 6, № 2. – P. 1162 – 1167.
77. Molinelli A. Analyzing the mechanisms of selectivity in biomimetic self-assemblies via IR and NMR spectroscopy of prepolymerization solutions and molecular dynamics simulations / A. Molinelli // *Analytical chemistry*. – 2005. – Vol. 77, № 16. – P. 5196 – 5204.



78. Sneshkoff N. An improved molecularly imprinted polymer film for recognition of amino acids / N. Sneshkoff, K. Crabb, J. J. BelBruno // *Journal of applied polymer science*. – 2002. – Vol. 86, № 14. – P. 3611 – 3615.
79. Svenson J. <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance study of the molecular imprinting of (-)-nicotine: template self-association, a molecular basis for cooperative ligand binding / J. Svenson, J. G. Karlsson, I. A. Nicholls // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – Vol. 1024, № 1 – 2. – P. 39 – 44.
80. Towards the rational development of molecularly imprinted polymers: <sup>1</sup>H NMR studies on hydrophobicity and ion-pair interactions as driving forces for selectivity / J. O'Mahony [et al.] // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2005. – Vol. 20, № 9. – P. 1884 – 1893.
81. Lu Y. Study on the mechanism of chiral recognition with molecularly imprinted polymers / Y. Lu, C. Li, H. Zhang, X. Liu // *Analytica Chimica Acta*. – 2003. – Vol. 489, № 1. – P. 33 – 43.
82. Idziak I. Simple NMR experiments as a means to predict the performance of an anti-17 $\alpha$ -ethynylestradiol molecularly imprinted polymer / I. Idziak, A. Benrebouh, F. Deschamps // *Analytica chimica acta*. – 2001. – Vol. 435, № 1. – P. 137 – 140.
83. Сивергин Ю. М. Ядерный магнитный резонанс мономеров и полимеров галогенакрилатов / Ю. М. Сивергин, С. М. Киреева. – 2004.
84. Химическое строение и физико-химические свойства окисленного гидролизного лигнина / Э. И. Евстигнеев [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2015. – Т. 88, № 8. – С. 1175 – 1183.
85. Раднаев Б. Р. Атомно-силовая микроскопия полимеров с нанопорошком диоксида кремния / Б. Р. Раднаев, А. В. Номоев, Б. Б. Балданов // *Вестник Бурятского государственного университета*. – 2014, № 3. – С. 146 – 150.
86. Карамов Д. Д. Атомно-силовая микроскопия субмикронных пленок полидифениленфталида : дисс. ... кан. физ.-мат. наук / Д. Д. Карамов. – 2016. – 145 с.

87. Анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / О. В. Дуванова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, № 6. – С. 884 – 890.
88. Корнилов В. М. Исследование полимерных пленок методом сканирующей туннельной микроскопии / В. М. Корнилов, А. Н. Лачинов // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, № 21. – С. 37 – 43.
89. РЭМ-диагностика поверхности гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-40 в набухшем состоянии после температурного воздействия / В. И. Васильева [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 9. – С. 27 – 27.
90. Анализ структуры и состава полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / Л. В. Володина [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 1. – С. 111 – 120.
91. Термогравиметрический анализ полимеров с молекулярным отпечатком валина / Е. С. Семилетова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, № 5. – С. 734 – 738.
92. Дуванова О. В. Определение олеиновой и пальмитиновой кислот пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками : дисс. ... кан. хим. наук / О. В. Дуванова. – 2016. – 152 с.
93. Cormack P. A. G. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation / P. A. G. Cormack, A. Z. Elorza // Journal of Chromatography B. – 2004. – Vol. 804, № 1. – P. 173 – 182.
94. Добровольская И. П. Формирование пористой структуры пленок из алифатического сополиамида / И. П. Добровольская, П. В. Попрядухин, В. Е. Юдин, Е. М. Иванькова // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2014. – № 4 (206).

95. Nicholls I. A. Theoretical and computational strategies for rational molecularly imprinted polymer design / I. A. Nicholls // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2009. – Vol. 25, № 3. – P. 543 – 552.
96. Azimi A. Computational prediction and experimental selectivity coefficients for hydroxyzine and cetirizine molecularly imprinted polymer based potentiometric sensors / A. Azimi, M. Javanbakht // *Analytica chimica acta*. – 2014. – Vol. 812. – P. 184 – 190.
97. Abdel Ghani N. T. Computational design, synthesis and application of a new selective molecularly imprinted polymer for electrochemical detection / N. T. Abdel Ghani // *Electroanalysis*. – 2016. – Vol. 28, № 7. – P. 1530 – 1538.
98. Speltini A. Newest applications of molecularly imprinted polymers for extraction of contaminants from environmental and food matrices: A review / A. Speltini // *Analytica chimica acta*. – 2017. – Vol. 974. – P. 1 – 26.
99. Shahar T. Molecularly imprinted polymer particles: Formation, characterization and application / T. Shahar, N. Tal, D. Mandler // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – Vol. 495. – P. 11 – 19.
100. Breton F. Virtual imprinting as a tool to design efficient MIPs for photosynthesis-inhibiting herbicides / F. Breton // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2007. – Vol. 22, № 9 – 10. – P. 1948 – 1954.
101. Terracina J. J. Computational investigation of stoichiometric effects, binding site heterogeneities, and selectivities of molecularly imprinted polymers / J. J. Terracina, M. Bergkvist, S. T. Sharfstein // *Journal of molecular modeling*. – 2016. – Vol. 22, № 6. – P. 139.
102. A computational approach to studying monomer selectivity towards the template in an imprinted polymer / S. Riahi [et al.] // *Journal of molecular modeling*. – 2009. – Vol. 15, № 7. – P. 829 – 836.
103. Møller C. Note on an approximation treatment for many-electron systems / C. Møller, M. S. Plesset // *Physical Review*. – 1934. – Vol. 46, № 7. – P. 618.

104. Kohn W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Physical review.* – 1965. – Vol. 140, № 4A. – P. A1133.
105. Marć M. Computational modeling of molecularly imprinted polymers as a green approach to the development of novel analytical sorbents / M. Marć, T. Kupka, P. P. Wieczorek, J. Namieśnik // *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* – 2018. – Vol. 98. – P. 64 – 78.
106. Gündeğer E. Modeling prepolymerization step of a serotonin imprinted polymer / E. Gündeğer, C. Selçuki, B. Okutucu // *Journal of molecular modeling.* – 2016. – Vol. 22, № 7. – P. 148.
107. Dunning T. H. A road map for the calculation of molecular binding energies / T. H. Dunning // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2000. – Vol. 104, № 40. – P. 9062 – 9080.
108. Ahmadi F. Computational approaches to design a molecular imprinted polymer for high selective extraction of 3,4-methylenedioxymethamphetamine from plasma / F. Ahmadi, J. Ahmadi, M. Rahimi-Nasrabadi // *Journal of Chromatography A.* – 2011. – Vol. 1218, № 43. – P. 7739 – 7747.
109. Feller D. Application of systematic sequences of wave functions to the water dimer / D. Feller // *The Journal of chemical physics.* – 1992. – Vol. 96, № 8. – P. 6104 – 6114.
110. Miertuš S. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilizaion of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects / S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi // *Chemical Physics.* – 1981. – Vol. 55, № 1. – P. 117 – 129.
111. Tomasi J. Quantum mechanical continuum solvation models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // *Chemical reviews.* – 2005. – Vol. 105, № 8. – P. 2999 – 3094.
112. Tabandeh M. Computational design and synthesis of molecular imprinted polymers for selective extraction of allopurinol from human plasma / M. Tabandeh // *Journal of Chromatography B.* – 2012. – Vol. 898. – P. 24 – 31.

113. Баркалин В. В. Моделирование предполимеризационного комплекса полимеров с молекулярными отпечатками три-о-ацетиладенозина / В. В. Баркалин, Я. В. Долгая, О. А. Козлова // Информатика. – 2013. – № 1. – С. 26 – 35.
114. Theoretical design and selectivity researches on the enrofloxacin imprinted polymer / Z. Dai [et al.] // Structural Chemistry. – 2016. – Vol. 27, № 4. – P. 1135 – 1142.
115. Као Ньят Линь. Синтез полиимида ПМ с молекулярными отпечатками жирных кислот: квантово-химическое моделирование / Као Ньят Линь, А. Н. Зяблов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018. – Т. 18, № 3. – С. 415 – 422.
116. Song X. Effect of porogenic solvent on selective performance of molecularly imprinted polymer for quercetin / X. Song, J. Wang, J. Zhu // Materials Research. – 2009. – Vol. 12, № 3. – P. 299 – 304.
117. Никитина С. Ю. Сорбционные и ионообменные методики очистки пищевого этилового спирта и полуфабрикатов брагоректификации от микропримесей (обзор) / С. Ю. Никитина, О. Б. Рудаков, И. Г. Кудухова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т.10, Вып. 3. – С. 389 – 400.
118. Никитина С.Ю. Разработка и научное обеспечение ресурсосберегающих технологий ректификационной очистки пищевого этилового спирта : дисс. ... док. хим. наук / С. Ю. Никитина. – 2016. – 462 с.
119. Никитина С. Ю. Определение масляной и пропионовой кислот в водно-этанольных растворах с помощью модифицированных пьезоэлектрических сенсоров / С. Ю. Никитина, А. Н. Миронович, А. Н. Зяблов, О. Б. Рудаков // Материалы VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН-2015. – Воронеж, 2015. – С.526 – 527.
120. Зяблов А. Н. Определение аминокислот в водных растворах пьезоэлектрическими сенсорами на основе молекулярно-

импринтированных полимеров : дисс. ... док. хим. наук / А. Н. Зяблов. – 2014. – 371 с.

121. Эггинс Б. Р. Химические и биологические сенсоры / Б. Р. Эггинс ; пер. с англ. М. А. Слинкина ; под ред. Л. Ф. Соловейчика. – Москва : Техносфера, 2005. – 336 с.
122. Бельских Н. В. Определение бутилового и изобутилового спиртов в воздухе с применением модифицированных кварцевых микровесов / Н. В. Бельских, Т. А. Кучменко, А. Л. Коростелев // Международная конференция «Промышленность стройматериалы и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений». – Белгород, 1997. – С. 138 – 140.
123. Коренман Я. И. Исследование сорбции карбоновых кислот  $C_1 - C_4$  на эфирах полиэтиленгликоля с применением пьезосенсоров / Я. И. Коренман [и др.] // Сенсор. – 2005, № 1. – С. 2 – 7.
124. Коренман Я. И. Сенсорометрическое определение карбоновых кислот  $C_1 - C_3$  в воздухе / Я. И. Коренман, Н. Н. Попова, Т. А. Кучменко // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 1. – С. 94 – 98.
125. Попова Н. Н. Определение карбоновых кислот  $C_1 - C_3$  в газовой фазе с применением метода пьезокварцевого микровзвешивания : дисс. ... канд. хим. наук / Н. Н. Попова. – 2007. – 128 с.
126. Киселев А. А. Микрогравиметрическое определение этанола в воздухе / А. А. Киселев, А. В. Калач, Я. И. Коренман // Проблемы теоретической и экспериментальной химии. – 2001. – С. 131 – 132.
127. Liu C. Preparation of molecularly imprinted polymer nanobeads for selective sensing of carboxylic acid vapors / C. Liu [et al.] // Analytica chimica acta. – 2018. – Vol. 1010. – P. 1 – 10.
128. Мишина А. А. Раздельное определение аминов различного строения и карбоновых кислот в газо-воздушных смесях / А. А. Мишина, Т. А. Кучменко // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования сборник статей II Международной научно-практической

конференции, посвященной Международному Году химии. – 2011. – С. 142 – 145.

129. Исследование сорбции amino- и карбоновых кислот на поверхности пленки полиамидокислоты пьезоэлектрическим сенсором / И. А. Кривоносова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т.15, Вып.6. – С. 884 – 887.
130. Кривоносова И. А. Сенсоры на основе молекулярно-импринтированных полимеров для определения карбоновых кислот в жидкостях / И. А. Кривоносова, А. Н. Зяблов // Материалы XV Международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета. – Воронеж, 2017. – С. 117 – 119.
131. Кривоносова И. А. Определение некоторых карбоновых кислот в продуктах переработки спирта модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами / И. А. Кривоносова [и др.] // Тезисы докладов Третьего Съезда аналитиков России. – Москва, 2017. – С. 311.
132. Дуванова О. В. Проточно-инжекционное определение олеиновой и пальмитиновой кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами / О. В. Дуванова, А. Н. Зяблов, А. В. Фалалеев // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, 2014. – Т.14, вып. 4. – С. 691 – 695.
133. Чарыков А. К. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе / А. К. Чарыков, Н. Н. Осипов. – Ленинград : Химия, 1991. – 240 с.
134. Петров А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – Санкт-Петербург : Иван Федоров, 2002. – 624 с.
135. Hoerr C. W. The solubilities of oleic and linoic acids in common organic solvents / C. W. Hoerr, H. J. Harwood // The Journal of Physical Chemistry. – 1952. – Vol. 56, № 9. – P. 1068 – 1073.

136. DeRuiter J. Carboxylic acid structure and chemistry: part 1 / J. DeRuiter // Principles of Drug Action. – 2005. – Vol. 1. – P. 1 – 10.
137. Свойства органических соединений: Справочник / М. А. Кузнецов [и др.] ; под ред. А. А. Потехина. – Ленинград : Химия : Ленинградское отделение, 1984. – 518 с.
138. Romanov M. N. PCR detection and 16S rRNA sequence-based phylogeny of a novel *Propionibacterium acidipropionici* applicable for enhanced fermentation of high moisture corn / M. N. Romanov, R. V. Bato, M. T. Yokoyama, S. R. Rust // Journal of applied microbiology. – 2004. – Vol. 97, № 1. – P. 38 – 47.
139. Нейланд О. Я. Органическая химия / О. Я. Нейланд. – Москва : Высшая школа, 1990. – 751 с.
140. Маркман А. Л. Химия липидов / А. Л. Маркман. – Ташкент : Изд-во АН УзССР, 1963. – 176 с.
141. Цыганков П. С. Руководство по ректификации спирта / П. С. Цыганков, С. П., Цыганков. – Москва : Пищепромиздат, 2001. – 400 с.
142. Яровенко В. Л. Справочник по производству спирта. Сырье, технология и теххимконтроль / В. Л. Яровенко, Б. А. Устинников, Ю. П. Богданов, С. И. Громов. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 336 с.
143. Куди А. Н. Теплообменное оборудование пищевых производств / А. Н. Куди. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 80 с.
144. Цыганков П. С. Ректификационные установки спиртовой промышленности / П. С. Цыганков. – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 336 с.
145. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов [и др.] ; под ред. М. Н. Бессонова. – Ленинград : Наука, 1983. – 328 с.
146. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / К.-У. Бюллер. – Москва : Химия, 1984. – 1056 с.



147. Дьяконова О. В. Структура и электрохимические свойства частично имидизированных полиамидокислотных мембран : дисс. ... канд. хим. наук / О. В. Дьяконова. – Воронеж, 1999. – 158 с.
148. Исследование состояния поверхности мембран на основе полиамидокислоты / О. В. Дьяконова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, вып. 6. – С. 824 – 831.
149. Дьяконова О. В. Ионообменные свойства полиамидокислотных пленок с различной степенью имидизации / О. В. Дьяконова, В. В. Котов, В. Ф. Селеменев, В. С. Воищев // Журнал физической химии. – 1998. – Т. 72, № 7. – С. 1275 – 1279.
150. Пат. 137946 Российская Федерация, МПК H01L41/08. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения олеиновой кислоты / Зяблов А. Н., Дуванова О. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский госуниверситет. – № 2013144500/28, заявл. 03.10.2013; опубл. 27.02.2014, Бюл. № 6. – 6 с.
151. Пат. 138636 Российская Федерация, МПК G01N27/406, G01N27/12. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения пальмитиновой кислоты / Зяблов А. Н., Дуванова О. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский госуниверситет. – № 2013144501/28, заявл. 03.10.2013; опубл. 20.03.2014, Бюл. № 8. – 6 с.
152. Казицына Л. А. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – Москва : Высшая школа, 1971. – 264 с.
153. Roeges N. P. G. A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures / N. P.G. Roeges. – John Wiley & Sons. – 1994. – 340 p.
154. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул / Л. Беллами ; пер. В. М. Акимова, Э. Г. Тетерина ; под. ред. Ю. А. Пентина. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1971. – 318 с.

155. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических веществ : справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – Москва : МГУ, 2012. – 55 с.
156. Шимако Н. А. Инфракрасные ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических эфиров / Н. А. Шимако, М. В. Шишкина. – Москва : Наука, 1987. – 125 с.
157. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов / В. А. Углянская [и др.]. – Воронеж : Издательство Воронежского государственного университета, 1989. – 208 с.
158. Хмельницкий Р. А. Хромато-масс-спектрометрия / Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский. – М. : Химия, 1984. – 216 с.
159. Бутырская Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е. В. Бутырская. – М. : Солон-пресс, 2011. – 224 с.
160. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li H., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. GAUSSIAN 09. Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2009.
161. Dennington R., Keith T., Millam J. Semichem Inc., Shawnee Mission KS, GaussView, Version 5, 2009.

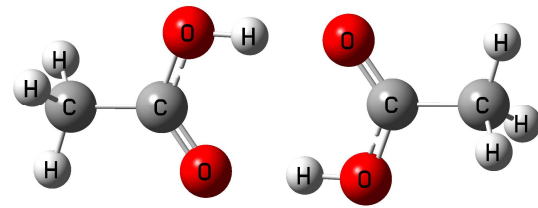
162. Пат. 156900 Российская федерация, МПК G01N30/00. Установка с кондуктометрическим детектором для исследования процессов сорбции / Зяблов А. Н., Дуванова О. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский госуниверситет. – № 2014154569/28, заявл. 31.12.2014; опубл. 20.11.2015; Бюл. № 32. – 7 с.
163. Кудринская В. А. Влияние растворителя на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина / В. А. Кудринская, С. Г. Дмитриенко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, вып. 6. – С. 824 – 829.
164. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа / В. И. Дворкин. – Москва : Химия, 2001. – 263 с.
165. Дерфель К. Статистика в аналитической химии / К. Дерфель ; пер. с нем. Л. Н. Петровой ; под ред. Ю. П. Адлера. – Москва : Мир, 1994. – 268 с.
166. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика : учебное пособие для вузов / В. Е. Гмурман. – Москва : Высшая школа, 2003. – 479 с.
167. Кристиан Г. Аналитическая химия : в 2 томах / Г. Кристиан ; пер. с англ. А. В. Гармаша, Н. В. Кольчевой, Г. В. Прохоровой. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – Т. 1. – 623 с.
168. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества / В. В. Налимов. – Москва : Физматгиз, 1960. – 431 с.
169. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 1 : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Т. А. Большова [и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. – 5-е изд., стер. – Москва : издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.
170. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа : Методы обнаружения и оценки ошибок / А. К. Чарыков. – Ленинград : Химия, 1984. – 168 с.

171. Коваленко В. И. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы / В. И. Коваленко, В. Ф. Сопин, Г. М. Храпковский. – Москва : Наука, 2005. – 213 с.
172. Okuyama K. X-ray structure analysis of a thermoplastic polyimide / K. Okuyama, H. Sakaitani, H. Arikawa // *Macromolecules*. – 1992. – Vol. 25, № 26. – P. 7261 – 7267.
173. Stuart B. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications* / B. Stuart. – John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – 203 p.
174. Silverstein R. M. *Spectrometric Identification of Organic Compounds* / R. M. Silverstein, F. X. Webster. – New York : John Wiley & Sons, Inc., 1997. – 326 p.
175. Никифорова Т. Е. Сопоставление моделей сорбции катионов меди (II) и никеля (II) из водных растворов хлопковой целлюлозой / Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов // *Журнал физической химии*. – 2012. – Т. 86, № 10. – С. 1724 – 1729.
176. Као Ньят Линь. Анализ морфологии поверхности пленок на основе полиимида / Као Ньят Линь, А. Н. Зяблов, О. В. Дуванова, М. В. Гречкина, В. Ф. Селеменев // *Бутлеровские сообщения*. – 2018. – Т. 53, № 2. – С. 127 – 133.
177. Фадеева Н. В. Закономерности формирования сетчатых сополимеров п-винилпирролидона с контролируемой нанопористой структурой : дисс. ... кан. хим. наук / Н. В. Фадеева. – 2018. – 192 с.
178. Зяблов А. Н. Детектирование аминокислот в препарате «ВСАА» пьезокварцевыми сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками / А. Н. Зяблов, Т. С. Моничева, В. Ф. Селеменев // *Журнал Аналитика и контроль*. – 2012. – Т. 16, № 4. – С. 406 – 409.
179. Као Ньят Линь. Применение полимера с молекулярными отпечатками на основе полиимида в качестве селективного покрытия пьезосенсора для определения олеиновой кислоты в маслах / Као Ньят Линь,

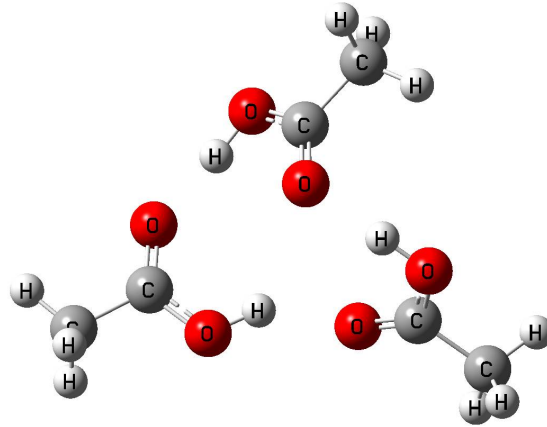
О. В. Дуванова, А. Н. Зяблов // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 1. – С. 120 – 126.

180. Применение пьезоэлектрических сенсоров для определения олеиновой и пальмитиновой кислот в растительных маслах / О.В. Дуванова, [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2017. – Т. 83, № 2. – С. 18 – 22.
181. Стабников В. Н. Перегонка и ректификация этилового спирта / В. Н. Стабников. – Москва : Пищевая промышленность, 1969. – 456 с.
182. Никитина С. Ю. Применение сорбционных и ионообменных методов для очистки ректифицированного спирта и полупродуктов брагоректификации от микропримесей / С. Ю. Никитина, О. Б. Рудаков, И. Г. Кудухова // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2012. – С.13 – 15.
183. Никитина С. Ю. Применение ионообменных смол для очистки пищевого этанола от сопутствующих примесей / С. Ю. Никитина, О. Б. Рудаков, И. Г. Кудухова // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2011, № 4. – С. 17 – 18.
184. Као Ньят Линь. Определение уксусной кислоты в промежуточных фракциях производства этанола модифицированным пьезосенсором / Као Ньят Линь, М. Г. Акимова, А. Н. Зяблов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19, № 1. – С. 30 – 36.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**



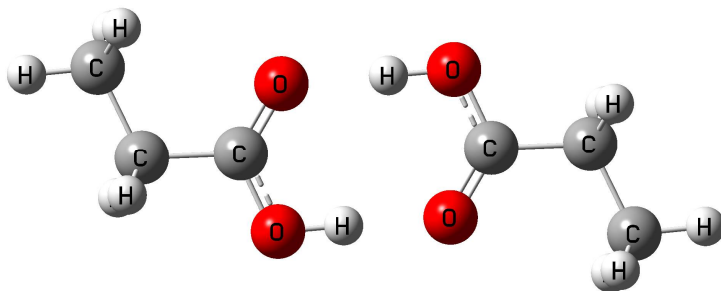
(a)



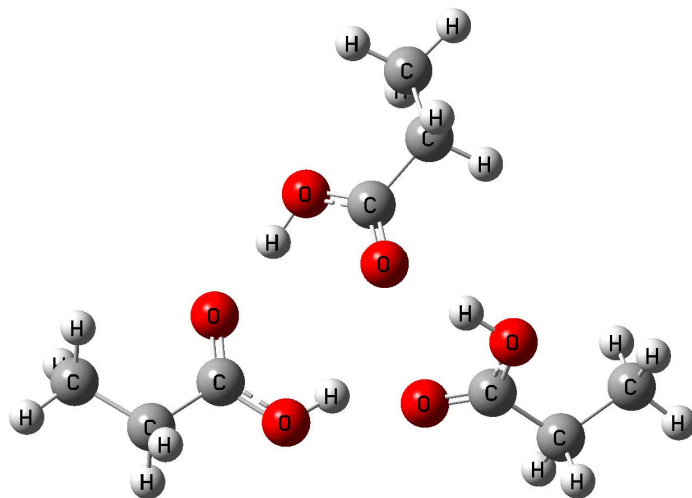
(б)

**Рис. 1.** Оптимизированные структуры димера (а) и тримера (б) уксусной

КИСЛОТЫ



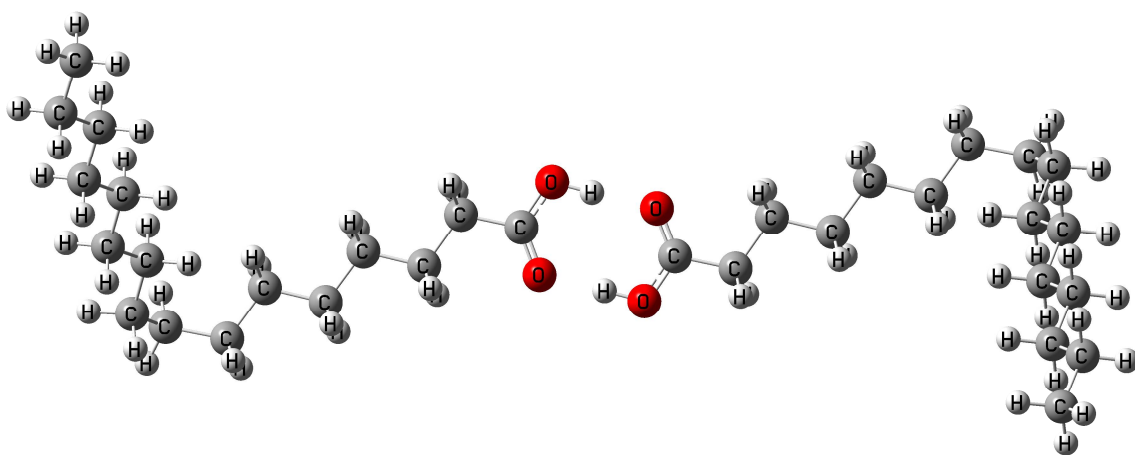
(a)



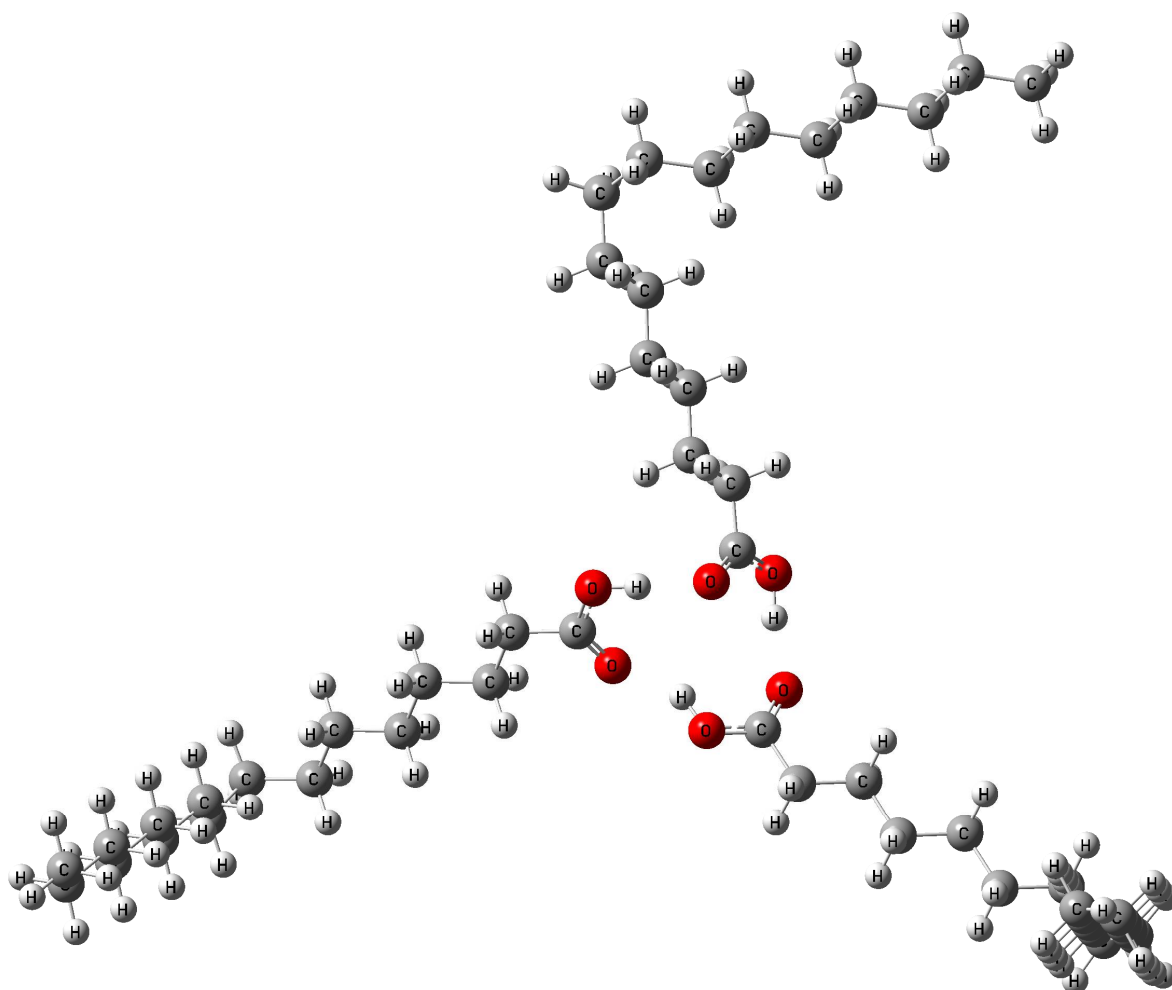
(б)

**Рис. 2.** Оптимизированные структуры димера (а) и тримера (б) пропионовой

КИСЛОТЫ



(a)



(б)

**Рис. 3.** Оптимизированные структуры димера (а) и тримера (б)  
пальмитиновой кислоты



Таблица 1

Структурные характеристики оптимизированных комплексов ПАК–Butyric и ПАК–Oleic в оптимальных соотношениях 3:1 и 4:1

ПАК–Butyric				ПАК–Oleic			
Группы атомов	Расстояния, нм	Атом	Заряд	Группы атомов	Расстояния, нм	Атом	Заряд
O <sub>52</sub> –H <sub>53</sub>	0.1013	H <sub>53</sub>	0.377	O <sub>92</sub> –H <sub>93</sub>	0.1008	H <sub>93</sub>	0.387
C <sub>50</sub> –O <sub>51</sub>	0.1239	O <sub>52</sub>	–0.512	C <sub>90</sub> –O <sub>91</sub>	0.1239	O <sub>92</sub>	–0.496
C <sub>48</sub> –H <sub>49</sub>	0.1095	O <sub>51</sub>	–0.549	O <sub>143</sub> –H <sub>144</sub>	0.0982	O <sub>91</sub>	–0.557
C <sub>48</sub> –H <sub>148</sub>	0.1092	H <sub>49</sub>	0.155	C <sub>141</sub> –O <sub>142</sub>	0.1226	H <sub>88</sub>	0.180
C <sub>48</sub> –C <sub>50</sub>	0.1498	H <sub>148</sub>	0.152	O <sub>42</sub> –H <sub>43</sub>	0.0999	H <sub>89</sub>	0.159
O <sub>95</sub> –H <sub>96</sub>	0.0982	C <sub>48</sub>	–0.248	C <sub>40</sub> –O <sub>41</sub>	0.1240	H <sub>144</sub>	0.360
C <sub>93</sub> –O <sub>94</sub>	0.1226	C <sub>50</sub>	0.590	O <sub>190</sub> –H <sub>191</sub>	0.0990	O <sub>143</sub>	–0.492
O <sub>42</sub> –H <sub>43</sub>	0.0998	H <sub>43</sub>	0.367	C <sub>188</sub> –O <sub>189</sub>	0.1233	O <sub>142</sub>	–0.505
C <sub>40</sub> –O <sub>41</sub>	0.1242	O <sub>42</sub>	–0.483	O <sub>237</sub> –H <sub>238</sub>	0.0985	H <sub>43</sub>	0.369
O <sub>142</sub> –H <sub>143</sub>	0.0987	O <sub>41</sub>	–0.565	C <sub>235</sub> –O <sub>236</sub>	0.1230	O <sub>42</sub>	–0.480
C <sub>140</sub> –O <sub>141</sub>	0.1227	H <sub>143</sub>	0.353	O <sub>142</sub> ...H <sub>88</sub>	0.2474	O <sub>41</sub>	–0.566
O <sub>52</sub> ...H <sub>96</sub>	0.1868	O <sub>142</sub>	–0.474	O <sub>92</sub> ...H <sub>144</sub>	0.1863	H <sub>191</sub>	0.363
O <sub>94</sub> ...H <sub>49</sub>	0.2429	O <sub>141</sub>	–0.501	O <sub>91</sub> ...H <sub>43</sub>	0.1684	O <sub>190</sub>	–0.498
O <sub>41</sub> ...H <sub>53</sub>	0.1594	H <sub>96</sub>	0.341	O <sub>41</sub> ...H <sub>93</sub>	0.1620	O <sub>189</sub>	–0.507
O <sub>51</sub> ...H <sub>43</sub>	0.1700	O <sub>95</sub>	–0.466	O <sub>91</sub> ...H <sub>191</sub>	0.1773	H <sub>238</sub>	0.338
O <sub>51</sub> ...H <sub>143</sub>	0.1810	O <sub>94</sub>	–0.498	O <sub>236</sub> ...H <sub>89</sub>	0.2931	O <sub>237</sub>	–0.475
O <sub>141</sub> ...H <sub>148</sub>	0.2348	H <sub>151</sub>	0.112	O <sub>189</sub> ...H <sub>85</sub>	0.2626	O <sub>236</sub>	–0.509

Таблица 2

Структурные характеристики оптимизированных комплексов ПАК–Acetic и  
ПАК–Propionic в оптимальном соотношении 3:1

ПАК–Acetic				ПАК–Propionic			
Группы атомов	Расстояния, нм	Атом	Заряд	Группы атомов	Расстояния, нм	Атом	Заряд
O <sub>53</sub> –H <sub>54</sub>	0.1014	H <sub>54</sub>	0.378	O <sub>52</sub> –H <sub>53</sub>	0.1014	H <sub>53</sub>	0.377
C <sub>51</sub> –O <sub>52</sub>	0.1238	O <sub>53</sub>	–0.505	C <sub>50</sub> –O <sub>51</sub>	0.1239	O <sub>52</sub>	–0.511
C <sub>48</sub> –H <sub>49</sub>	0.1093	O <sub>52</sub>	–0.538	C <sub>48</sub> –H <sub>49</sub>	0.1095	O <sub>51</sub>	–0.546
C <sub>48</sub> –H <sub>50</sub>	0.1097	H <sub>49</sub>	0.172	C <sub>48</sub> –H <sub>148</sub>	0.1091	C <sub>50</sub>	0.599
C <sub>48</sub> –H <sub>149</sub>	0.1090	H <sub>149</sub>	0.167	C <sub>48</sub> –C <sub>50</sub>	0.1500	H <sub>49</sub>	0.158
O <sub>96</sub> –H <sub>97</sub>	0.0982	H <sub>50</sub>	0.156	O <sub>95</sub> –H <sub>96</sub>	0.0982	H <sub>148</sub>	0.156
C <sub>94</sub> –O <sub>95</sub>	0.1226	C <sub>48</sub>	–0.396	C <sub>93</sub> –O <sub>94</sub>	0.1226	C <sub>48</sub>	–0.261
O <sub>42</sub> –H <sub>43</sub>	0.0997	H <sub>97</sub>	0.340	O <sub>142</sub> –H <sub>143</sub>	0.0987	C <sub>149</sub>	–0.328
C <sub>40</sub> –O <sub>41</sub>	0.1242	O <sub>96</sub>	–0.465	C <sub>140</sub> –O <sub>141</sub>	0.1227	H <sub>96</sub>	0.341
O <sub>143</sub> –H <sub>144</sub>	0.0987	O <sub>95</sub>	–0.498	O <sub>42</sub> –H <sub>43</sub>	0.0997	O <sub>95</sub>	–0.466
C <sub>141</sub> –O <sub>142</sub>	0.1227	H <sub>43</sub>	0.368	C <sub>40</sub> –O <sub>41</sub>	0.1242	O <sub>94</sub>	–0.498
O <sub>52</sub> ...H <sub>43</sub>	0.1709	O <sub>42</sub>	–0.483	O <sub>141</sub> ...H <sub>148</sub>	0.2354	H <sub>43</sub>	0.367
O <sub>41</sub> ...H <sub>54</sub>	0.1586	O <sub>41</sub>	–0.565	O <sub>51</sub> ...H <sub>143</sub>	0.1808	O <sub>42</sub>	–0.483
O <sub>52</sub> ...H <sub>144</sub>	0.1809	H <sub>144</sub>	0.353	O <sub>51</sub> ...H <sub>43</sub>	0.1704	O <sub>41</sub>	–0.565
O <sub>142</sub> ...H <sub>149</sub>	0.2329	O <sub>143</sub>	–0.474	O <sub>41</sub> ...H <sub>53</sub>	0.1589	H <sub>143</sub>	0.353
O <sub>53</sub> ...H <sub>97</sub>	0.1868	O <sub>142</sub>	–0.501	O <sub>52</sub> ...H <sub>96</sub>	0.1863	O <sub>142</sub>	–0.474
O <sub>95</sub> ...H <sub>49</sub>	0.2414	C <sub>51</sub>	0.587	O <sub>94</sub> ...H <sub>49</sub>	0.2447	O <sub>141</sub>	–0.500

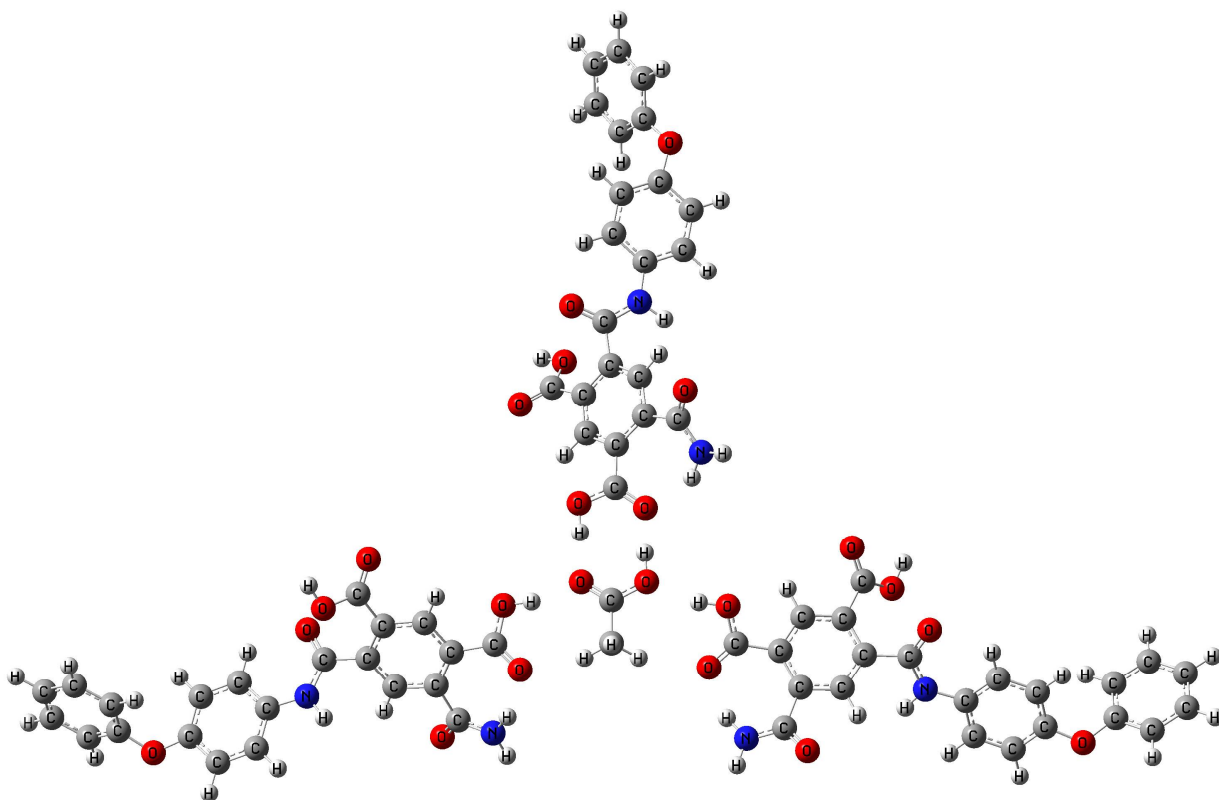


Рис. 4. Оптимизированная структура комплекса ПАК–уксусная кислота в соотношении (3:1)

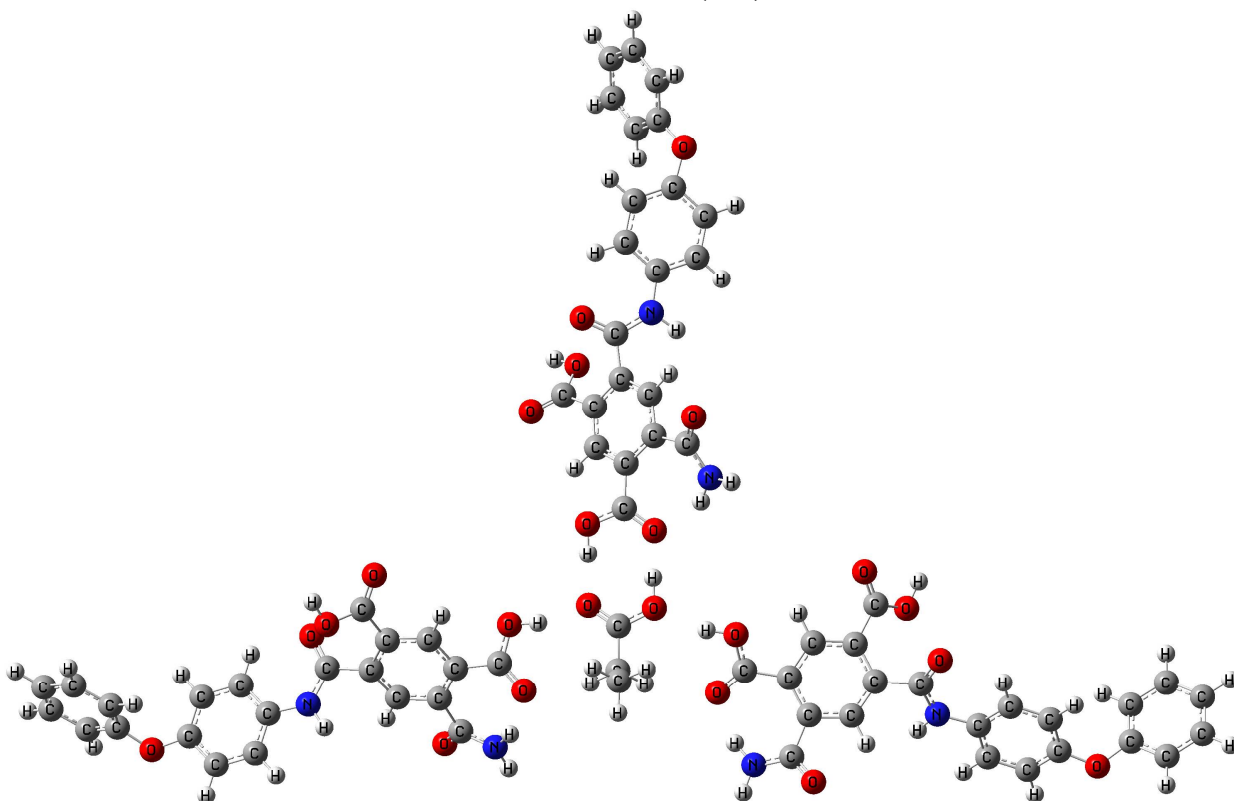
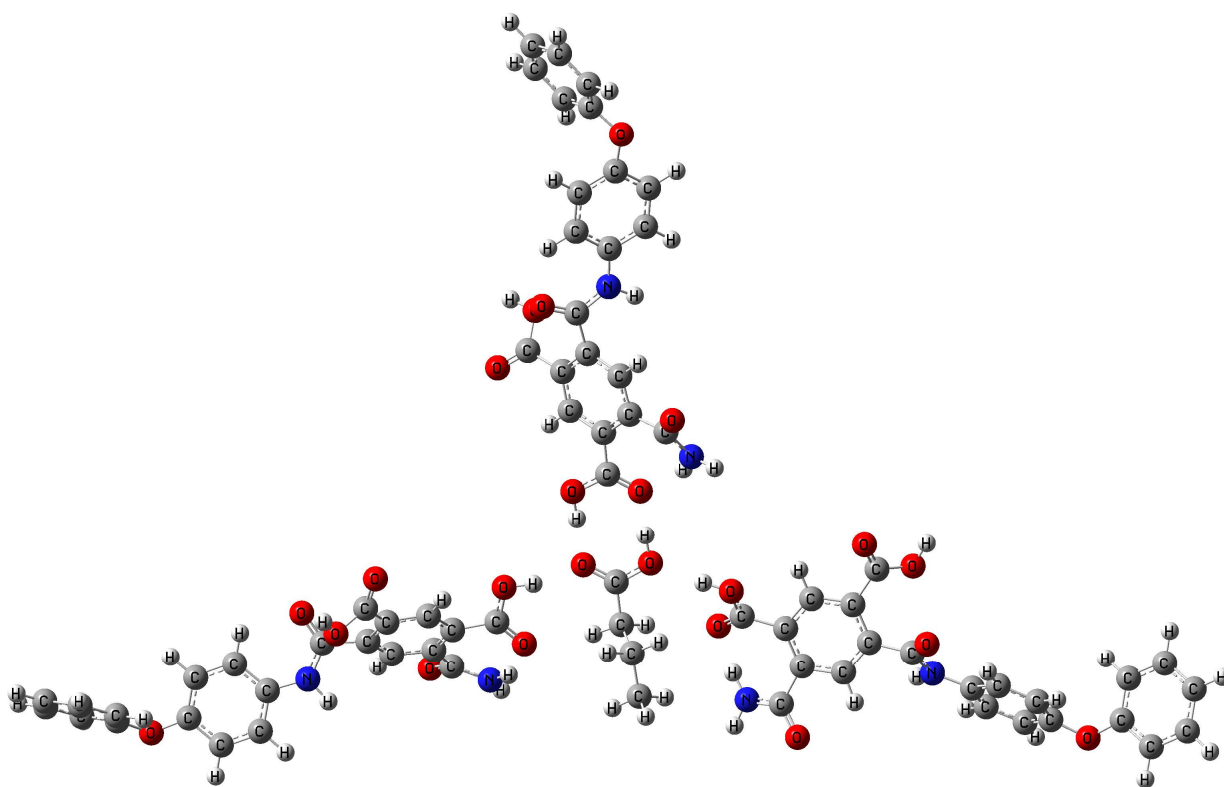
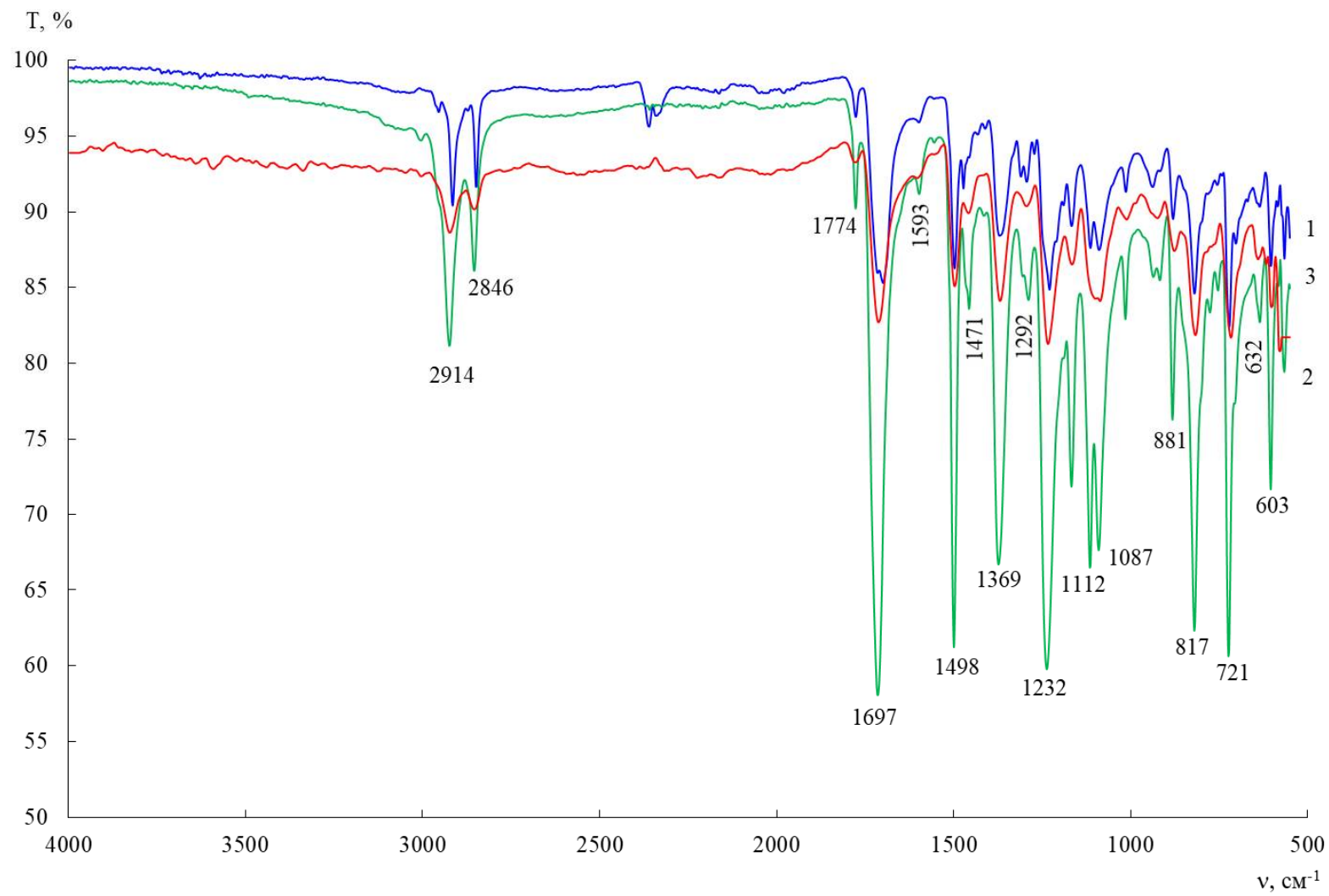


Рис. 5. Оптимизированная структура комплекса ПАК–пропионовая кислота в соотношении (3:1)

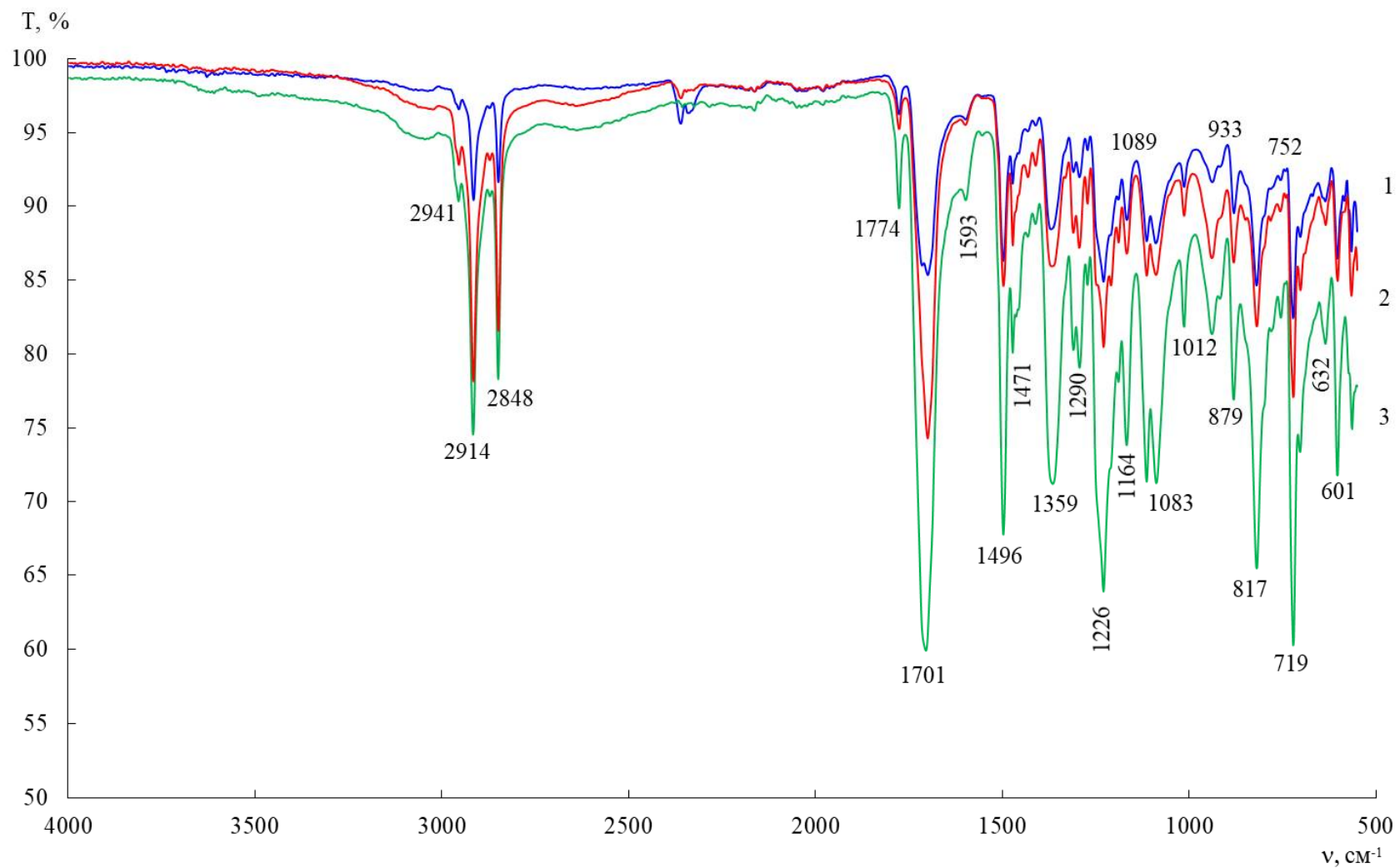


**Рис. 6.** Оптимизированная структура комплекса ПАК–масляная кислота в соотношении (3:1)



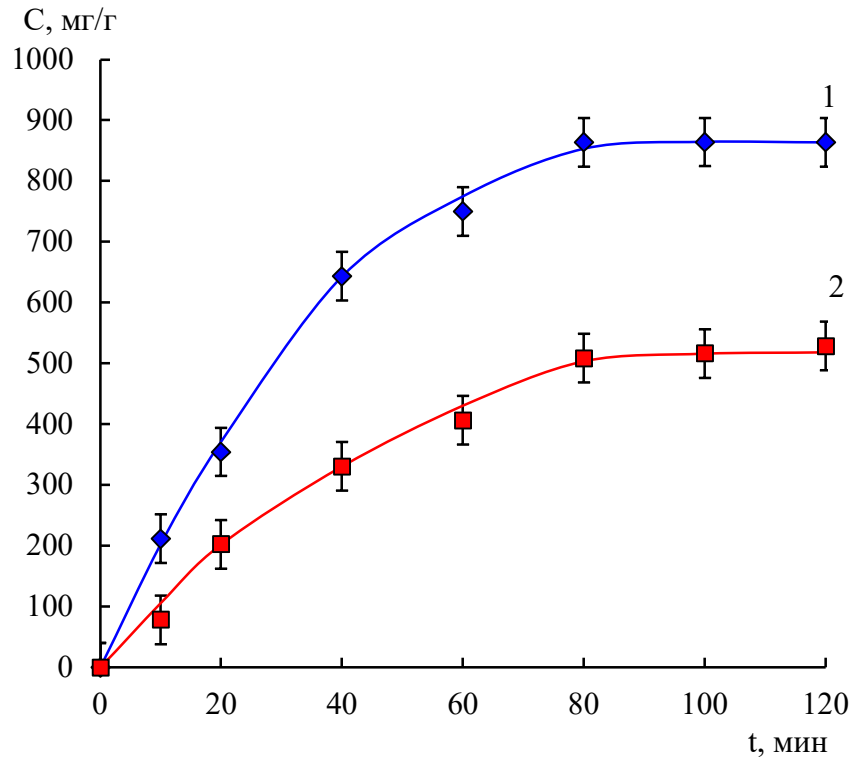
**Рис. 7.** ИК-спектры полимерных пленок

1 – полимер сравнения; 2 – полимер с олеиновой кислотой; 3 – полимер после удаления олеиновой кислоты

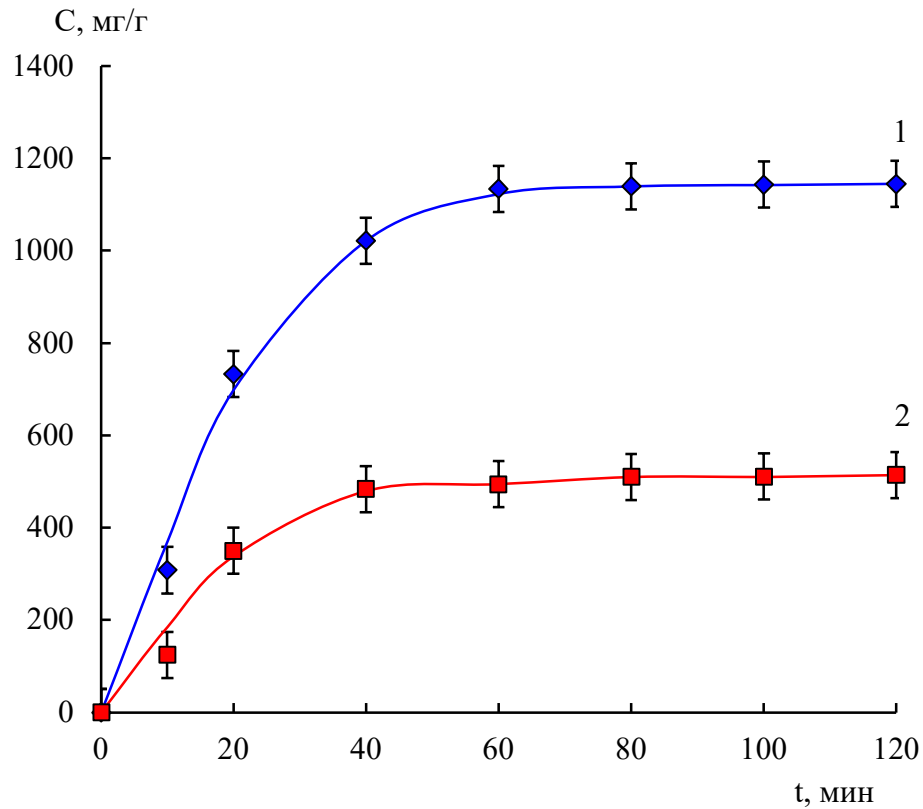


**Рис. 8.** ИК-спектры полимерных пленок

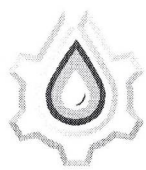
1 – полимер сравнения; 2 – полимер с пальмитиновой кислотой; 3 – полимер после удаления пальмитиновой кислоты



**Рис. 9.** Кинетические кривые сорбции пропионовой кислоты на ПС (1) и МИП–Propionic (2)



**Рис. 10.** Кинетические кривые сорбции масляной кислоты на ПС (1) и МИП–Butyric (2)



ЭТАНОЛ  
СН ОН

Общество с ограниченной ответственностью  
«НТЦ «Этанол»

ИНН 3664097475 / КПП 366401001

ОГРН 1093668017101

ОКПО 89728065

394031, Россия, г. Воронеж, ул. Чапаева 124, корп.Б, оф. 154

тел.: +7(473)261-33-54, +7(909)215-06-72

Исх. № 162 от «21» марта 2019 г.

АКТ

Мы, нижеподписавшиеся: директор ООО «НТЦ «Этанол», д.т.н. Никитина С.Ю., главный инженер ООО «НТЦ «Этанол» Никитин А.А. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Као Ньят Линь «Определение карбоновых кислот в производственных растворах модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, в том числе результаты анализов продуктов и полупродуктов брагоректификации, использованы при разработке новой технологии ректификационной очистки этанола.

Директор ООО «НТЦ «Этанол», д.т.н.

Главный инженер ООО «НТЦ «Этанол»



Никитина С.Ю.

Никитин А.А.