

УДК 544.77

И.С. Зайцев, Д.О. Соловьева, С.Ю. Зайцев (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И.Скрябина»)

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО БЕНЗОДИТИА-КРАУН-ЭФИРА В МОНОСЛОЯХ

Получены и исследованы монослои на основе нового многофункционального соединения КСК29 (амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфиров). Изученные ионоселективные и фоточувствительные свойства КСК29 в монослоях свидетельствуют о его способности к образованию комплексов с катионами ртути, которые детектируются по значительным изменениям в изотермах монослоев и спектрах поглощения КСК29. Такие создаваемые супрамолекулярные системы перспективны как модели процессов молекулярной организации и узнавания на границе раздела фаз.

Ключевые слова: монослои, мембраны, краун-эфир, ионоселективность, фоточувствительность, ртуть.

Одержано та вивчено мономолекулярні слої на основі нової полі функціональної сполуки КСК29 (амфифільного і фоточутливого похідного дитіакраун-ефірів). Вивчені іон селективні фоточутливі властивості КСК29 у моношарах свідчать про його властивості щодо утворення комплексів з катіонами ртуті, які детектуються за зміною в изотермах моношарів і спектрах поглинання. Створені на їх основі супрамолекулярні системи перспективні в якості моделі процесів молекулярної організації та розпізнавання на межі розподілу фаз.

Ключові слова: моношари, мембраны, краун-ефір, іоноселективність, фоточутливість, ртуть.

1. Введение

Исследование супрамолекулярных систем и создание сенсорных материалов на их основе является в последние годы одной из интересных и активно развивающихся областей науки, находящейся «на стыке» биологической, биоорганической, коллоидной и полимерной химии [1]. Ярким примером таких супрамолекулярных систем являются мономолекулярные слои (монослои) многофункциональных поверхностно-активных соединений (ПАВ). К ним относятся производные краун-эфиров и ПАВ на границе раздела фаз, являющиеся уникальными наноразмерными системами, которые имеют фундаментальное и практическое значение [2]. Супрамолекулярные системы с включением в монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) агрегатов и комплексов, на основе амфифильных фоточувствительных краун-эфиров, рассматриваются как уникальные модели для изучения биологических и синтетических мембран, а также перспективных технических материалов

[3,4]. Монослои краун-эфиров могут служить удобными моделями для исследования процессов самоорганизации и молекулярного узнавания на границе раздела фаз. Эти процессы характерны для биологических мембран, а сами системы перспективны как наноматериалы различного назначения, например, как чувствительные мембраны для ионоселективных электродов [2,5].

Известно, что замена одного или нескольких атомов кислорода в краун-эфире на другие донорные атомы может существенно изменить способность лиганда связывать катионы металлов [3]. Например, 1,10-дитиа-18-краун-6-эфир проявляет очень низкое сродство к катионам щелочных металлов по сравнению с 18-краун-6-эфиром, но в то же время образует намного более устойчивые комплексы с катионами тяжелых металлов в органических растворителях [3]. Большой интерес представляют соединения, способные образовывать комплексы типа «гость-хозяин» с органическими молекулами, например, «комплексанты» для

биогенных диаминов, катехоламинов, аминокислот и других азотсодержащих биологически активных соединений [2,3]. Недавно синтезирован бициклический лиганд (называемый также «бис-краун-эфир»), состоящий из двух циклополиэфирных фрагментов и протонированного полиамина, способного образовывать комплекс с аминокислотами [6]. В этом случае положительно заряженный полиамин взаимодействует с карбоксильными группами аминокислот, а циклополиэфирные фрагменты взаимодействуют с протонированными амино-группами [6]. Краун-эфиры, имеющие этиленовые связи, способны к реакции обратимой *цис – транс* фотоизомеризации под действием света видимого диапазона. Это явление широко используется для создания фотопереключаемых молекул

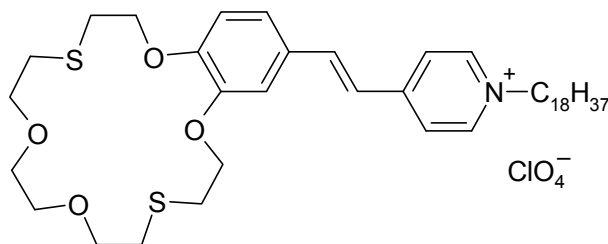
краун-эфиров, перспективных для создания оптических хемосенсорных материалов [7–9].

Целью данной работы являлось создание и исследование монослоев на основе амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфира (КСК29), способного образовывать комплексы с катионами ртути.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

Синтез амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфира (шифр синтеза – КСК29) осуществлен в ЦФ РАН Громовым С.П. и сотрудниками его лаборатории и описан ранее [10]. Общая формула $C_{45}H_{68}ClNO_8S_2$. Строение молекулы КСК29 указано ниже.



2.2 Методы исследования

В качестве основных методов исследования использовали измерения изотерм поверхностного давления (π) и поверхностного потенциала (ΔV) от величины площади (A), приходящейся на молекулу КСК29 в монослое. По полученным изотермам $\pi - A$ на молекулу в монослое сделали вывод о фазовом состоянии и плотности упаковки молекул КСК29 на границе раздела фаз. Величину поверхностного давления определяли по формуле [2]:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma,$$

где γ_0 и γ — поверхностные натяжения чистой поверхности водной субфазы и поверхности с нанесенным ПАВ, которые выражаются в мН/м. Для измерения поверхностного давления методом Вильгельми [2] приме-

няли модернизированную ленгмюровскую установку фирмы «NIMA-NFT» (Англия, ФРГ), метод основан на измерении «выталкивания» (изменении положения) полупогруженной в водную субфазу тонкой пластинки бумаги (15x15 мм) до и после нанесения раствора КСК29 в хлороформе. Для повышения точности измерений (0,01 мН/м) π -А изотерм КСК29 все параметры поддерживали постоянными в эксперименте, изменяя только концентрацию солей в водной субфазе.

Значения ΔV монослоя КСК29 на границе раздела вода/воздух рассчитывали из уравнения Гельмгольца [2]:

$$\Delta V = n \mu (1/\epsilon_0),$$

где n — число молекул в монослое, μ — среднее значение эффективного дипольного момента на молекулу в плоскости, нормальной к поверхности раздела фаз, ϵ_0 — проницаемость

вакуума. Изотермы $\Delta V - A$ на молекулу в монослое получали методом вибрирующего электрода, в основе которого лежит измерение потенциала между дисковым металлическим электродом, вибрирующим с ультразвуковой частотой в нескольких мм над поверхностью водной субфазы, и Pt-электродом, погруженным в водную субфазу.

Спектральные характеристики полученных монослоев изучали с использованием спектрофотометрической системы на базе спектрофотометра Hitachi 330 [2]. Монослои КСК29 формировали или на бидистиллированную воду, или на водных растворах перхлората ртути(II) с концентрациями от 10^{-8} до 10^{-3} М, и переносили на кварцевые или стеклянные подложки для измерения спектров поглощения монослоев КСК29 в области 350–600 нм (увеличение интенсивности при длинах волн менее

350 нм связано с поглощением стекла). Ошибка измерения длины волны максимума поглощения составляет 1 нм, а ошибка измерения интенсивности поглощения — 0,00001 отн.ед.

3. Результаты и обсуждение

На начальном этапе исследования нами были изучены монослои нового КСК29, полученные путем нанесения раствора индивидуального КСК29 (1,074 мМ в хлороформе) на бидистиллированную воду и растворы солей различных металлов. Наличие небольшого, но воспроизводимого давления (порядка 0,5 мН/м), при нанесении раствора индивидуального КСК29 на бидистиллированную воду в количестве 5 мкл (рис. 1а, кривая 1), явилось первым неожиданным эффектом, с которым мы столкнулись при исследовании этого нового фоточувствительного ионофора.

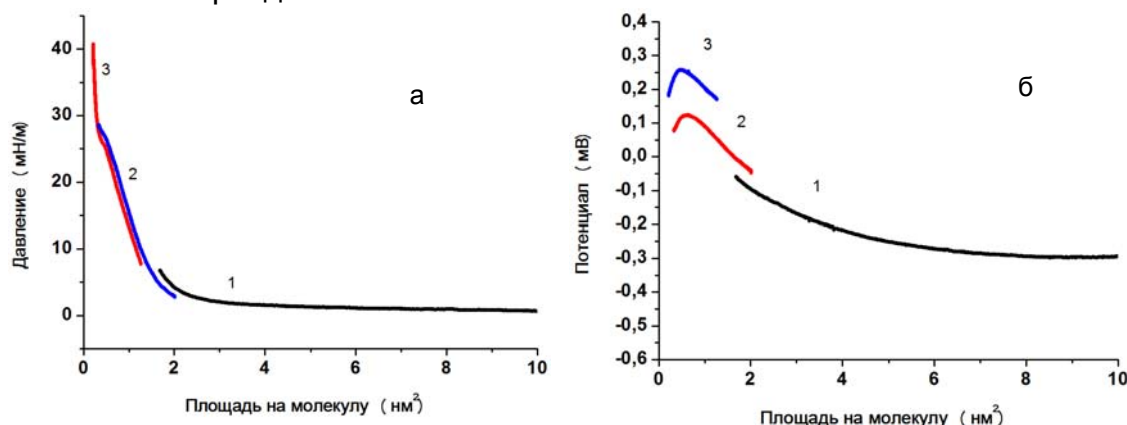


Рис. 1. Изотермы а) поверхностного давления (π) и б) зависимости поверхностного потенциала (ΔV) от площади (A), приходящейся на молекулу КСК29 в монослое на поверхности бидистиллированной воды при разных нанесениях: 5 мкл (1), 25 мкл (2), 40 мкл (3) при 20°C

В дальнейших исследованиях при нанесении растворов КСК29 в количестве 25 и 40 мкл (рис. 1а, кривые 2,3) было обнаружено, что соединение КСК29 образует нестабильные жидко-растянутые монослои на воде. Однако давление коллапса жидко-растянутого состояния (I) монослоя индивидуального КСК29 было достаточно высоким и находилось в интервале 27–28 мН/м при

$A=0,40-0,5$ нм²/молекулу (рис. 1а, кривая 3). Это свидетельствует о практически горизонтальном расположении сложной молекулы КСК29 относительно поверхности раздела фаз в начальный момент эксперимента (через 5 минут после нанесения раствора на бидистиллированную воду). Для указанных нанесений монослоев КСК29 на водной субфазе наблюдается постепенное возрастание значений поверхностного потен-

циала от -300 до -100 мВ в широкой области от $A = 10 \text{ нм}^2$ до $A = 2 \text{ нм}^2$ (рис. 1б, кривая 1), от -50 до +100 мВ в широкой области от $A = 2,0 \text{ нм}^2$ до $A = 0,5 \text{ нм}^2$ (рис. 1б, кривая 2), от +150 до +250 мВ в широкой области от $A = 1,2 \text{ нм}^2$ до $A = 0,4 \text{ нм}^2$ (рис. 1б, кривая 3). Дальнейшее падение значений потенциала при более малых площадях связано с техническими условиями измерения малых площадей монослоя вблизи вибрирующего электрода (при больших нанесениях от 65 до 100 мкл в этой области значения потенциала не изменяются). Небольшое увеличение значений поверхностного давления в этой области (т.е. при малых площадях) связано с переходом в жидко-растянутое состояние (II) монослоя индивидуального КСК29.

Удивительно то, что даже при нанесении 65 мкл раствора КСК29 начальное давление монослоя составляет порядка 12 мН/м при $A=0,78 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$. Давление коллапса в жидко-растянутом состоянии (II) монослоя индивидуального КСК29 было достаточно высоким и находилось в интервале 50-51 мН/м при $A=0,30-0,35 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$ (рис. 2а, кривая 1). Как фундаментальный, так и практический интерес представляло изучение взаимодействия КСК29 в монослое с солями тяжелых металлов из водной субфазы. Изотермы для монослоев КСК29 на растворах солей тяжелых металлов (в частности – перхлората ртути) имеют качественное подобие с таковыми на воде при ряде количественных отличий (рис. 1). Так, начальная точка сжатия монослоя практически одинакова при всех концентрациях ртути (от 10^{-8} до 10^{-4} М) при одинаковом объеме (65 мкл) наносимого КСК29 и составляет 7,6–12,0 мН/м при $A=0,78-0,80 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$ (рис. 2а, кривые 2-4), что в среднем соответствует таковому на воде (рис. 2а, кривая 1). При равномерном сжатии монослоев КСК29 до давления порядка 30 мН/м площади на молекулу составляют

$0,45 \text{ нм}^2$ на воде, $0,54 \text{ нм}^2$ при концентрации перхлората ртути 10^{-6} М, $0,50 \text{ нм}^2$ — при 10^{-5} М, $0,43 \text{ нм}^2$ — при 10^{-4} М (рис. 2а, кривые 2-4). Давление коллапса для монослоев КСК29 на растворах ртути составляет от 53 мН/м до 62 мН/м для концентраций 10^{-6} М– 10^{-4} М соответственно (рис. 2а).

Значительные различия параметров изотерм поверхностного давления от площади, приходящейся на молекулу КСК29, в случае $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ и воды объясняются образованием специфических комплексов между макроциклическим фрагментом КСК29 и катионом Hg^{2+} . Существенное увеличение площади монослоя в случае концентраций $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 10^{-6} – 10^{-5} М можно объяснить межмолекулярным отталкиванием комплексов (КСК29– Hg^{2+}), которые имеют нескомпенсированный положительный заряд. С другой стороны уменьшение площади монослоя в случае концентрации $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ порядка 10^{-4} М скорее всего связано с уходом части комплексов с поверхности раздела фаз в водную субфазу в виде супрамолекулярных агрегатов.

Для монослоев КСК29 на растворах разной концентрации $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ от 10^{-8} до 10^{-3} М в водной субфазе наблюдается качественные изменения характера изотерм поверхностного потенциала (рис. 2б, 3б). При концентрации $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ от 10^{-8} до 10^{-5} М в водной субфазе наблюдается постепенное возрастание значений поверхностного потенциала (на 500–600 мВ) в широкой области значений площадей на молекулу КСК29 (от $A = 1,9 \text{ нм}^2$ до $A = 0,3 \text{ нм}^2$) (рис. 2б, кривые 2–4), что характерно также для монослоев КСК29 на бидистиллированной воде (рис. 2б, кривая 1). При концентрации $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ от 10^{-4} до 10^{-3} М в водной субфазе наблюдается резкий скачок значений поверхностного потенциала (на 300 мВ) в очень узкой области значений площадей на молекулу КСК29 (от $A = 1,2 \text{ нм}^2$ до $A = 1,1 \text{ нм}^2$) (рис. 3б).

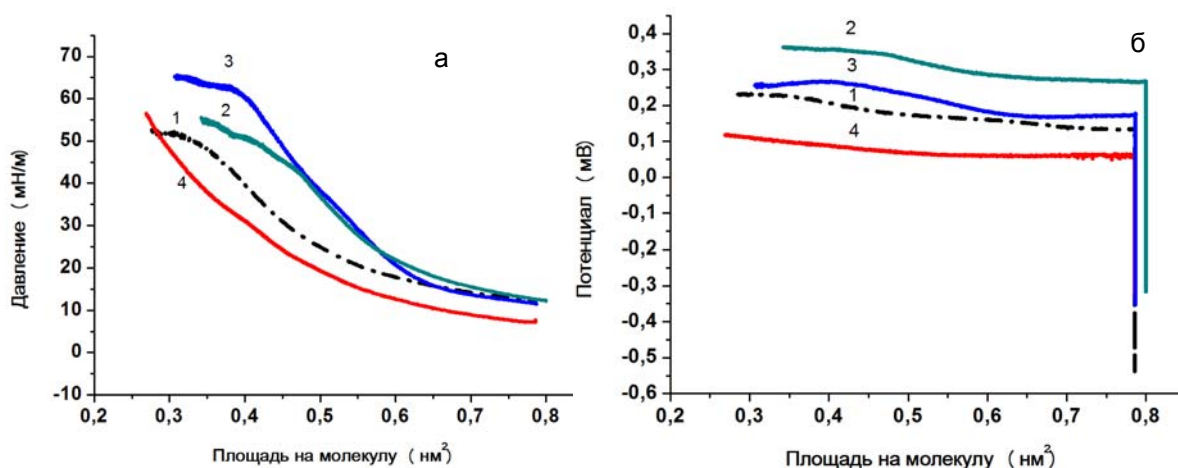


Рис. 2. Изотермы а) поверхностного давления (π) и б) зависимости поверхностного потенциала (ΔV) от площади (A), приходящейся на молекулу КСК29 в монослое на поверхности дистиллированной воды (1) и водных растворов $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ при 20°C и различных концентрациях: 10^{-6} М (2), 10^{-5} М (3) и 10^{-4} М (4)

Это является дополнительным важным свидетельством образования комплексов КСК29 с катионами ртути. Разные абсолютные величины изменений поверхностного потенциала для всех исследованных случаев (рис. 3) можно привести к общему относительному интервалу значений ΔV (порядка 300–600 мВ) независимо от того, постепенно или скачкообразно эти параметры возрастают. Две изотермы зависимости поверхностного давления и поверхностного потенциала от площади, приходящейся на молекулу КСК29 в монослое на поверхности водных растворов $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ с одинаковой концентрацией 10^{-3} М (рис. 3а и 3б, кривые 1 и 2), приведе-

ны в данном случае как показатель резкого скачка ΔV и наглядное доказательство стабильности монослоя КСК29 в присутствии высоких концентраций ртути, а также и воспроизводимости измерений.

Для подтверждения вышеприведенных данных проведено сравнительное исследование спектров поглощения монослоев соединения КСК29, перенесенных с бидистиллированной воды и водных растворов $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ при постоянном поверхностном давлении (порядка 10 мН/м) (рис.4). Как видно из рисунка 4, во всех случаях наблюдаются широкие максимумы поглощения в области 350–450 нм.

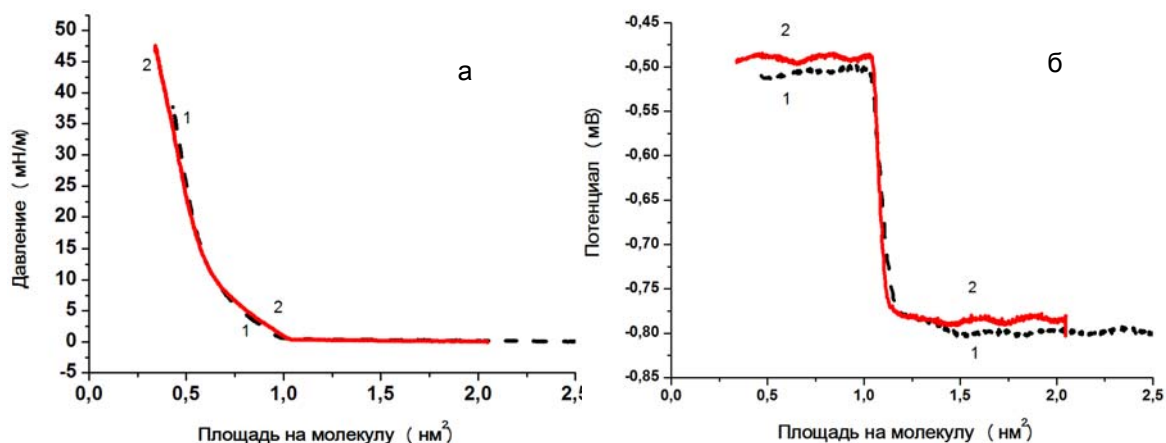


Рис. 3. Изотермы а) поверхностного давления (π) и б) зависимости поверхностного потенциала (ΔV) от площади (A), приходящейся на молекулу КСК29 в монослое на поверхности водных растворов $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ в концентрации 10^{-3} М при разных нанесениях: 20 мкл (1), 25 мкл (2), 20°C

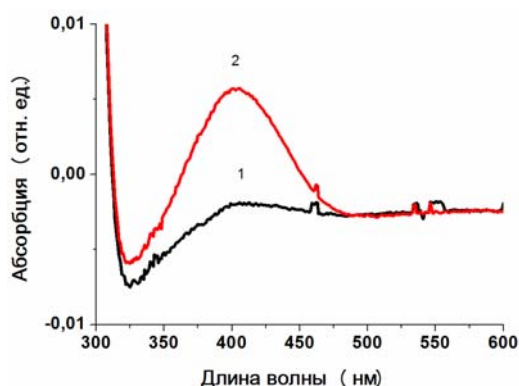


Рис. 4. Спектры КСК29 в монослое на поверхности воды (1) и на поверхности 10^{-5} М водного раствора $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (2) при поверхностном давлении 10 мН/м , 20°C

Конкретно для монослоя соединения КСК29, перенесенного с бидистиллированной воды этот максимум является «слабо выраженным» (скорее «эффективным») и составляет $0,00214$ отн.ед. при 429 нм и водных растворов $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (рис. 4, кривая 1). При этой же длине волны интенсивность поглощения для монослоя со-

единения КСК29, перенесенного с 10^{-5} М водного раствора $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ составляет $0,00335$ отн.ед., т.е. на 57% выше, чем для монослоя, перенесенного с воды. Максимум поглощения для монослоя соединения КСК29, перенесенного с $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ составляет $0,00575$ отн.ед. при 406 нм , что на 209% выше, чем для монослоя, перенесенного с воды (рис. 4). Таким образом, сдвиг максимума поглощения монослоя КСК29 в присутствии солей ртути составляет 23 нм в коротковолновую область. Это является дополнительным и прямым свидетельством образования комплекса между КСК29 и катионами ртути.

Благодарности. Работа выполнялась по проектам Минобрнауки РФ и РФФИ. Авторы благодарят чл.-корр. РАН, проф. С.П.Громова, к.х.н. А.И. Ведерникова и С. Сазонова (ЦФ РАН) за предоставление образцов КСК29; проф. Д. Мебиуса (МПИ, Геттинген, ФРГ) за помощь в обработке и обсуждении отдельных результатов.

Список использованной литературы

1. Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives* / Lehn J.-M. — Weinheim, VCH, 1995. — 281 p.
2. Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные системы на границе раздела фаз как модели биомембран и наноматериалов / С.Ю. Зайцев. — Донецк, Норд-Компьютер, 2006. — 189 с.
3. Громов С.П. Супрамолекулярная органическая фотохимия краунсодержащих стироловых красителей / С.П. Громов, М. В. Алфимов // Изв. РАН. Сер. хим. — 1997. — Т. 46, № 4. — С. 641–665.
4. Sergeeva T.I. Organisation in monolayers at the air–water interface of butadienyl dyes containing benzodithiacrown-ether or dimethoxybenzene / Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Möbius D., Zaitsev S.Yu. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. — 2005. — V. 264. — P. 207–214.
5. Sergeeva T.I., Zaitsev S.Yu., Tsarkova M.S., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Druzhinina T.S., Möbius D. Monolayers of a novel ionoselective butadienyl dye // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2003. — V. 265. — P. 77–82.
6. Zaitsev S.Yu. Ultrathin chemosensing films with a photosensitive bis(crown ether) derivative / Zaitsev S.Yu., Zarudnaya E.N., Möbius D., Bondarenko V.V., Zaitsev I.S., Ushakov E.P., Lobova N. A., Vedernikov A. I., Gromov S. P., Alfimov M. V. // *Mendeleev Communications*. — 2008. — V. 18, №6. — P.270–272.
7. Ушаков Е.Н. Принципы дизайна оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров / Е.Н. Ушаков, М.В. Алфимов, С.П. Громов // *Успехи химии*. — 2008. — Т. 77, № 1. — С. 39–59.
8. Зайцев С. Ю. Мембранные наноструктуры на основе биологически активных соединений для бионанотехнологии / С. Ю. Зайцев // *Российские нанотехнологии*. — 2009. — Т. 4, № 7–8. — С. 6–18.
9. Зайцев С. Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: Концепции и перспективы для бионанотехнологий / С. Ю. Зайцев. — М.: ЛЕНАНД, 2010. — 208 с.
10. Алфимов М.В. «Краунсодержащие стироловые красители. Сообщение 23. Синтез и комплексообразование *цис*-изомеров фотохромных дитиа-15(18)-краун-5(6)-эфиров» / М.В. Алфимов, А.И. Ведерников, С.П. Громов, Ю.В. Федоров, О.А. Федорова // *Известия АН, Сер. хим.* — 1997. — № 12. — С. 2213–2220.

Надійшла до редколегії 06.03.2012

© Зайцев И.С., Соловьева Д.О., Зайцев С.Ю., 2012