

УДК 544.77

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

ПОЛИМЕРНЫЕ МОНОСЛОИ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ АМФИФИЛЬНЫМ ПРОИЗВОДНЫМ БЕНЗОДИТИА-КРАУН-ЭФИРА НА ВОДЕ И СОЛЯХ РТУТИ

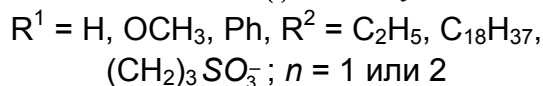
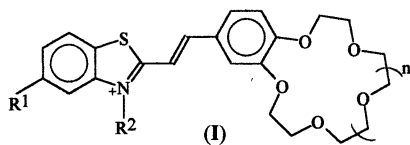
Получены и исследованы смешанные монослои амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфиров (КСК29) с поливинилстеаратом (ПВС). Показано, что для смешанных монослоев КСК29 – ПВС 1:2 на воде наблюдаются два состояния: жидко-растянутое (I) и жидко-конденсированное (II), которые иллюстрируют вклад каждого из компонентов в смешанный монослой: состояние (I) связано с присутствием КСК29, а состояние (II) определяется присутствием ПВС. Значительные изменения в изотермах смешанных монослоев и спектрах их поглощения на солях ртути по сравнению с водой свидетельствуют о способности КСК29 к образованию комплексов с катионами ртути. Такие полимер-КСК29 монослои перспективны как новые наноматериалы для хемосенсорных систем.

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

Одержано та вивчено змішанні мономолекулярні шари амфифільного та фото чутливого похідного дитіакраун-ефірів (КСК29) з полівінілстеаратом (ПВС). Відмічено, що для змішаних моношарів КСК29-ПВС у співвідношенні 1:2 на воді характерні рідино-розтягнутий (I) і рідино-конденсований (II) стан, кожний із яких показує внесок компонентів в утворення змішаного стану. Стан (I) відноситься до дії КСК29, а стан (II) до дії ПВС. Значні зміни в ізо-термах змішаних моношарів і спектрах їх поглинання на солях ртуті порівняно з водою свідчать про властивості КСК29 до утворення комплексів з катіонами ртуті. Такі полімер-КСК29 моношари перспективні як нові наноматеріали для хемосенсорних систем.

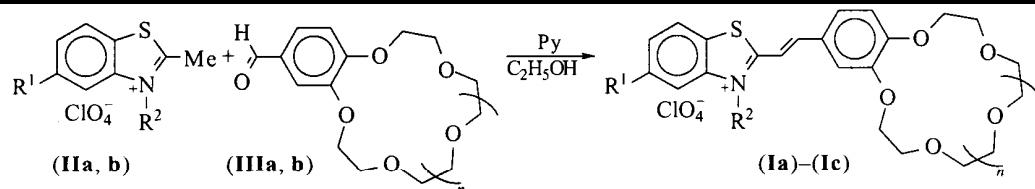
Ключові слова: моношари, мембрани, краун-ефір, іоноселективність, фоточутливість, ртуть.

Введение. Одной из активно развивающихся областей супрамолекулярной химии является создание и исследование мономолекулярных слоев (монослоев) многофункциональных поверхностно-активных соединений (ПАВ) [1–3]. К ним относятся производные амфифильных фоточувствительных краун-эфиров на границе раздела фаз, которые имеют фундаментальное и практическое значение [1–3]. В последнее время активно изучаются свойства нового класса фотохромных соединений — краунсодержащих стироловых красителей (КСК) типа (I):



Наличие краун-эфирного фрагмента в КСК способствует их селективному связыванию с катионами металлов. Как показали исследования в солевых растворах, взаимодействие краун-эфира с катионом металла оказывает влияние на широкий спектр физико-химических свойств его молекулы. Фотохромные свойства КСК обусловлены возможностью превращений их молекул в ходе двух фотоиндуцированных обратимых реакций: E-Z-изомеризация двойной связи и [2+2]-фотоциклоприсоединение с образованием замещенных циклобутанов.

Главный интерес представляют соединения **Ia-Ic**, синтезированные в Центре фотохимии (ЦФ РАН) сотрудниками под руководством С. П. Громова и М. В. Алфимова, по следующей схеме:



(IIa): R¹ = CH₃O, R² = C₁₈H₃₇;

(IIb): R¹ = NHCO(CH₂)₁₆CH₃, R² = C₂H₅.

(IIIa): n = 1;

(IIIb): n = 2.

(Ia): R¹ = CH₃O, R² = C₁₈H₃₇, n = 1;

(Ib): R¹ = CH₃O, R² = C₁₈H₃₇, n = 2;

(Ic): R¹ = NHCO(CH₂)₁₆CH₃, R² = C₂H₅, n = 1.

При изучении КСК **Ia-Ic** установлено, что они способны образовывать стабильные монослои на границе раздела фаз воздух/вода и воздух/растворы солей щелочных металлов. Площадь, приходящаяся на одну молекулу КСК, минимальна на поверхности воды и возрастает с увеличением концентрации солей в водной субфазе.

Увеличение площади, приходящейся на одну молекулу КСК, для растворов всех исследованных солей указывает на образование красителями комплексов с катионами металлов. Введение катиона в полость краун-эфирного фрагмента приводит к увеличению взаимного отталкивания положительно заряженных молекул в монослое. Применением методов измерения изотерм давления, АСМ и электронной спектроскопии обнаружено, что структура исходного КСК и катиона металла оказывают существенное влияние на организацию молекул в монослоях. Обратимые изменения в спектрах поглощения монослоев КСК на поверхности солевых субфаз при фотооблучении зависят от природы катиона металла, характера упаковки молекул в монослое и являются следствием протекания обратимой *E-Z*-изомеризации. Таким образом, для КСК **Ia-Ic**, имеющих различные размеры циклов, длину и положение алкильного заместителя в молекуле, найдены оптимальные условия образования прочных монослоев на основе указанных КСК и их комплексов с катионами щелочных металлов [4-7].

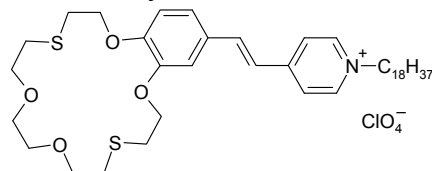
Целью данной работы являлось создание и исследование сме-

шанных монослоев на основе амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфира (КСК29) и поливинилстеарата (ПВС), как прототипа хемосенсорных материалов для детекции катионов ртути.

1. Экспериментальная часть

1.1. 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 [8]. Общая формула C₄₅H₆₈ClNO₈S₂. 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 π - A на молекулу в монослое сделали вывод о фазовом состоянии и плотности упаковки молекул КСК29 на границе раздела фаз. Для измерения поверхностного давления методом Вильгельми [2] применяли 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 -A изотерм КСК29 все параметры поддерживали постоянными в эксперименте, изменяя только концентрацию солей в водной субфазе. Изотермы ΔV -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 помощью спектрофотометра Hitachi 330 [2]. Ошибка измерения длины волны максимума поглощения составляет 1 нм, а ошибка измерения интенсивности поглощения — 0,00001 отн.ед.

3. Результаты и обсуждение

В предыдущей работе нами были изучены монослои нового амфифильного фоточувствительного производного дитиакраун-эфиров под шифром — КСК29, полученные путем нанесения раствора индивидуального КСК29 на бидистиллированную воду и растворы солей ртути. Как было показано, все параметры указанных монослоев индивидуального КСК29, особенно на воде, имеют большой интервал вариаций, что требовало найти второй ПАВ как стабильный компонент такой пленки. На основании наших предыдущих исследований в качестве такого компонента разумно было бы использовать какой-либо поверхностно-активный полимер, например, наиболее хорошо исследованный поливинилстеарат (ПВС).

Для подтверждения данных о большей стабильности монослоев (как на воде, так и солях различных

металлов) нами были изучены монослои ПВС, как амфифильного полимера наиболее простого строения, обладающего хорошими поверхностно-активными свойствами. Обнаружено, что индивидуальный ПВС образует стабильные жидкоконденсированные монослои на воде с давлением коллапса 66 мН/м при $A=0,23$ нм²/молекулу (рис. 1а).

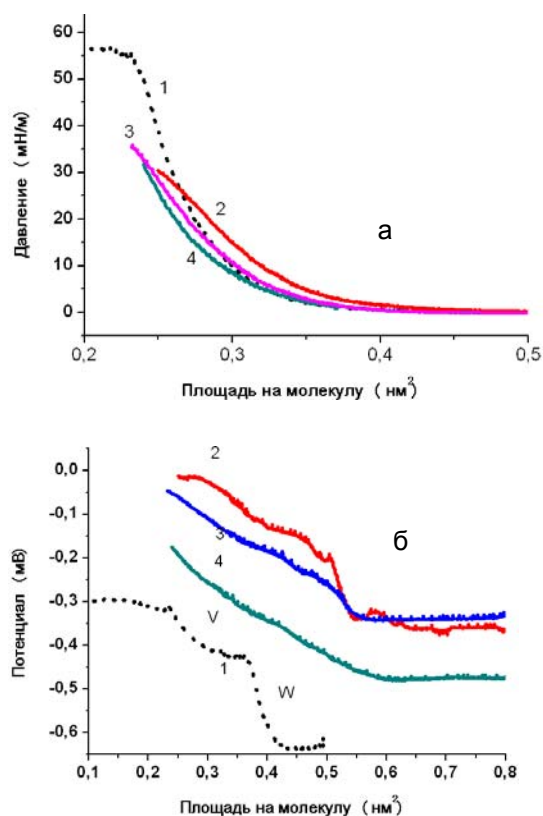


Рис. 1. Изотермы а) поверхностного давления (π) и б) зависимости поверхностного потенциала (ΔV) от площади (A), принадлежащей на молекулу ПВС в монослое на поверхности дистиллированной воды (1) и водных растворов $Hg(ClO_4)_2$ при различных концентрациях: 10^{-6} М (4), 10^{-5} М (кривая 3) и 10^{-4} М (2) при 20°C

В отличие от КСК29 монослои ПВС практически одинаковы (в пределах ошибки измерения) при различных нанесениях (от 10–100 мкл при концентрации 1,71мМ). Заметное увеличение давления ($\pi > 1$ мН/м) начинается с площадей 0,38 нм²/молекулу, а при 10 мН/м и 30 мН/м площадь монослоя ПВС составляет 0,30 нм²/молекулу и 0,26 нм²/молекулу соответственно (рис. 1а). В присутствии перхлората ртути

начальные параметры образования монослоя ПВС не изменяются однако при 10 мН/м площадь на молекулу варьируется от 0,32 до 0,29 нм² в диапазоне концентраций ртути 10⁻⁶–10⁻⁴ М, а при 30 мН/м площадь на молекулу варьируется от 0,24 до 0,25 нм² в диапазоне концентраций ртути 10⁻⁶–10⁻⁴ М (рис. 1а). Таким образом, количественные изменения изотерм давления от площади при различных концентрациях ртути находятся в пределах ошибки измерения и соответствуют таковым на бидистиллированной воде, т.е. специфического взаимодействия полимера с ионами ртути не происходит.

Для монослоев ПВС на бидистиллированной воде, наблюдается достаточно резкий скачок (W) в области площадей $A = 0,42-0,36$ нм² и более плавный скачок (V) в области площадей $A = 0,32-0,24$ нм² (рис. 1б). Необычно, что наблюдаются качественные изменения характера изотерм поверхностного потенциала для монослоев ПВС на растворах Hg(ClO₄)₂ разной концентрации от 10⁻⁶ до 10⁻⁵ М в водной субфазе с постепенным возрастанием в широкой области значений (от $A = 0,6$ нм² до $A = 0,25$ нм²) (рис. 1б). Однако для монослоев ПВС на растворах Hg(ClO₄)₂ концентрации 10⁻⁴ М, наблюдается достаточно резкий скачок (W) в области площадей $A = 0,55-0,48$ нм² и более плавный скачок (V) в области площадей $A = 0,48-0,30$ нм², что аналогично таковым на бидистиллированной воде (рис. 1б). Таким образом, изотермы на воде и относительно высоких концентрациях ртути качественно подобны с небольшими количественными отличиями, что свидетельствует о незначительном (неспецифическом) влиянии ртути на полимерные монослои. Разные абсолютные величины изменений поверхностного потенциала для всех исследованных случаев (рис. 1б) можно привести к общему относительно

интервалу значений ΔV (порядка 350 мВ), независимо от того, постепенно или скачкообразно эти параметры возрастают.

Было изучено несколько соотношений КСК29-ПВС и выбрано соотношение 1:2 (М/М) как наиболее разумное для геометрии смешанного монослоя. Для смешанных монослоев КСК29 – ПВС 1:2 на воде наблюдаются оба состояния: жидкорастянутое (I) – при давлениях от 1 до 15 мН/м в области от 1,2 нм²/молекулу до 0,62 нм²/молекулу и жидко-конденсированное (II) при давлениях от 20 до 64 мН/м в области от 0,48 нм²/молекулу до 0,20 нм²/молекулу (рис. 2а).

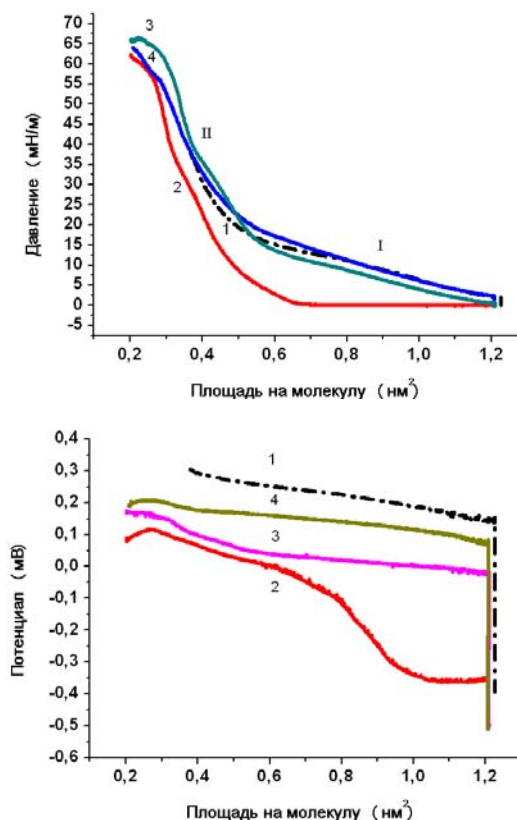


Рис. 2. Изотермы а) поверхностного давления (π) и б) зависимости поверхностного потенциала (ΔV) от площади (A), приходящейся на молекулу ПВС в монослое на поверхности дистиллированной воды (1) и водных растворов Hg(ClO₄)₂ при различных концентрациях: 10⁻⁸ М (4), 10⁻⁶ М (3) и 10⁻⁴ М (2) при 20°С

Наличие двух состояний хорошо иллюстрирует вклад каждого из

компонентов в смешанный монослой: состояние (I) связано с присутствием КСК29, а состояние (II) определяется присутствием ПВС. Поэтому неудивительно, что наиболее значительные изменения, связанные с присутствием ртути в водной субфазе, наблюдаются в состоянии (I). А именно, в диапазоне давлений от 1 до 15 мН/м площади на молекулу уменьшаются вначале незначительно до 0,58 нм²/молекулу при 15 мН/м (при концентрациях ртути 10⁻⁸–10⁻⁶ М) или очень резко до 0,44 нм²/молекулу при 15 мН/м (при концентрации ртути 10⁻⁴ М) (рис. 2а). Площадь на молекулу в состоянии (II) изменяется от 0,50 до 0,40 нм² при 20 мН/м и от 0,32 до 0,23 нм² при 60 мН/м (при изменении концентрации ртути от 10⁻⁸ до 10⁻⁴ соответственно). Указанные изменения площади особенно заметны, поскольку для большей наглядности влияния КСК29 в смешанном монослое во всех кривых на рисунках 2а и 2б площадь приведена в расчете на молекулу ПВС. Давление коллапса немного уменьшается и составляет от 56 до 62 мН/м (при площадях от 0,26 до 0,22 нм²/молекулу) для смешанного монослоя КСК29 – ПВС 1:2 на 10⁻⁴ М Hg(ClO₄)₂ (рис. 2а).

Параметры изотерм поверхностного потенциала от площади для монослоев на солях ртути при низких концентрациях (10⁻⁸–10⁻⁵ М) не проявляют характерных особенностей, отличающих состояния (I) и (II) (во всех случаях здесь наблюдается постепенное увеличение значений потенциала, рис. 2б, кривые 3 и 4). Однако при концентрации ртути 10⁻⁴ М (рис. 2б, кривая 2) наблюдается два состояния смешанного монослоя (жидко-растянутое и жидко-конденсированное): при площадях от 1,05 нм²/молекулу до 0,7 нм²/молекулу резкое увеличение значений потенциала от -350 мВ до -50 мВ (состояние I) и дальнейшее постепенное увеличение значений по-

тенциала от -50 мВ до +100 мВ (состояние II). Указанные изменения параметров изотерм при относительно высоких концентрациях ртути является дополнительным свидетельством образования комплексов между макроциклическим фрагментом КСК29 и катионом Hg²⁺.

Для подтверждения вышеприведенных данных проведено сравнительное исследование спектров поглощения смешанных монослоев КСК29-ПВС, непосредственно на бидистиллированной воде и водных растворах Hg(ClO₄)₂ (рис. 3а и 3б).

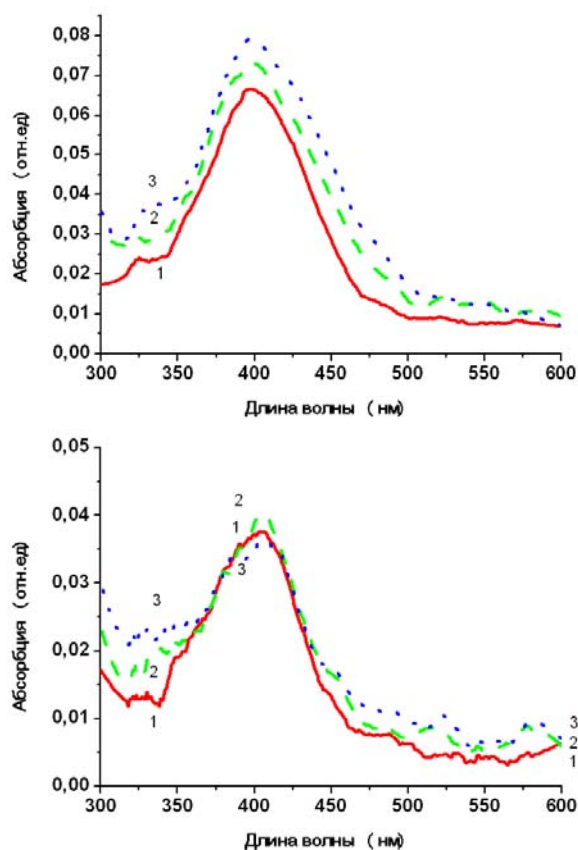


Рис. 3. Спектры КСК29-ПВС в монослое на поверхности а) воды и б) 10⁻⁴ М водного раствора Hg(ClO₄)₂ при разных поверхностных давлениях: 10 мН/м (1), 20 мН/м (2), 30 мН/м (3), 20°С

Во всех случаях наблюдаются широкие максимумы поглощения с различной интенсивностью в области 350–450 нм. Конкретно для смешанного монослоя КСК29-ПВС на бидистиллированной воде этот максимум при 400±1 нм является достаточно интенсивным (0,065 и 0,080 отн.ед.

при 10 и 30 мН/м соответственно) (рис.3а, кривые 1 и 3). Существенное увеличение интенсивности в максимуме поглощения при увеличении поверхностного давления связано с увеличением эффективной концентрации хромофора на единицу площади монослоя (при уменьшении площади на молекулу).

Интенсивность в максимуме поглощения (при 410 ± 1 нм) для смешанного монослоя КСК29-ПВС на растворе 10^{-4} М $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ составляет от 0,037 до 0,040 отн.ед. при поверхностном давлении от 10 до 30 мН/м (рис.3б, кривые 1–3), интенсивность поглощения уменьшается более чем в 2 раза. Интересной особенностью для смешанного монослоя КСК29-ПВС на растворе 10^{-4} М $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ является слабая зависимость интенсивности от поверхностного давления и значительное уменьшение интенсивности в максимуме поглощения при коллапсе монослоя. Таким обра-

зом, сдвиг максимума поглощения смешанного монослоя КСК29-ПВС в присутствии солей ртути составляет порядка 10 нм в длинноволновую область. Это является дополнительным и прямым свидетельством образования комплекса между КСК29 и катионами ртути.

Таким образом, получены смешанные монослои КСК29-ПВС чувствительные к присутствию катионов ртути в водной субфазе в широком диапазоне концентраций, что может служить прототипом хемосенсорного наноматериала.

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. Зайцев С. Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: Концепции и перспективы для бионанотехнологий / С. Ю. Зайцев. — М.: ЛЕНАНД, 2010. — 208 с.
2. 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.
3. Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные системы на границе раздела фаз как модели биомембран и наноматериалов / С.Ю. Зайцев. — Донецк, Норд -Компьютер, 2006. — 189 с.
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. Monolayers of a novel ionoselective butadienyl dye / 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. // 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. Алфимов М.В. Краунсодержащие стироловые красители. Сообщение 23. Синтез и комплексообразование *cis*-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 І. С., Соловьева Д. О., Царькова М. С., Зайцев С. Ю., 2012