

УДК 612.644.1

ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЕВ НА ОСНОВЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО КРАУН-ЭФИРА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ СЕРЕБРА

И.С. Зайцев¹, М.С. Царькова¹, Д.О. Соловьева², С.Ю. Зайцев^{1*}

¹ ФГБОУ ВО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К.И. Скрябина»; ² ФГБУН Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук (ИБХ РАН); e-mail: szaitsev@mail.ru

Использование достижений коллоидной химии и других областей химических наук позволяет создавать новые наноразмерные системы для хемосенсорики. Получены и исследованы смешанные монослои, состоящие из нового хемосенсорного амфифильного дитиа-18-краун-6, который содержит краситель ряда 4-алкилпиридина с поливинилстеаратом на поверхности раздела фаз вода–воздух. Изучено влияние ионов серебра в разной концентрации на такие смешанные монослои. Предложен перспективный способ детекции ионов серебра в воде с помощью указанных наноразмерных систем на основе хемосенсорного амфифильного дитиа-18-краун-6.

Ключевые слова: дитиа-18-краун-6, поливинилстеарат, ионы серебра, монослои.

В настоящее время в мире активно исследуются производные краун-эфиров [1–3]. Эти соединения имеют важное значение для изучения фундаментальных процессов узнавания и связывания определенных ионов, молекул [4–6]. Указанные системы имеют большое прикладное значение [7–9]. Применение фоточувствительных и поверхностно-активных производных краун-эфиров открывает широкие возможности для создания современных хемосенсоров, с помощью которых можно определять катионы тяжелых металлов в воде [1, 7–9]. Для получения оптического отклика на металл может быть достаточно использование ультратонких пленок, полученных из монослоя толщиной около 2 нм, при условии применения соответствующих методов определения [2]. Ранее было показано [3], что для стабилизации монослоев фоточувствительных производных краун-эфиров необходима добавка поверхностно-активного полимера, наиболее перспективным для использования в этих целях считается поливинилстеарат (ПВСт).

Настоящая работа посвящена изучению смешанных монослоев, состоящих из полимера и нового хемосенсорного амфифильного красителя дитиа-18-краун-6 (КСК29), который содержится на поверхности раздела фаз вода–воздух и детектирует ионы серебра.

Экспериментальная часть

Материалы. Синтез амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфи-

ра (шифр синтеза – КСК29), осуществленный в ЦФ РАН С.П. Громовым и сотрудниками его лаборатории, описан ранее [10]. Общая формула $C_{45}H_{68}ClNO_8S_3$. Строение молекулы КСК29 приведено на рис. 1.

Методы исследования. В настоящей работе для исследования использовали метод измерения изотермической зависимости поверхностного давления и поверхностного потенциала от площади, приходящейся на молекулу КСК29 в монослое. По полученной зависимости величины поверхностного давления (π) от площади (A), приходящейся на молекулу, сделан вывод о фазовом состоянии и плотности упаковки молекул КСК29 на границе раздела фаз. Поверхностное давление измеряли по формуле [2]:

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

где γ_0 и γ – поверхностное натяжение (мН/м) чистой поверхности водной субфазы и поверхности с нанесенным ПАВ соответственно. Поверхностное давление измеряли на модернизированной лентмюровской установке фирмы «NIMA-NFT» (Англия, ФРГ) методом Вильгельми [2], основанном на измерении «выталкивания» (изменении положения) полупогруженной в водную субфазу тонкой пластинки бумаги (15×15 мм) до и после нанесения раствора КСК29 в хлороформе. Чтобы обеспечить высокую точность (0,01 мН/м) измерения π -А-изотерм все параметры в эксперименте поддерживали постоянными, изменяя только концентрацию солей в водной субфазе.

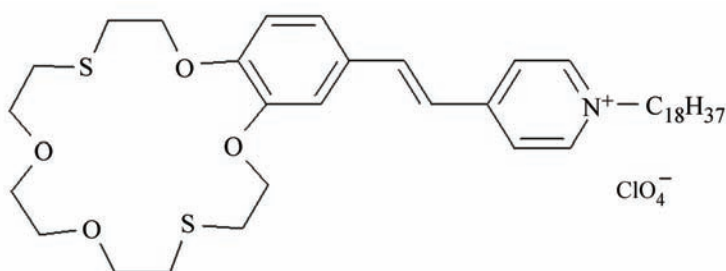


Рис. 1. Структура красителя КСК29 – перхлорат 4-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,7,10,16,4,13-бензо-тетраоксадитиациклооктадецин-18-ил)-1-этиленил]-1-октадецилпиридиния

Значение поверхностного потенциала (ΔV) монослоя КСК29 на границе раздела вода/воздух определяется по уравнению Гельмгольца [2]:

$$\Delta V = n \mu (1/e_0),$$

где n – число молекул в монослое, μ – среднее значение эффективного дипольного момента на молекулу в плоскости, нормальной к поверхности раздела фаз, e_0 – проницаемость вакуума.

Изотермические зависимости поверхностного потенциала (ΔV) от площади (A), приходящейся на молекулу КСК29 в монослое (далее – площадь), получали методом вибрирующего электрода, который заключается в изменении потенциала между дисковым металлическим электродом, вибрирующим с ультразвуковой частотой в нескольких миллиметрах над поверхностью водной субфазы, и Pt-электродом, погруженным в водную субфазу.

Исследование спектральных характеристик полученных монослоев проводили на специально сконструированной спектрофотометрической системе на базе спектрофотометра «Hitachi 330» [2]. Монослои КСК29 формировали или на бидистиллированной воде, или на водных растворах перхлората серебра с концентрацией в интервале от 10^{-9} до 10^{-3} М. Затем переносили на кварцевые или стеклянные подложки для измерения спектров поглощения монослоев КСК29 в области 350–600 нм (увеличение интенсивности при длине волны менее 350 нм связано с поглощением стекла). Ошибка измерения длины волны максимума поглощения составляла 1 нм, а ошибка измерения интенсивности поглощения была равна 0,00001 отн. ед.

Результаты и обсуждение

На начальном этапе исследований нами были получены и изучены монослои нового КСК29, полученные путем нанесения раствора индивидуального КСК29 (1,074 мМ в хлороформе) на

бидистиллированную воду, и растворы солей разных металлов [1]. Для доказательства образования смешанных монослоев краун-эфиров применяется классический метод, основанный на определении величин поверхностного давления и потенциала в разных условиях зависимости изотермы поверхностного давления от площади на молекулу звена поливинилстеарата (ПВСт). В этих целях изучено влияние концентрации ионов серебра в пределах 10^3 – 10^9 М в водной субфазе на параметры смешанных монослоев (КСК29-ПВСт).

При увеличении концентрации ионов серебра до 10^{-5} – 10^{-3} М монослой становится в 1,7–1,8 раз более плотным (рис. 2). При концентрации ионов серебра 10^{-6} М кривая поверхностного давления монослоя занимает промежуточное значение. Мы обнаружили, что при высокой концентрации ионов серебра монослой изначально находится в квазигазообразном состоянии и при величине площади, равной $1,02 \pm 0,05$ нм², происходит его фазовый переход II рода в жидко-растянутое состояние (рис. 2).

Поверхностное давление при этом переходе составляет 0,48–0,86 мН/м. При концентрации ионов серебра до 10^{-6} М и ниже монослой в условиях эксперимента (при определенном количестве нанесенного вещества) находится в жидко-растянутом состоянии. Однако независимо от концентрации ионов серебра в субфазе при величине площади, равной $0,45 \pm 0,05$ нм², происходит переход из жидко-растянутого в жидко-конденсированное состояние. Поверхностное давление при этом переходе находится в интервале 6–18,7 мН. При давлении более 20 мН/м концентрация ионов серебра практически перестает влиять на поверхностное давление (рис. 3). Следует отметить, что зависимость поверхностного давления при фазовом переходе II рода из жидко-растянутого в жидко-конденсированное состояние от концентрации ионов серебра носит S-образный характер (рис. 4). Вероятно, это связано с раз-

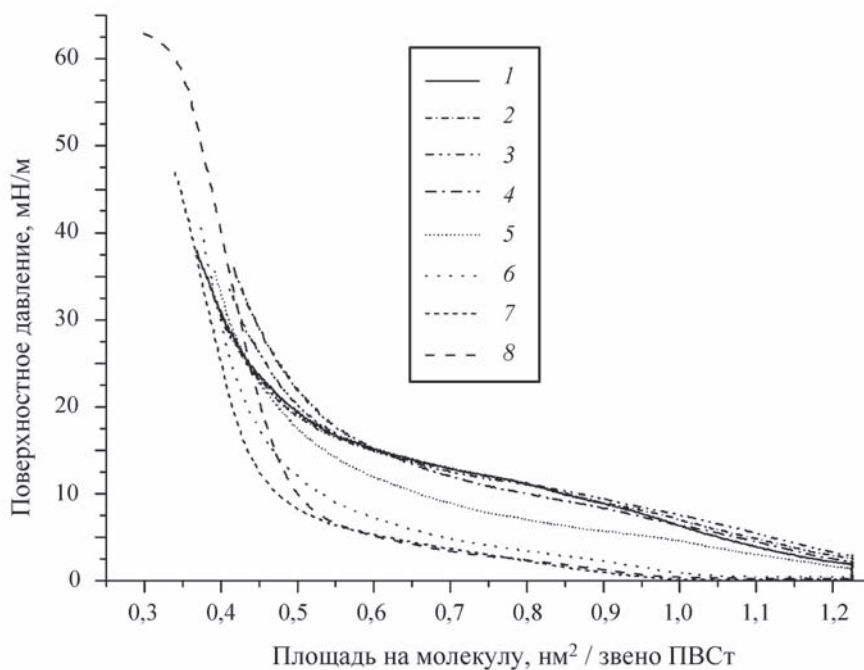


Рис. 2. Изотермы поверхностного давления в смешанных монослоях КСК29-ПВСт (1:2) при разной концентрации ионов Ag^+ в водной субфазе, М: 1 – вода, 2 – 10^{-9} , 3 – 10^{-8} , 4 – 10^{-7} , 5 – 10^{-6} , 6 – 10^{-5} , 7 – 10^{-4} , 8 – 10^{-3}

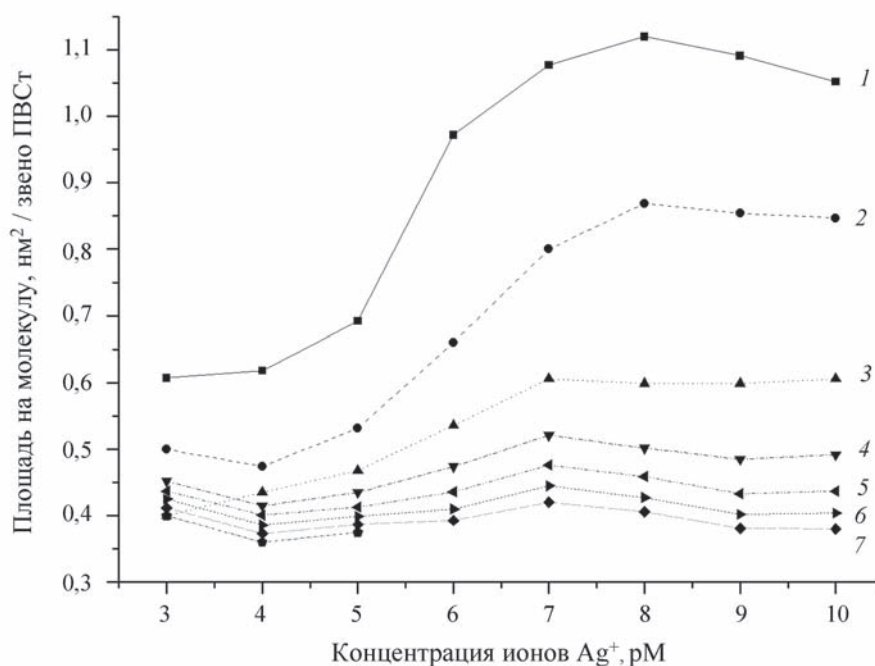


Рис. 3. Зависимость площади на молекулу от концентрации ионов серебра при разных значениях поверхностного давления, π : 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 25, 6 – 30, 7 – 35, 8 – 40 (на оси абсцисс – чистая вода, $\pi = 10$)

ницей между параметрами жидко-растянутого состояния в условиях низкой и высокой концентрации ионов серебра, а также при вкладе про-

межуточного состояния с концентрацией ионов Ag^+ 10^{-6} М. Кривые поверхностного потенциала смешанных монослоев КСК29-ПВСт в субфазе

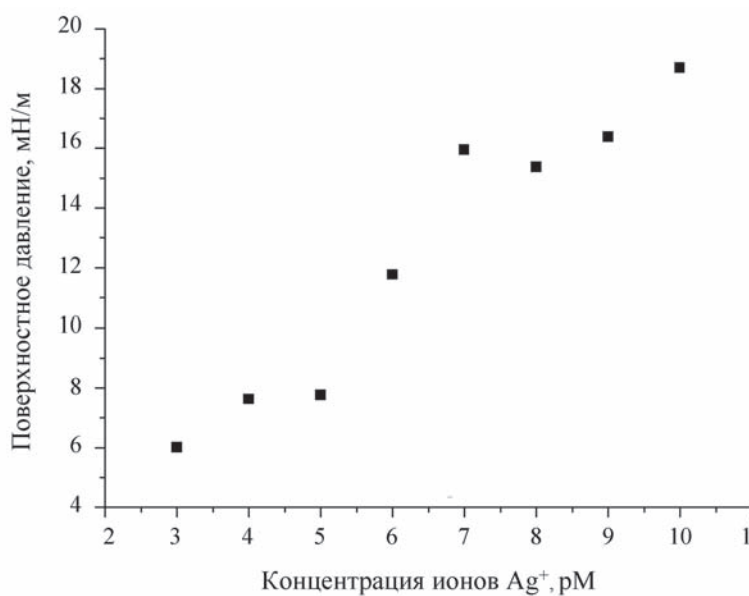


Рис. 4. Зависимость поверхностного давления фазового перехода из жидко-растянутого в жидко-конденсированное состояние от концентрации ионов серебра (на оси абсцисс – чистая вода, $\pi = 10$)

показывают зависимость от концентрации ионов серебра в водной среде и подтверждают различие в состоянии монослоев при высокой и низкой концентрации ионов Ag⁺ (рис. 5). Более того, при концентрации ионов серебра до 10⁻⁶ М скачок потенциала наблюдается после нанесения образца, и при величине площади

0,47±0,05 нм² Происходит плавный рост поверхностного потенциала. При соответствующем переходе монослоя из жидко-растянутого в жидко-конденсированное состояние происходит незначительное увеличение скорости роста потенциала. При высокой концентрации ионов серебра (10⁻⁵–10⁻³ М) скачок поверхностного по-

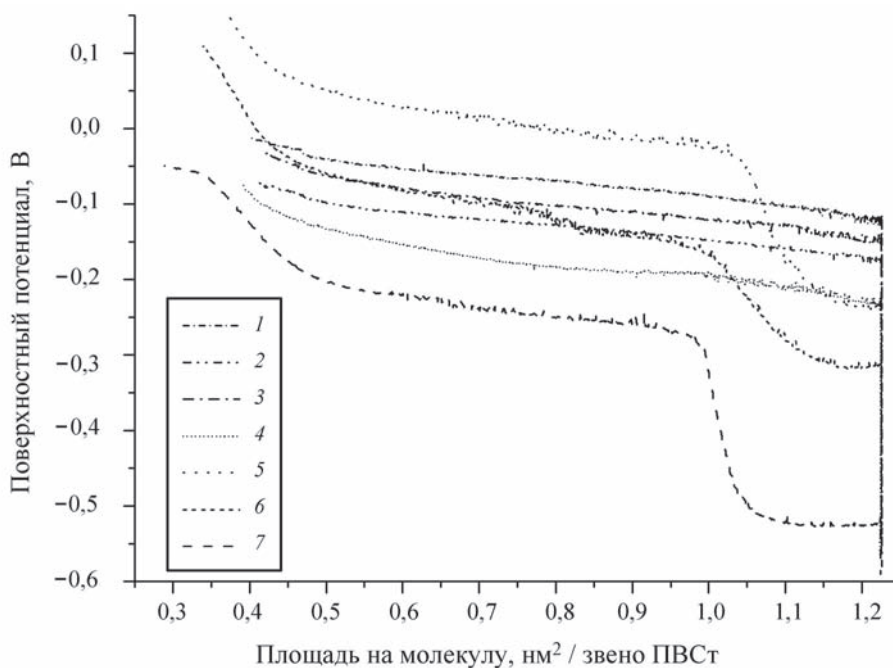


Рис. 5. Изотермы поверхностного потенциала в смешанных монослоях КСК29-ПВСт (1:2) при разных концентрациях ионов Ag⁺ в водной субфазе, М: 1 – 10⁻⁹, 2 – 10⁻⁸, 3 – 10⁻⁷, 4 – 10⁻⁶, 5 – 10⁻⁵, 6 – 10⁻⁴, 7 – 10⁻³

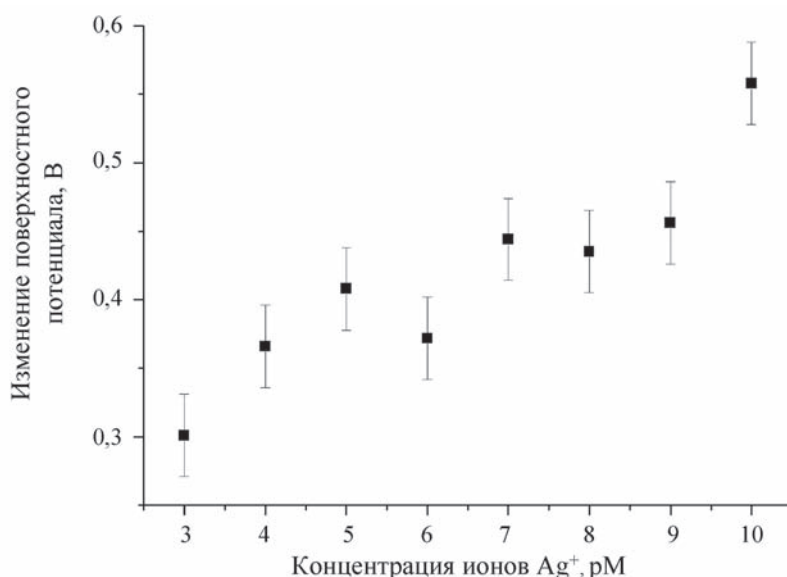


Рис. 6. Зависимость скачков поверхностного потенциала с момента нанесения образца до перехода монослоя в жидко-растянутое состояние от концентрации ионов Ag⁺ в субфазе (на оси абсцисс – чистая вода, $\pi = 10$)

тенциала, наблюдаемый сразу после нанесения образца, относительно невелик. Однако при этом наблюдается значительное увеличение потенциала при величине площади $1,02 \pm 0,05 \text{ нм}^2$, которое содействует переходу монослоя из квазигазообразного в жидко-растянутое состояние. После этого происходит плавный рост поверхностного потенциала, и при величине площади $0,47 \pm 0,05 \text{ нм}^2$, которая соответствует переходу монослоя из жидко-растянутого в жидко-конденсированное состояние, увеличивается скорость роста потенциала (рис. 6).

Сравнение величины скачков поверхностного потенциала с момента нанесения образца до перехода монослоя в жидко-растянутое состояние при величине площади $1,02 \pm 0,05 \text{ нм}^2$ свидетельствует об ее уменьшении при увеличении концентрации ионов серебра.

Проведенные исследования показали, что методом Ленгмюра в смешанном монослое, состоящем из фоточувствительного производного краун-эфира КСК29 и добавки поливинилстеарата, удастся определять ионы серебра в воде при концентрации 10^{-6} М и выше. Предложенный подход может быть использован как перспективный способ создания хемосенсорных наноматериалов с оптической детекцией катионов серебра и, возможно, других тяжелых металлов в водной среде. Это будет подтверждено при изучении в дальнейшем оптических свойств тонких пленок, получаемых на основе смешанных монослоев и ионов тяжелых металлов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦФ РАН С.П. Громову и С.К. Сазонову за предоставление образцов ДТКЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00154).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaitsev S.Yu., Solovyeva D.O., Zaitsev I.S. // Advances in Colloid and Interface Science. 2015. Vol. 222. P. 755.
2. Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: Концепции и перспективы для бионанотехнологий. М., 2010.
3. Zaitsev S.Yu., Solovyeva D.O., Zaitsev I.S., Tsarkova M.S. // Mendeleev Communicatons. 2016. N 26. P. 40.
4. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry. Vol. 1. М., 2007.
5. Bren V.A. // Russ. Chemical Reviews. 2001. Vol. 70. P. 1152.
6. Ushakov E.N., Alfimov M.V., Gromov S.P. // Russ. Chemical Reviews. 2008. Vol. 77. P. 39.
7. Huesmann H., Maack J., Moebius D., Biernat J.F. // Sensors & Actuators. 1995. B 29. P. 148.

8. Громов С.П., Зайцев С.Ю., Ведерников А.И., Ушаков Е.Н., Царькова М.С., Тульская Е.В., Коршикова А.В., Алфимов М.В. // Пат. РФ. № 2292368. 27.01.2007. Бюл. № 3.
9. Kalinina M.A., Arslanov V.V., Vatsadze S.Z. // Colloid Journal. 2003. Vol. 65. P. 177.
10. Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. // Успехи химии. 2008. Т. 77 № 1. С. 39.

Поступила в редакцию 21.11.17

CHANGES OF PARAMETERS OF MIXED MONOLAYERS ON THE BASIS OF PHOTOSENSITIVE CROWN ETHER IN THE PRESENCE OF SILVER IONS

I.S. Zaitsev¹, M.S. Tsarkova¹, D.O. Solovyova², S.Yu. Zaitsev¹

(¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Moscow State Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology – MVA by K.I. Skryabin; ²Shemyakin-Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IBCh RAS); e-mail: szaitsev@mail.ru)

The use of the achievements of colloid-chemical methods in combination with other fields of chemical sciences leads to the creation of new nanoscale systems for chemosensorics. Mixed monolayers consisting of a new chemosensory amphiphilic dithia-18-crown-6, which contains a dye of a series of 4-alkylpyridine with polyvinyl stearate at the water-air interface were obtained and studied. The influence of various concentrations of silver ions on such mixed monolayers has been studied. A promising method for the detection of silver ions in water using these nanoscale systems based on chemosensory amphiphilic dithia-18-crown-6 is proposed.

Key words: dithia-18-crown-6, polyvinyl stearate, silver ions, monolayers.

Сведения об авторах: Зайцев Илья Сергеевич – зав. учебной лабораторией кафедры химии имени профессоров С.И. Афонского, А.Г. Малахова, ФГБОУ ВО МГАВМиБ – МВА имени К.И. Скрябина, канд. хим. наук (chemil@inbox.ru); Царькова Марина Сергеевна – профессор кафедры химии имени профессоров С.И. Афонского, А.Г. Малахова, ФГБОУ ВО МГАВМиБ – МВА имени К.И. Скрябина, докт. хим. наук, профессор (marina.tsarkova@gmail.com); Соловьева Дарья Олеговна – мл. науч. сотр. лаборатории молекулярной биофизики, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова (ИБХ РАН), канд. биол. наук (d.solovieva@mail.ru); Зайцев Сергей Юрьевич – зав. кафедрой химии имени профессоров С.И. Афонского, А.Г. Малахова, ФГБОУ ВО МГАВМиБ – МВА им. К.И. Скрябина, докт. биол. наук, докт. хим. наук, профессор (szaitsev@mail.ru).