

УДК 544.77

## ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ РТУТИ НА СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОДИТИА-КРАУН-ЭФИРОВ

*И.С. Зайцев, Д.О. Соловьева, С.Ю. Зайцев*

### Аннотация

Получены и исследованы мономолекулярные слои на основе нового многофункционального соединения ОМС-1 (амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфиров). Изученные ионоселективные и фоточувствительные свойства ОМС-1 в монослоях свидетельствуют о способности ОМС-1 к образованию комплексов с катионами ртути, которые детектируются по значительным изменениям в спектрах поглощения. Такие супрамолекулярные системы перспективны как модели процессов молекулярной организации и узнавания, как новые наноматериалы для хемосенсорных систем.

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

### Введение

Исследование супрамолекулярных систем и создание сенсорных материалов на их основе является одной из интересных и активно развивающихся в последние годы областей науки, находящейся на стыке биологической, биоорганической, коллоидной и полимерной химии [1]. Одними из наиболее ярких примеров таких супрамолекулярных систем являются мономолекулярные слои (монослои) многофункциональных поверхностно-активных соединений (ПАВ). Так, монослои поверхностно-активных производных краун-эфиров на границе раздела фаз являются уникальными наноразмерными системы, которые имеют как фундаментальное, так и практическое значение [2]. Супрамолекулярные системы, особенно агрегаты и комплексы в монослоях и пленках Ленгмюра – Блоджетт, на основе амфифильных фоточувствительных краун-эфиров являются уникальными моделями для изучения биологических и синтетических мембран, а также перспективными техническими материалами [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-эфиром)), 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 аминогруппами [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 настоящей работы являлось создание и исследование монослоев на основе амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфира, способного образовывать комплексы с катионами ртути.

## 1. Экспериментальная часть

**1.1. Материалы.** Синтез амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфира (названного ОМС-1) осуществлен в Центре фотохимии РАН и описан ранее [10]. Общая формула  $C_{45}H_{68}ClNO_8S_3$ . Строение молекулы ОМС-1 показано на рис. 1.

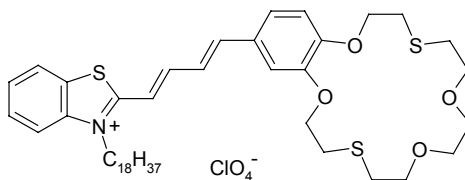


Рис. 1. Строение молекулы ОМС-1

**1.2. Методы исследования.** Одними из основных методов исследования в настоящей работе являлись измерения изотерм поверхностного давления и поверхностного потенциала от площади, приходящейся на молекулу ОМС-1 в монослое. По полученным изотермам поверхностного давления ( $\pi$ ) – площадь ( $A$ ) на молекулу в монослое делали вывод о фазовом состоянии и плотности упаковки молекул ОМС-1 на границе раздела фаз. Поверхностное давление измерялось по формуле [2]:

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

где  $\gamma_0$  и  $\gamma$  – поверхностные натяжения чистой поверхности водной субфазы и поверхности с нанесенным ПАВ, которые выражаются в мН/м. Поверхностное давление измеряли на модернизированной ленгмюровской установке фирм NIMA-NFT (Англия, ФРГ) методом Вильгельми [2], который основан на измере-

нии «выталкивания» (изменении положения) полупогруженной в водную субфазу тонкой пластинки бумаги (15×15 мм) до и после нанесения раствора ОМС-1 в хлороформе. Для высокой точности измерений (0.01 мН/м)  $\pi$ - $A$ -изотерм ОМС-1 все параметры поддерживали постоянными в эксперименте, изменяя только концентрацию солей в водной субфазе.

Значение поверхностного потенциала ( $\Delta V$ ) монослоя ОМС-1 на границе раздела вода/воздух определяется из уравнения Гельмгольца [2]:

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

где  $n$  – число молекул в монослое,  $\mu$  – среднее значение эффективного дипольного момента на молекулу в плоскости, нормальной к поверхности раздела фаз,  $e_0$  – проницаемость вакуума. Изотермы поверхностный потенциал ( $\Delta V$ ) – площадь ( $A$ ) на молекулу в монослое получали методом вибрирующего электрода, который состоит в измерении 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 ОМС-1 формировали или на бидистиллированной воде, или на водных растворах перхлората ртути(II) с концентрациями от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  М. Затем непосредственно на границе раздела фаз измеряли спектры поглощения монослоев ОМС-1 по следующей схеме: луч света из оптоволоконного световода падал вертикально на монослой, проходил через него, отражался от пластины на дне ленгмюровской ванны, снова проходил через монослой и считывался световодом, соединенным с детектирующей системой на базе спектрофотометра [2]. Ошибка измерения длины волны максимума поглощения составляла 1 нм (0.3%), а ошибка измерения интенсивности поглощения – 0.04 отн. ед. (0.7%).

Измерения топографии монослоев ОМС-1 методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводили на микроскопе СММ-2000 (фирма «Протон», Россия). Для измерения величины силового взаимодействия в АСМ используется стандартная схема (в контактном режиме), включающая в качестве миниатюрного динамометра упругую консоль (называемую кантилевером), имеющую на свободном конце зонд (другой конец кантилевера заделан в держателе). В настоящей работе в микроскопе СММ-2000 применялись кантилеверы марки MSCT-AUNM производства фирмы Veeco США (разработка фирмы Park Scientific, США). Эти кантилеверы изготовлены из нитрида кремния (жесткость не больше 0.05 Н/м), имеют одну балку («А») с одной стороны и пять балок («В», «С», «D», «E», «F») с другой стороны. В настоящей работе на микроскопе СММ-2000 с кантилеверами MSCT-AUNV реально использовались только балки треугольной формы с радиусом острия менее 30 нм: балка «А» (длиной 180 мкм и жесткостью 0.05 Н/м), балки «С» (длиной 320 мкм и жесткостью 0.01 Н/м) и «D» (длиной 220 мкм и жесткостью 0.03 Н/м). Чем жестче кантилевер, тем он сильнее прижимается к образцу и точнее описывает его рельеф, но это зависит также от жесткости образца. Образцы для исследований в АСМ получали путем переноса монослоя ОМС-1 с водной субфазы на пластинки слюды или кремния методом Ленгмюра – Блоджетт [2]. Размеры пластинок составляли не более

5×12 мм, чтобы их можно было вставить в специальный держатель под кантилевером. Для обработки данных АСМ использовали программу SMM-2000N.

## 2. Результаты и их обсуждение

В ряде предварительных экспериментов нами обнаружено, что соединение ОМС-1 образует стабильные нерастворимые монослои на воде и растворах солей тяжелых металлов [2]. Основное внимание нами уделено исследованию монослоев ОМС-1 на водных субфазах, содержащих перхлорат ртути в концентрации от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  М (рис. 2). Все исследованные монослои ОМС-1 достаточно прочны и стабильны, поскольку давления их коллапса достаточно высоки: от 50 до 55 мН/м (рис. 2). При низких концентрациях ( $10^{-6}$  –  $10^{-4}$  М)  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  в водной субфазе монослой ОМС-1 находится только в жидко-конденсированном состоянии (рис. 2, кривые 1 и 2), качественно и количественно практически идентичном таковому на воде [2]. В случае высоких концентраций ( $10^{-3}$  –  $10^{-2}$  М)  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ , монослои ОМС-1 находятся в двух состояниях: жидко-растянутом (при значениях от  $\pi = 0$ ;  $A = 1.20 \text{ нм}^2$  до  $\pi = 25 \text{ мН/м}$ ;  $A = 0.70 \text{ нм}^2$ ) и жидко-конденсированном (при значениях от  $\pi = 30$ ;  $A = 0.65 \text{ нм}^2$  и до  $\pi = 50 \text{ мН/м}$ ;  $A = 0.55 \text{ нм}^2$ ) с выраженным переходом между двумя состояниями при поверхностном давлении 25–30 мН/м (рис. 2, кривая 3).

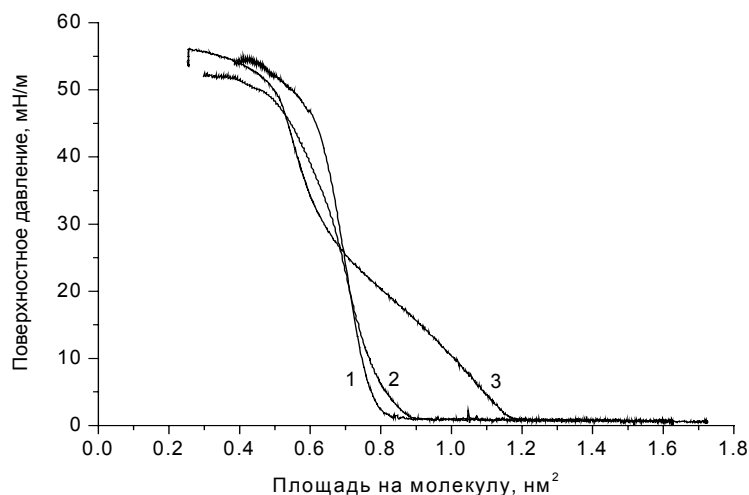


Рис. 2. Изотермы поверхностного давления ( $\pi$ ) от площади ( $A$ ), приходящейся на молекулу ОМС-1 в монослое на поверхности водных растворов  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  при различных концентрациях:  $10^{-6}$  М (кривая 1),  $10^{-4}$  М (кривая 2) и  $10^{-2}$  М (кривая 3) при 20 °С

Значительные различия изотерм поверхностного давления ( $\pi$ ) от площади ( $A$ ), приходящейся на молекулу ОМС-1, в случае  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  и воды объясняются образованием комплексов между макроциклическим фрагментом ОМС-1 и катионом  $\text{Hg}^{2+}$ . Образование подобных комплексов можно объяснить ярко выраженное увеличение площади, приходящейся на молекулу, (примерно на 30%) в жидко-растянутом состоянии при концентрации раствора  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ , равной  $10^{-2}$  М, (рис. 2, кривая 3) по сравнению с водой [2] или растворами  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  при концентрации  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  М (рис. 2, кривые 1 и 2).

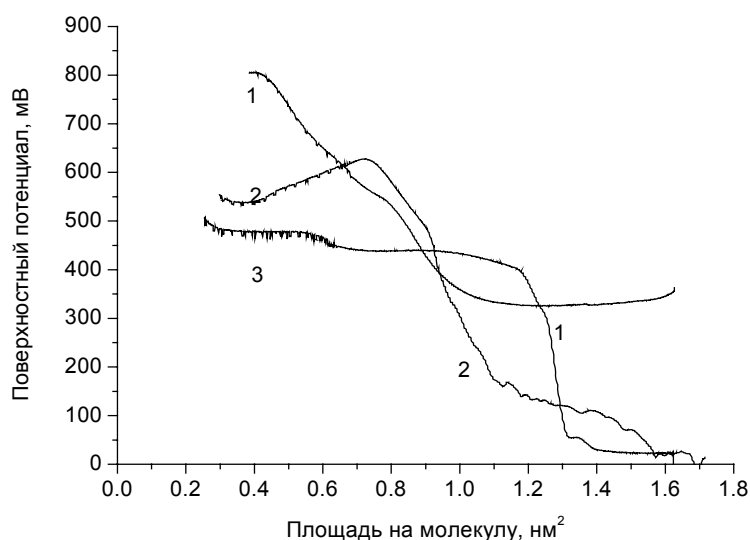


Рис. 3. Изотермы зависимости поверхностного потенциала ( $\Delta V$ ) от площади ( $A$ ), приходящейся на молекулу ОМС-1 в монослое на поверхности водных растворов  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  при различных концентрациях:  $10^{-6}$  М (кривая 1),  $10^{-4}$  М (кривая 2) и  $10^{-2}$  М (кривая 3) при  $20^\circ\text{C}$

При возрастании концентрации  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  М в водной субфазе наблюдаются качественные изменения характера изотерм поверхностного потенциала: от постепенного возрастания в области значений от  $A = 1.10 \text{ нм}^2$  до  $A = 0.45 \text{ нм}^2$  (рис. 3, кривая 1), что характерно также для монослоев ОМС-1 на бидистиллированной воде [2], до резкого скачка в узкой области  $A = 1.30\text{--}1.20 \text{ нм}^2$  (рис. 3, кривая 3). Это является важным дополнительным свидетельством образования комплексов ОМС-1 с катионами ртути. Интересно, что разные абсолютные величины изменений поверхностного потенциала для всех исследованных случаев (рис. 3) можно привести к общему относительному интервалу значений  $\Delta V$  (постепенное или скачкообразное возрастание  $\Delta V$  составляет для всех случаев значения порядка  $450\text{--}500$  мВ).

Спектры поглощения соединения ОМС-1 на водных растворах  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  с концентрациями от  $10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-5}$  М (рис. 4, кривые 1 и 2) при постоянном поверхностном давлении (порядка  $20 \text{ мН/м}$ ) имеют широкий максимум в области  $480\text{--}570 \text{ нм}$ . Это соответствует большому числу агрегатов из  $5\text{--}10$  молекул ОМС-1 наряду с небольшим числом мономерных молекул, что было показано нами путем разложения экспериментально полученных спектров на составляющие кривые (nonlinear curve fitting by Gauss function) в программе Origin [2]. За базовую кривую была взята центральная кривая с максимумом  $465 \text{ нм}$ , полностью соответствующая абсорбционному спектру ОМС-1 при его растворении в ацетонитриле, где было доказано существование только мономеров ОМС-1 (в воде ОМС-1 нерастворим) [2]. Таким образом, сдвиг спектра ОМС-1 в длинноволновую область связан с образованием агрегатов, что согласуется с такими эффектами для монослоев других красителей [2–5, 7–9].

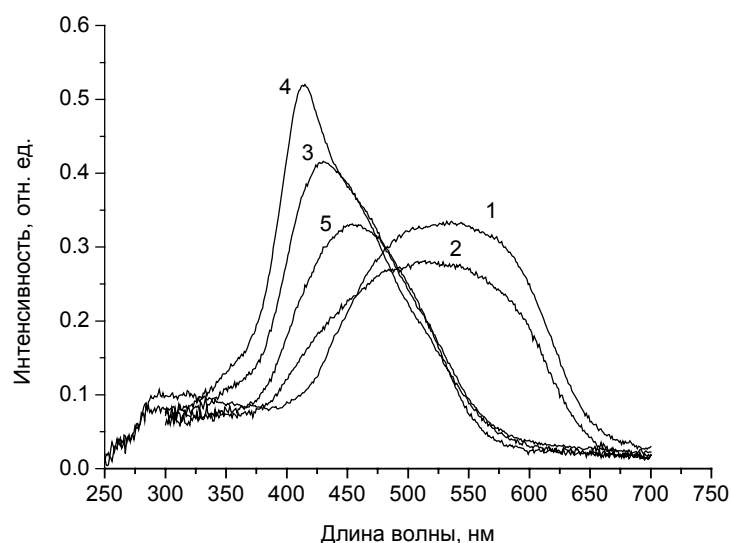


Рис. 4. Спектры поглощения соединения ОМС-1 в монослоях при значении поверхностного давления 20 мН/м на растворах  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  при различных концентрациях:  $10^{-5}$  М (кривая 1),  $2 \cdot 10^{-5}$  М (кривая 2),  $5 \cdot 10^{-5}$  М (кривая 3),  $10^{-4}$  М (кривая 4),  $5 \cdot 10^{-4}$  М (кривая 5)

Спектры поглощения соединения ОМС-1 на водных растворах  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  с концентрациями  $5 \cdot 10^{-5}$  и  $10^{-4}$  М (рис. 4, кривые 3 и 4) имеют узкие максимумы в области 425 и 415 нм, то есть наблюдается сдвиг спектра ОМС-1 в коротковолновую область относительно спектра мономера. Это соответствует приблизительно равному числу димеров и мономеров ОМС-1 в монослое. Обратный сдвиг максимума поглощения монослоев ОМС-1 наблюдается на водных растворах  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  с концентрациями  $5 \cdot 10^{-4}$  М (рис. 4, кривая 5). Этот максимум средней ширины находится при 455 нм, что близко спектру мономера ОМС-1. При указанных выше расчетах спектр ОМС-1 на  $5 \cdot 10^{-4}$  М растворе  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  (рис. 4, кривая 5) разлагается на три кривые, где основной вклад вносит кривая, соответствующая мономерам ОМС-1, и только небольшой процент составляют кривые, соответствующие димерам и агрегатам молекул ОМС-1 в монослое.

Таким образом, значительное уменьшение числа агрегатов молекул ОМС-1 и увеличение числа мономеров при увеличении содержания  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  в водной субфазе (от  $10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-4}$  М) (рис. 4) является важным доказательством комплексообразования между ОМС-1 и катионами ртути.

Существенные различия между параметрами монослоев ОМС-1, полученных методом Ленгмюра – Блоджетт при их переносе с поверхности дистиллированной воды и раствора  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ , обнаружены при исследовании этих систем методом АСМ. Средняя толщина монослоя ОМС-1, перенесенного с поверхности дистиллированной воды при поверхностном давлении 20 мН/м, составила  $0.435 \pm 0.015$  нм, что на 33.4% больше, чем в монослое, перенесенном с поверхности раствора  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  ( $0.326 \pm 0.014$  нм). Это можно объяснить уменьшением наклона молекул относительно поверхности раздела фаз. Средняя площадь молекул ОМС-1 в монослое, перенесенном с поверхности раствора  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  при постоянном поверхностном давлении, равна  $0.656 \pm 0.021$  нм<sup>2</sup>, что

на 21.9% больше, чем с поверхности дистиллированной воды ( $0.503 \pm 0.014 \text{ нм}^2$ ). Это можно объяснить образованием комплекса между ОМС-1 и катионами  $\text{Hg}^{2+}$ . Таким образом, образование комплексов между ОМС-1 и катионами  $\text{Hg}^{2+}$  подтверждается всей совокупностью данных измерений изотерм, спектров и АСМ монослоев ОМС-1.

Интересно, что эффекты, связанные с образованием комплексов между ОМС-1 и катионами  $\text{Hg}^{2+}$ , в монослоях значительно более выражены, чем таковые в неориентированных полимерных пленках [2] при детекции в одинаковых условиях по изменению спектров поглощения. Это делает перспективными работы по созданию наноразмерных структур и материалов на основе соединения ОМС-1 для дальнейшего использования как хемосенсоров с оптической детекцией катионов ртути.

Работа выполнялась по проектам Минобрнауки и РФФИ.

Авторы выражают благодарность профессору С.П. Громову, кандидату химических наук А.И. Ведерникову и кандидату химических наук М.С. Капичниковой (Центр фотохимии РАН, г. Москва) за предоставление образцов ОМС-1, профессору Д. Мёбиусу (D. Möbius) и сотрудникам Института биофизической химии им. Макса Планка (г. Геттинген, ФРГ) за помощь в обработке и обсуждение отдельных результатов.

### Summary

*I.S. Zaitsev, D.O. Solovieva, S.Yu. Zaitsev.* Influence of Mercury Salts on Properties of the Monolayers of Benzodithia-Crown-Ether Derivatives.

Monomolecular layers based on the novel multifunctional compound OMS-1 (the amphiphilic and photosensitive derivative of dithiacrown ethers) were obtained and investigated. The studied ion-selective and photosensitive properties of OMS-1 in monolayers demonstrated the OMS-1 ability to form complexes with mercury cations, which were detected by significant changes in the absorption spectra. Such supramolecular systems are promising as models of the molecular organization and recognition processes, as well as novel nanomaterials for chemosensory systems.

**Key words:** monolayers, membranes, crown ether, ion selectivity, photosensitivity, mercury.

### Литература

1. *Lehn J.-M.* Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. – Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995. – 281 p.
2. *Зайцев С.Ю.* Супрамолекулярные системы на границе раздела фаз как модели биомембран и наноматериалов. – Донецк: Норд-Компьютер, 2006. – 189 с.
3. *Громов С.П., Алфимов М.В.* Супрамолекулярная органическая фотохимия краунсодержащих стироловых красителей // Изв. РАН. Сер. хим. – 1997. – Т. 46, № 4. – С. 641–665
4. *Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Möbius D., Zaitsev S.Yu.* Organisation in monolayers at the air-water interface of butadienyl dyescontaining benzodithiacrown-ether or dimethoxybenzene // 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 // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – V. 265. – P. 77–82.
6. *Zaitsev S.Yu., Zarudnaya E.N., Mobius D., Bondarenko V.V., Zaitsev I.S., Ushakov E.P., LoboVA N.A., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Alfimov M.V.* Ultrathin chemosensing films with a photosensitive bis(crows enter) derivative // *Mendeleev Commun.* – 2008. – V. 18, No 6. – P. 270–272.
7. *Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П.* Принципы дизайна оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров // *Усп. химии.* – 2008. – Т. 77, № 1. – С. 39–59.
8. *Зайцев С.Ю.* Мембранные наноструктуры на основе биологически активных соединений для бионанотехнологии // *Рос. нанотехнол.* – 2009. – Т. 4, № 7–8. – С. 6–18.
9. *Зайцев С.Ю.* Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: Концепции и перспективы для бионанотехнологий. – М.: ЛЕНАНД, 2010. – 208 с.
10. *Алфимов М.В., Ведерников А.И., Громов С.П., Федоров Ю.В., Федорова О.А.* Краун-содержащие стироловые красители. Сообщение 23. Синтез и комплексообразование *цис*-изомеров фотохромных дитиа-15(18)-краун-5(6)-эфиров // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 1997. – № 12. – С. 2213–2220.

Поступила в редакцию  
09.11.10

---

**Зайцев Илья Сергеевич** – младший научный сотрудник Московской государственной академии ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина.

E-mail: [chemil@inbox.ru](mailto:chemil@inbox.ru)

**Соловьева Дарья Олеговна** – студент Московской государственной академии ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина.

E-mail: [d.solovieva@mail.ru](mailto:d.solovieva@mail.ru)

**Зайцев Сергей Юрьевич** – доктор химических наук, доктор биологических наук, профессор Московской государственной академии ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина.

E-mail: [s.y.zaitsev@mail.ru](mailto:s.y.zaitsev@mail.ru)