

И. Р. Низамеев, Е. С. Нефедьев, Л. Я. Захарова,
М. К. Кадилов

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛАСТЕРЫ СУЛЬФОТОЗИЛАТНОГО ПИРИМИДИНОФАНА НА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

Ключевые слова: агрегаты, супрамолекулярные кластеры, амфифилы, мицеллы, атомно-силовая микроскопия.

При помощи атомно-силовой микроскопии изучена агрегация сульфотозилатного пиримидинофана в диапазоне концентраций $2.9 \cdot 10^{-3}$ - $29 \cdot 10^{-3}$ М на поверхности пиролитического графита. Показано, что указанный пиримидинофан на твердой гидрофобной поверхности образует сферические агрегаты, размеры и форма которых практически не зависят от концентрации данного соединения. Но при достижении концентрацией значения 29 мМ агрегаты переходят в пленку. В работе дается систематическое объяснение такого характера поверхностной агрегации изученного пиримидинофана.

Keywords: aggregates, supramolecular clusters, amphiphiles, micelles, atomic force microscopy.

Using atomic force microscopy the aggregation of sulfonic tosylate pyrimidinophane on pyrolytic graphite surface was studied in the concentration range of $2.9 \cdot 10^{-3}$ - $29 \cdot 10^{-3}$ M. It was shown the pyrimidinophane forms spherical aggregates on the solid hydrophobic surface. Size and shape of these aggregates are almost independent of a concentration of the compound. But when a concentration reaches value 29 mM the aggregates transform to a uniform film. This paper presents a systematic explanation of nature of investigated pyrimidinophane's surface aggregation.

Введение

Относительно недавно с развитием методов супрамолекулярной химии возникла возможность использования процессов агрегации амфифильных соединений для контроля процессов осаждения металлов на поверхность подложки. В век нанотехнологий и наноэлектроники трудно переоценить особенности металлических объектов, обладающих наномасштабными размерами. Эти объекты находят себе применение в различных областях наноэлектроники, таких как ячейки программируемой памяти, одномодовые лазеры, прозрачные тонкопленочные транзисторы.

Из литературы известно [1-5], что для минимизации агрегации металлических частиц необходимо использовать различные стабилизаторы. При химическом способе нанесения металлических кластеров на какую-либо поверхность такими стабилизаторами являются амфифильные соединения. В данной задаче роль этих соединений трудно переоценить. Формой и структурой своих ассоциатов они во многом определяют структуру поверхности конечного продукта, а значит и его свойства. Таким образом, при изучении свойств и механизмов образования металлических кластеров (здесь речь идет в основном о химических методах получения) особое внимание нужно обратить на особенности строения самих амфифильных соединений и их агрегатов, хотя эта задача имеет также и самостоятельный интерес. Этому будет посвящена данная работа.

Амфифильными соединениями называют вещества, обладающие сродством как к полярным, так и неполярным средам. Существует множество различных типов амфифильных соединений, но механизмы их агрегации схожи. В основании агрегации амфифилов лежит конкуренция ряда взаимодействий, среди которых наиболее значимыми являются Ван-дер-Вальсовы силы, Кулоновские силы и силы водородных связей. Совокупность этих сил

приводит к образованию различных типов агрегатов, форма которых может зависеть как от типа амфифильного соединения, так и от его концентрации в растворе, и от температуры. При низких концентрациях амфифила в растворе значительную роль играет граница раздела фаз и агрегаты образуются только на ней, формируя равномерные пленки, хаотические фрагменты пленок или периодические полосы. При более высоких концентрациях амфифильные вещества образуют сферические структуры, называемые мицеллами, а при дальнейшем повышении мицеллы преобразуются в более сложные формы объемных агрегатов [6]. Понимание структуры и формы объемных агрегатов является нетривиальной, но, безусловно, важной задачей физической химии. Для задач исследования самоорганизации и динамики агрегатов амфифильных соединений в объеме жидкостей могут применяться различные методики. В зависимости от задачи и поставленной цели с большим успехом используются динамическое светорассеяние, тензиометрия, ядерный магнитный резонанс, нейтронное рассеяние, электронный парамагнитный резонанс и многие другие [7-11].

Когда речь заходит о структуре и агрегатах амфифильных соединений, следует четко понимать, что на данном этапе развития науки с достаточной степенью информативности их можно изучать только зафиксированными на какой-либо твердой поверхности. Известные методы, позволяющие изучать коллоидные растворы, такие, например, как динамическое светорассеяние, дают только интегральную по всему объему информацию, предполагая, что все кластеры имеют сферическую форму.

В исследовании морфологии поверхности агрегатов амфифильных соединений наиболее детальную информацию предоставляют микроскопические методики. Здесь как нельзя лучше подходит атомно-силовая микроскопия.

Более того, данный метод при определенных обстоятельствах позволяет исследовать супрамолекулярные кластеры на границе раздела двух сред: жидкость/твердое тело. Т.е. в определенной мере кластеры. В данной работе преимущественно будут рассмотрены агрегаты, уже зафиксированные на твердой поверхности.

Экспериментальная часть

В настоящей работе изучены особенности агрегации сульфотозилатного пиримидинофана *tps-T*, структурная формула которого приведена на рис. 1.

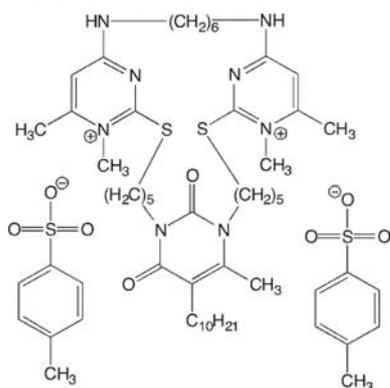


Рис. 1 – Структурная формула *tps-T*

Примидинофан *tps-T* представляет собой болаамфифильную молекулу, имеющую гидрофильную группу с обоих концов длинной гидрофобной углеводородной цепи. По сравнению с амфифилами, у которых в составе одна полярная и одна неполярная группы, болаамфифильные соединения обладают более высокой растворимостью в воде, более высоким значением критической концентрации мицеллообразования и уменьшенным агрегационным числом.

Соединение *tps-T* синтезировано на основе пиримидиновых оснований: цитозина и урацила [12]. Болаамфифильный пиримидинофан *tps-T* построен введением цитозиновых производных в структуру макроциклов, которые связаны друг с другом и урациловым фрагментом посредством полиметиленовых мостиков. В качестве производного цитазина в данном случае выступает 6-метилтиоцитозин (6-метил-2-тио-4-аминопиримидин).

Структура вышеописанного пиримидинофана имеет форму сдвоенной молекулы ПАВ: молекула включает в себя две гидрофобные цепи и две гидрофильные головные группы, связанные через спейсер, который может быть как длинным, так и коротким, гибким и жестким [13]. Благодаря этим структурным особенностям данное соединение проявляет заметную склонность к самоорганизации и на границе раздела двух сред, и в объеме раствора. Образование агрегатов и их форма в значительной мере определяются геометрией молекулы, природой спейсера, гидрофильно-липофильным балансом.

В системах, основанных на циклофанах, включающих пиримидинофаны [14], проявляются разнообразные варианты упаковки. Существуют две модели ассоциации в этих системах. Первая – закрытая модель – является типичным для поверхностно-

активных веществ и приводит к образованию небольших мицеллообразных агрегатов, и вторая – открытая модель – проявляющаяся для биорелевантных амфифилов, включающих лекарственные препараты. Это приводит к образованию крупных агрегатов, проявляющих слоистый или агломерационный тип упаковки.

Для исследований поверхностей применялся метод прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения проводились на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V производства фирмы Veeco (США). При сканировании использовались прямоугольные кантилеверы RТESP (Veeco) с силиконовыми зондами. Резонансная частота данных кантилеверов приходится на область 250-350 КГц, а радиус кривизны зонда составляет 10-13 нм. Микроскопические изображения получались с разрешением 512x512 точек на кадр при скорости сканирования 1 Гц. При этом использовался сканер с наибольшим полем сканирования 8279JV. Для устранения искажений, связанных с «дрожанием» микроскопа под действием внешних шумов, применялась антивибрационная система SG0508, способная сглаживать колебания с частотой до 0.5 Гц (нижняя граница).

Выбор области сканирования производился из следующих соображений:

- область должна быть достаточно большой в той степени, чтобы можно было строить статистику;
- шероховатость образца в данной области не должна превышать 5 мкм (это связано с ограничениями конкретного прибора).

Измерение размеров частиц производилось согласно методике «Определение размера частиц с помощью сканирующего зондового микроскопа» (свидетельство об аттестации МВИ 18306-09).

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлен характерный вид агрегатов сульфотозилатного пиримидинофана. Агрегаты, как правило, имеют сферическую форму с довольно значительными отклонениями размеров от среднего значения (рис. 3).

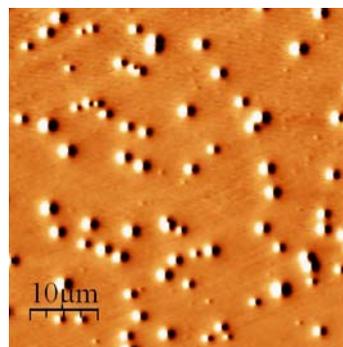


Рис. 2 – Поверхностные агрегаты, образованные соединением *tps-T*

Для данного пиримидинофана, построенного на основе урацила и тиоцитазина обнаружена интересная особенность. В изученном

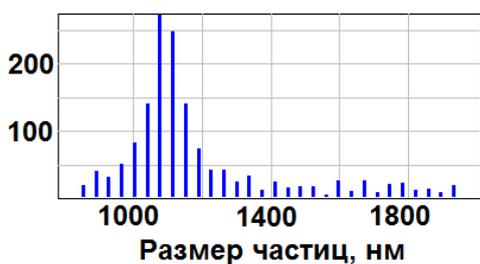


Рис. 3 – Распределение частиц соединения *tps-T* по размерам ($C = 1.46 \cdot 10^{-2}$ М)

диапазоне концентраций данного соединения – $2.9 \cdot 10^{-3}$ – $29 \cdot 10^{-3}$ М – средний размер агрегатов на поверхности практически не изменяется и составляет около 1100 нм (Рис. 3). Данный диапазон концентраций выбран не случайно. В работе [12] проведено исследование данного пиримидинофана тензиометрическим и кондуктометрическим методами. Обобщая результаты, авторы приходят к заключению, что при концентрации $2.6 \cdot 10^{-3}$ М происходит образование ассоциатов. Если проводить аналогию с мицеллообразованием, то данная концентрация соответствует критической концентрации мицеллообразования (ККМ), т.е. при этой концентрации начинается образование кластеров в объеме жидкости.

Авторы [12] ожидают при концентрации порядка 0.01 М появления некой реорганизации в структуре кластеров, что находит подтверждение в результатах динамического светорассеяния. В объеме жидкости кластеры становятся гораздо более мелкодисперсными. Скорее всего, при этом происходит также переориентация молекул внутри кластера. Новая структура кластеров способствует их взаимодействию (в отличие от предыдущей) при создании агрегатов на твердой поверхности. В конечном счете, это выливается в то, что при концентрациях выше 0.029 М происходит скачкообразное образование пленки на поверхности подложки. Этот факт согласуется с литературными данными о скачкообразности реорганизации ассоциатов. На рис. 4 приведен график зависимости размеров частиц на поверхности пиролизического графита от концентрации (пунктиром демонстрируется образование пленки).

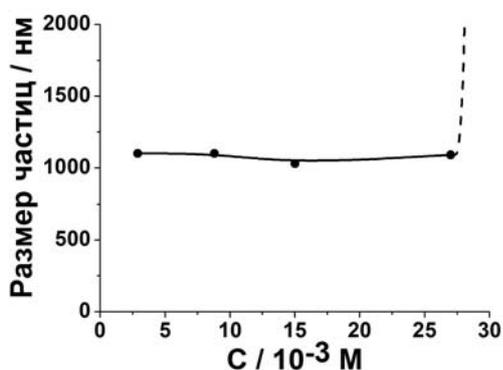


Рис. 4 – Зависимость среднего размера частиц *tps-T* на поверхности пиролизического графита от концентрации

Заключение

Таким образом, установлено, что сульфотозилатный пиримидинофан на твердой гидрофобной поверхности образует сферические агрегаты, размеры и форма которых практически не зависят от концентрации данного соединения. Но при достижении концентрацией значения 29 мМ агрегаты переходят в пленку.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по гос. Контракту 16.552.11.7060.

Литература

1. Prabhuram, J. Synthesis and Characterization of Surfactant-Stabilized Pt/C Nanocatalysts for Fuel Cell Applications / J. Prabhuram, X. Wang, C.L. Hui, I-Ming Hsing // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V.107. – P.11057-11064.
2. Ревина, А.А. Радиационно-химический синтез стабильных наночастиц металлов / А.А. Ревина, А.Н. Кезиков, Е.В. Алексеев, Е.Б. Хайлова, В.В. Володько // Нанотехника. – 2005. – №4. – С.105-111.
3. Яштулов, Н.А. Нанопористые композитные катализаторы для микромощных источников тока / Н.А. Яштулов, С.С. Гаврин // Наноиндустрия. – 2007. – №2. – С.36-39.
4. Kawasaki, H. Single-Crystalline Platinum Nanosheets from Nonionic Surfactant 2-D Self-Assemblies at Solid/Aqueous Solution Interfaces / H. Kawasaki, M. Uota, T. Yoshimura, D. Fujikawa, G. Sakai, M. Annaka, T. Kijima // Langmuir. – 2005. – V.21. – P.11468-11473.
5. Kawasaki, H. One-dimensional assemblies of platinum nanoparticles on a graphite surface using nonionic/ionized mixed hemicylindrical micelle templates / H. Kawasaki, M. Uota, T. Yoshimura, D. Fujikawa, G. Sakai, T. Kijima // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – V.300. – P.149-154.
6. Engberts J. B. F. N. Understanding organic reactions in water: from hydrophobic encounters to surfactant aggregates. / J. B. F. N.Engberts, M. J.Blandamer // Chem. Commun, 2001, 18, 1701.
7. Готлиб, Ю.Г. Физическая кинетика макромолекул / Ю.Г. Готлиб, А.А. Даринский, Ю.Е. Светлов. – Л.: Химия, 1986. – 271с.
8. Минько, Н.И. Методы получения и свойства нанообъектов / Н.И. Минько, В.В. Строкова, И.В. Жерновский, В.М. Нарцев. - М.: Флинта: Наука, 2009. – 168с.
9. Низамеев, И.Р. Определение эффективной поверхности наноструктурированного платинового катализатора мембранно-электродных блоков топливного элемента при помощи потенциодинамического метода / И.Р. Низамеев, Е.С. Нефедьев, И.Э. Исмаев, М.К. Кадилов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №3. – С.126-131.
10. Низамеев, И.Р. Самоорганизованные монослои некоторых каликсаренов на твердой поверхности: методы определения толщины / И.Р. Низамеев, Р.А.

- Сафиуллин, Е.С. Нефедьев, М.К. Кадилов, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин, Н.Б. Мельникова, Е.Н. Кочетков // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №14. – С.35-38.
11. Мотякин, М.В. Локальная динамика мицелл новых длинноцепочечных поверхностно-активных веществ в водных средах / М.В. Мотякин, Л.Л. Ясина, А.М. Вассерман, Л.З. Роговина, В.Н. Матвеев // Коллоидный журнал. – 2010. – Т.72. – №1. – С.1-10.
12. Voronin, M.A. Novel Bolaamphiphilic Pyrimidinophane as building block for design of nanosized supramolecular systems with concentration-dependent structural behavior / M.A. Voronin, D.R. Gabdrakhmanov, V.E. Semenov, F.G. Valeeva, A.S. Mikhailov, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, L.Ya. Zakharova, V.S. Reznik, A.I. Kononov // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2011. – V.3. – P.402-409.
13. Menger, F.M. Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules / F.M. Menger, C.A. Littau // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V.115, – P.10083-10090.
14. Zakharova, L.Y. Nanoreactors Based on Amphiphilic Uracilophanes: □ Self-Organization and Reactivity Study / L.Y. Zakharova, V.E. Semenov, M.A. Voronin, F.G. Valeeva, A.R. Ibragimova, R.K. Giniatullin, A.V. Chernova, S.V. Kharlamov, L.A. Kudryavtseva, S.K. Latypov, V.S. Reznik, A.I. Kononov // J. Phys. Chem. B. – 2007. – V.111. – P.14152–14162.

© **И. Р. Низамеев** - канд. хим. наук, м.н.с. лаб. ЭХС ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, доц. каф. физики КНИТУ, irek.rash@gmail.com; **Е. С. Нефедьев** - д-р хим. наук, проф., зав. каф. физики КНИТУ, kunata1980@mail.ru; **Л. Я. Захарова** - д-р хим. наук, проф., зав. лаб. ВОС ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, lucia@iopc.ru; **М. К. Кадилов** - д-р хим. наук, с.н.с. лаб. ЭХС ИОФХ им.А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, проф. каф. физики КНИТУ, kamaka59@gmail.com.