

Р. А. Сафиуллин, Е. Н. Кочетков, Н. Б. Мельникова,
С. Е. Соловьева, И. С. Антипин, М. К. Кадиров

РЕАКЦИЯ НА НИТРАТ СЕРЕБРА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ

Ключевые слова: тиакаликс[4]арены, пленки Ленгмюра-Блоджетт, изотермы Ленгмюра, атомно-силовая микроскопия.

В работе приводится описание реакции пленок Ленгмюра-Блоджетт ряда тиакаликс[4]аренов на присутствие в субфазе нитрата серебра. Проведен анализ изотерм Ленгмюра пленок данного ряда тиакаликс[4]аренов. Обнаружено, что только тетра-цианопропокси-тетра-п-трет-бутилтиакаликс[4]арен образует жестко-конденсированную пленку на поверхности воды. В случае, если субфазой является водный раствор нитрата серебра, все исследуемые тиакаликс[4]арены образуют на поверхности жесткую пленку. Методом Ленгмюра-Шеффера был осуществлен перенос исследуемых пленок на твердую подложку ИТО с воды и водного раствора AgNO_3 . При помощи атомно-силовой микроскопии изучено изменение структуры перенесенной пленки при добавлении AgNO_3 в субфазу.

Keywords: thiocalix[4]arenes, Langmuir–Blodgett films, Langmuir isotherm, atomic force microscopy.

This paper describes a reaction of Langmuir-Blodgett films of a number of thiocalix[4]arenes to the presence of silver nitrate in subphase. The analysis of Langmuir isotherms of the thiocalix[4]arenes films was provided. It was found that only tetra-cyanopropoxy-tetra-p-tert-butylthiocalix[4]arene forms hard-condensed film on the water surface. All tested thiocalix[4]arenes form hard film on the surface, if subphase is aqueous silver nitrate solution. Langmuir-Schaeffer transfer of the films both from water and aqueous solution of AgNO_3 on a solid substrate ITO was carried out. Changes in the structure of the films transferred from water subphase after AgNO_3 addition were studied using atomic force microscopy.

Введение

Серебро в виде наночастиц и ионов является токсичным для многих биологических систем. Использование веществ, содержащих серебро, в медицине и промышленности приводит к росту содержания серебра в окружающей среде, и в том числе может привести к загрязнению воды [1], вследствие чего постоянно растет интерес к методам определения наличия серебра в водных растворах [2].

Каликсарны, продукты олигомеризации фенола с формальдегидом, привлекли большое внимание вследствие возможности использования их в качестве основы для молекулярного и ионного распознавания, благодаря их структурной и конформационной гибкости [3]. Некоторые каликсарены были успешно применены при создании селективных ионных сенсоров [4,5].

Тиакаликсарены, с четырьмя атомами серы (имеющими неспаренные электроны и вакантные 3d орбитали) вместо метиленовых групп, проявляют ряд отличных от обычных каликсаренов свойств, наиболее значимое из которых - специфическое связывание металлов [6]. Авторы работы [7] исследовали способность тиакаликсаренов к молекулярному распознаванию ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Ag^+ с помощью УФ спектроскопии. Так же из литературы [8-10] известно, что на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного пленкой Ленгмюра-Блоджетт п-трет-бутилтиакаликс[4]арена, были созданы сенсоры на присутствие в воде ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Hg^{2+} .

В данной работе приведен анализ изменения изотерм Ленгмюра и структуры пленок Ленгмюра-Блоджетт ряда производных тиакаликс[4]аренов при введении в водную субфазу нитрата серебра. Наиболее эффективными в исследовании поверхности и

изменении структуры агрегатов макроциклических соединений являются микроскопические методы [11]. Исследования изменений морфологии и структуры пленок проводилось с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на границе раздела фаз воздух – твердое тело.

1. Экспериментальная часть

В настоящей работе изучены особенности формирования пленок Ленгмюра-Блоджетт четырех производных тиакаликсаренов: тетра-цианопропокси-тетра-п-трет-бутилтиакаликс[4]арена (I), дигидрокси-ди-[О-(S-2-этантаноат)этокси]-тетра-п-трет-бутилтиакаликс[4]арена (II), дигидрокси-ди-[О-(S-2-метилтио)этокси]-тетра-п-трет-бутилтиакаликс[4]арена (III) и дигидрокси-ди-[О-(S-2-бензилтио)этокси]-тетра-п-трет-бутилтиакаликс[4]арена (IV). Данные каликсарены синтезированы методом указанным в работе [12].

Структурная формула каликсарена (I) приведена на рис.1. Ранее нами было определено, что каликс[4]арен (I) образует жестко конденсированную пленку на поверхности воды причем площадь занимаемая молекулой данного тиакаликсарена в слое составила $1,10 \pm 0,02 \text{ нм}^2$, при жесткости пленки $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-17} \text{ Н/м}^3$ [13]. С помощью АСМ литографии также было обнаружено, что данная пленка является мономолекулярной [14].

Изотермы сжатия получены с помощью автоматизированной ванны Ленгмюра-Блоджетт при комнатной температуре. Для исследования изменений структуры пленки каликс[4]аренов переносились на твердую подложку, в частности на оксид индий олова (ИТО). Осаждение пленок

осуществлялось методом горизонтального переноса Ленгмюра-Шеффера.

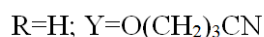
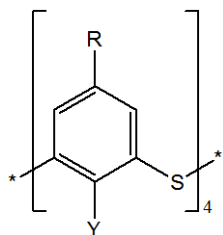


Рис. 1 - Структурная формула тетра-цианопропокси-тетра-п-трет-бутилтиакаликс[4]арена

Для исследования поверхностей пленок применялся атомно-силовой микроскоп (АСМ), измерения проводились в прерывисто-контактном режиме. Измерения проводились на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V (Veeco, США). При сканировании использовались прямоугольные кантилеверы RTESP (Veeco) с силиконовыми зондами. Резонансная частота колебания кантилеверов приходится на область 250-350 КГц, 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 нижней границей частот - 0.5 Гц. При этом область сканирования выбиралась таким образом, чтобы шероховатость образца в данной области не превышала 5 мкм (связано с ограничениями конкретного прибора), и в то же время область должна быть достаточно большой, чтобы можно было строить статистику.

2. Результаты и обсуждение

Анализ изотерм Ленгмюра показал, что из всего ряда представленных тиакаликсаренов только (I) образует жестко-конденсированную пленку на поверхности воды, в то время как остальные склонны к образованию агрегатов (мицелл), вероятно вследствие наличия OH групп на нижнем ободе. Однако, в случае, когда субфазой является 0,01М водный раствор нитрата серебра, характер изотерм для соединений II, III, IV кардинально меняется (рис. 2), происходит образование жесткой пленки. Причем площадь приходящаяся на одну молекулу в слое, становится близка к 1.11 нм², что, согласно данным работы [15], также говорит о мономолекулярной природе пленок.

На рис.3 приведены АСМ изображения пленок тиакаликс[4]арена (IV) перенесенных на ИТО с водной субфазы (рис.3 а) и с 0,01М раствора AgNO₃ в воде (рис.3 б). Морфология данных пленок заметно отличается, причем в случае переноса с воды шероховатость (пик

распределения высоты точек по поверхности) пленки тиакаликс[4]арена (IV) на ИТО составляет 42нм, тогда как при переносе с раствора серебра шероховатость пленки в два раза меньше ~ 21нм.

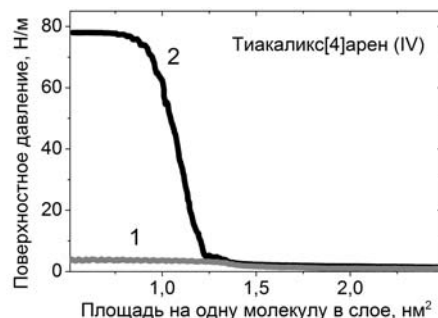


Рис. 2 - Изотермы сжатия тонких пленок тиакаликс[4]арена (IV) на поверхности воды (кривая 1) и на поверхности 0,01М водного раствора нитрата серебра (кривая 2)

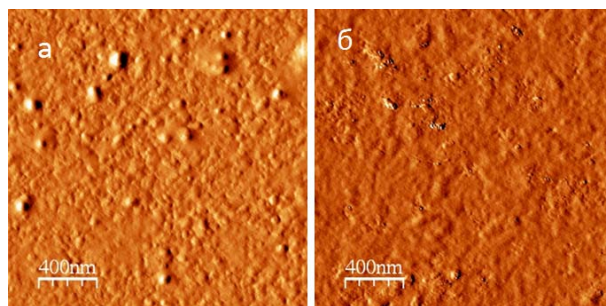


Рис. 3 - АСМ изображения пленок тиакаликс[4]арена (IV) перенесенных на ИТО с водной субфазы а), и с 0,01М раствора AgNO₃ в воде б)

Характер изотермы сжатия тиакаликс[4]арена (I) остается неизменным при замене водной субфазы на раствор 0,01М нитрата серебра. Однако при переносе пленки каликсарена (I) на ИТО и дальнейшей обработке тетрагидроборатом натрия (NaBH₄), на поверхности подложки образуются частицы металлического серебра (Рис.4), что подтверждено данными АСМ и UV-Vis спектроскопии.

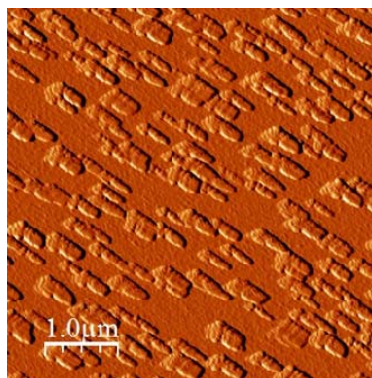


Рис. 4 - АСМ изображение наночастиц серебра в пленке каликсарена (I) на поверхности подложки ИТО

3. Заключение

Показано, что наличие ионов серебра в водной субфазе значительно меняет свойства образующихся на ее поверхности пленок тиакаликс[4]аренов (I) - (IV). Анализ изотерм Ленгмюра и данных полученных с помощью АСМ показал, что представленные тиакаликс[4]арены обладают свойством распознавания по отношению к ионам Ag^+ .

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. M. A. Rahman, S. Kaneco, M. N. Amin, T. Suzuki, K. Ohta, *Talanta*, **62** (5), 1047-1050 (2004).
2. M. Shamsipur, M. Javanbakht, Z. Ghasemi, M. R. Ganjali, V. Lippolis, A. Garau, *Sep. Purif. Technol.*, **28**, 141-147 (2002).
3. A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.*, **97**, 1713-1734 (1997).
4. R.K. Mahajan, I. Kaur, M. Kumar, *Sens. Actuat. B.*, **91**, 26 - 31 (2003).
5. M. Giannetto, G. Mori, A. Notti, S. Pappalardo, M.F. Parisi, *Chem. Eur. J.*, **7**, 3354-3362 (2001).
6. H. Akdas, E. Graf, M.W. Hosseini, A.D. Cian, J.M. Harrowfield, *Chem. Commun.*, **22**, 2219-2220 (2000).
7. X.J. Hu, Zh.G. Pan, L. Wang, X.F. Shi, *Spectrochim. Acta, Part A*, **59**, 2419-2423 (2003).
8. H. Zheng, Z. Yan, H. Dong, B. Ye, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **120** (2), 603-609 (2007).
9. C. Dridi, M. Ben Ali, F. Vocanson, J. Davenas, S. Ben Maamar, F. Meganem, R. Lamartine, N. Jaffrezic-Renault, *Mater. Sci. Eng. C.*, **28**, 765-770 (2008).
10. F. Wanga, X. Weia, C. Wanga, Sh. Zhanga, B. Yea, *Talanta*, **80**, 1198-1204 (2010).
11. 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 технол. ун-та*, **14** (14), 35-38 (2011).
12. M.N. Kozlova, S. Ferlay, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, A. I. Kononov, N.M. Kyrtsakos, W. Hosseini, *Dalton Trans*, 5126-5131 (2007).
13. Р.А. Сафиуллин, Н.Б. Мельникова, Е.Н. Кочетков, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин, М.К. Кадилов, Е.С. Нефедьев, *Вестник Казанского технол. ун-та*, **15** (17), 61-62 (2012).
14. Мельникова Н.Б., Соловьева С.Е., Кадилов М.К., Кочетков Е.Н., Низамеев И.Р., Сафиуллин Р.А., Попова Е.В., Антипин И.С., Коновалов А.Н. / Подложка атомно-силового микроскопа. Патент РФ (96976 , МПК G01N 24/00. Приоритет 6.04.2010 (2011)
15. D.L. Dermody, R.M. Crooks, T. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11912-11911 (1996).

© Р. А. Сафиуллин - м.н.с. лаб. ЭХС ИОФХ им. А.Е. Арбузова, асс. каф. физики КНИТУ, saffrom@rambler.ru; Е. Н. Кочетков - асп. каф. фармацевтической химии и фармакогнозии Нижегородской госуд. медицинской академии, chem-pharm@yandex.ru; Н. Б. Мельникова - д-р хим. наук, зав. каф. фармацевтической химии и фармакогнозии Нижегородской госуд. медицинской академии; С. Е. Соловьева - д-р хим. наук, с.н.с. лаб. химии каликсаренов ИОФХ им.А.Е.Арбузова, svsol@iorg.ru; И. С. Антипин - д-р хим. наук, зав. лаб. химии каликсаренов ИОФХ им.А.Е.Арбузова, зав. каф. органической химии К(П)ФУ, igor.antipin@ksu.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.