УДК 544.77.023.55: 544.77.022.532

И. Р. Низамеев, Е. С. Нефедьев, М. К. Кадиров

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛАСТЕРЫ ОКТИЛФЕНОЛ ЭТИЛЕН ОКСИДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

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

При помощи атомно-силовой микроскопии изучена агрегация октилфенол этилен оксида в диапазоне концентраций $2.9\cdot10^{-3}$-$29\cdot10^{-3}$ М на поверхности пиролитического графита. Показано, что данное соединение на твердой гидрофобной поверхности образует дискообразные агрегаты с соотношением горизонтальных и поперечных размеров 30:1. Размеры и форма агрегатов практически не зависят от концентрации данного соединения и стабильны. В работе дается систематическое объяснение такого характера поверхностной агрегации изученного амфифила.

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

Using atomic force microscopy the aggregation of octylphenol ethylene-oxide on pyrolytic graphite surface was studied in the concentration range of $2.9\cdot10^{-3}$-$29\cdot10^{-3}$ M. It was shown the compound forms disk aggregates on the solid hydrophobic surface. Horizontal and vertical sizes ratio is 30:1. Size and shape of these aggregates are almost independent of a concentration of the compound. This paper presents a systematic explanation of nature of investigated amphiphile'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 [1].

Из литературы известно [2-6], 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 [7]. 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 [8-15].

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.

1. Экспериментальная часть

В настоящей работе изучены особенности агрегации октилфенол этилен оксида *Triton X-100*, структурная формула которого приведена на рис. 1.

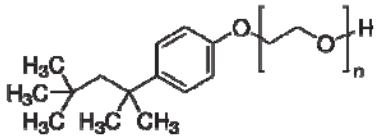

Рис. 1 – Структурная формула *Triton X-100*

Неионное поверхностно-активное вещество *Triton X-100* являются коммерчески доступным реактивом.

Исследование поверхностных агрегатов производилась приготовлением их коллоидных растворов при различных концентрациях ($2.9 \cdot 10^{-3}$-$29 \cdot 10^{-3}$ *M*) и нанесением на соответствующую твердую подложку. При получении поверхностных агрегатов жидкость удалялась испарением с поверхности. В качестве подложки использовался высокоориентированный пиролитический графит (HOPG) производства Veeco.

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 RTESP (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).

2. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлен характерный вид агрегатов октилфенол этилен оксида. Агрегаты, как правило, имеют дискообразную форму с незначительными отклонениями размеров от среднего значения (рис. 3).

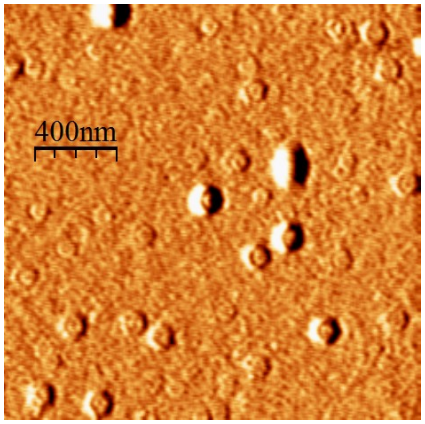

Рис. 2 – Поверхностные агрегаты, образованные соединением *Triton X-100*

Средний размер агрегатов на поверхности составляет 120 нм, причем этот размер достаточно стабильный, и отклонения от него незначительны.

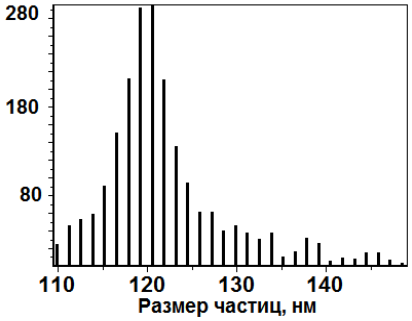

Рис. 3 – Распределение частиц соединения *Triton X-100* по размерам (C = 0.0002 M)

При концентрации 0.0002 M отношение поперечных и вертикальных размеров образованных на поверхности структур составляет 30:1. Образование таких плоских агрегатов можно объяснить исходя из структуры молекулы ПАВ. В отличие от любого ионогенного ПАВ, гидрофобная головная группа не обладает электростатическим зарядом. Молекулы *Triton X-100* не испытывают электростатического отталкивания и, следовательно, могут располагаться друг к другу плотнее. Головная группа *Triton X-100* достаточно крупная, благодаря алкильному радикалу [16], чтобы под ее тяжестью образовать плоские плотно упакованные диски.

3. Заключение

Таким образом, установлено, что неионное поверхностно-активное вещество *Triton X-100*, благодаря особенностям строения молекулы, образует дискообразные структуры со стабильным размером 120 нм.

Работа выполнена по ПНР 4 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.

Авторы выражают благодарность зав. лабораторией высокоорганизованных сред ИОФХ им. А.Е. Арбузова Захаровой Л.Я. за помощь в обсуждении результатов.

Литература

1. Низамеев, И.Р. Супрамолекулярные кластеры сульфотозилатного пиримидинофана на поверхности пиролитического графита / И.Р. Низамеев, Е.С. Нефедьев, Л.Я. Захарова, М.К. Кадиров // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №7. – С.31-34.
2. 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.
3. 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.
4. Яштулов, Н.А. Нанопористые композитные катализаторы для микромощных источников тока / Н.А. Яштулов, С.С. Гаврин // Наноиндустрия. – 2007. – №2. – С.36-39.
5. 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.
6. Литвинов, А.И. Особенности применения спинового зонда 10-МЕ-ФТН при изучении структурных перестроек агрегатов смешанных ионных ПАВ / А.И. Литвинов, К.В. Холин, В.И. Морозов, М.К. Кадиров, Е.С. Нефедьев // Вестник Казанского технологического университета. -2012. -15. - с.104-106.
7. 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.
8. Готлиб, Ю.Г. Физическая кинетика макромолекул / Ю.Г. Готлиб, А.А. Даринский, Ю.Е. Светлов. – Л.: Химия, 1986. – 271с.
9. 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.
10. 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. Кадиров // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №3. – С.126-131.
11. Низамеев, И.Р. Самоорганизованные монослои некоторых каликсаренов на твердой поверхноти: методы определения толщины / И.Р. Низамеев, Р.А. Сафиуллин, Е.С. Нефедьев, М.К. Кадиров, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин, Н.Б. Мельникова, Е.Н. Кочетков // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №14. – С.35-38.
12. Холин, К.В. Электрохимическое генерирование и мониторинг методами ЭПР и электрохимии парамагнитных центров в комплексе Ru(bpy)3 / К.В. Холин, М.И. Валитов, Д.М. Кадирова, В.А. Бурилов, А.Р. Мустафина, М.К. Кадиров // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. -11. - с.240-242.
13. Холин, К.В. Электрохимия-ЭПР бирадикала на основе пиразолзамещенных нитронилнитроксильных радикалов с полиметиленовым связующим фрагментом / К.В. Холин, М.К. Кадиров, Е.В. Третьяков, В.И. Овчаренко, О.Г. Синяшин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - №12. - с.162-166.
14. Будникова, Ю.Г. Электрохимия нитронил- и иминонитроксилов / Ю.Г. Будникова, Т.В. Грязнова, М.К. Кадиров, Е В. Третьяков, К.В. Холин, В.И. Овчаренко, Р.З. Сагдеев, О.Г. Синяшин // Журнал физической химии. - 2009. – Т.83. - №11. - с.2169-2174.
15. Кадиров, М.К. Циклическая вольтамперометрия нитронил- и иминонитроксилов, детектируемая методом электронного парамагнитного резонанса / М.К. Кадиров, Е.В. Третьяков, Ю.Г. Будникова, К.В. Холин, М.И. Валитов, В.Н. Вавилова, В.И. Овчаренко, Р.З. Сагдеев, О.Г. Синяшин // Журнал физической химии. – 2009. – Т.83. - №12. - с.1-8.
16. Seiedi, O. Atomic Force Microscopy (AFM) Investigation on the Surfactant Wettability Alteration Mechanism of Aged Mica Mineral Surfaces / O. Seiedi, M. Rahbar, M. Nabipour, M.A. Emadi, M.H. Ghatee, Sh. Ayatollahi // Energy Fuels. – 2011. – V.25. – P.183-188.

© И. Р. Низамеев - к.х.н., мл. науч. сотр. лаб. ЭХС ИОФХ им. А. Е. Арбузова, доц. каф. физики КНИТУ, irek.rash@gmail.com; **М. К. Кадиров -** д.х.н., ст. науч. сотр. той же лаборатории, проф. каф. физики КНИТУ, kamaka59@gmail.com; **Е. С. Нефедьев -** д.х.н., проф., зав. каф. физики КНИТУ, nefediev@kstu.ru.