

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-цианопро-покси-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 (ITO). 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 ОН 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 ITO 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 ITO 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 ITO 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 ITO 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^+