

УДК 541.165

**ВКЛАД АГРЕГАЦИИ В РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА
ГЕМИЦИАНИНОВОГО ХРОМОИОНОФОРА НА МЕЖФАЗНОЙ
ГРАНИЦЕ¹**

Александрова А.В.^{1,2}, Шокуров А.В.¹, Райтман О.А.¹, Арсланов В.В.¹,
Селектор С.Л.¹

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4,*

² *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл, 9
e-mail: pcss_lab@mail.ru*

Показано, что ингибирование агрегации в монослоях дитиа-аза-краун-содержащего гемицианина может быть реализовано посредством использования двумерной инертной матрицы.

ВВЕДЕНИЕ

Создание тонкопленочных чувствительных элементов сенсоров, для селективного определения катионов экологически-опасных токсичных металлов является одной из важнейших практических задач современной супрамолекулярной химии [1, 2]. Большое число исследовательских групп по всему миру занято разработкой новых органических соединений, способных связывать необходимые аналиты и генерировать значимый сигнал отклика на это взаимодействие. Особое внимание с этой точки зрения привлекают краун-эфир и их гетероатомные производные, способные селективно образовывать комплексы с целым рядом катионов различных металлов [2–5]. Сопряжение такой ионофорной группы с гемицианиновым кра-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, проекты № 16-33-60024 мол_а_дк и 16-29-05272 офм_м

сителем позволяет получать оптический отклик на процессы комплексообразования.

Однако, практическое применение любых соединений в качестве активных компонентов чувствительных элементов твердотельных сенсоров невозможно без формирования на поверхности твердый субстрат/анализируемая среда эффективной структурной организации, обеспечивающей необходимую доступность ионофорных фрагментов. Например, во многих случаях процессы комплексообразования могут быть существенно затруднены в результате агрегации хромоионофоров [6–8]. Одним из основных подходов, применяемых для решения этой проблемы, является использование полимерных матриц. При этом зачастую распределение и ориентация ионофоров в таких системах оказывается хаотичной и не оптимальной для взаимодействия с аналитом [9–11]. С этой точки зрения, метод Ленгмюра-Блоджетт, который позволяет формировать на твердых подложках ультратонкие пленки с необходимой молекулярной организацией, обладает несомненными преимуществами перед другими подходами. Причем настройка структуры получаемых пленок может осуществляться в монослое-прекурсор и за счет варьирования химической структуры исследуемого соединения [12, 14], и с помощью латерального сжатия монослоя до необходимой плотности [15, 16], и путём введения в его состав инертного матричного компонента [17–19].

В связи с этим, данная работа посвящена исследованию возможности ингибирования агрегации дифильного краун-замещенного гемицианинового хромоионофора в монослоях Ленгмюра с помощью инертного разбавляющего агента с целью улучшения его рецепторных свойств по отношению к катионам ртути.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез перхлорат 4-{(E)-2-[4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азапентадекан-10-ил)-фенил] винил}-1-докозилпиридиния (ChIP21) проводился по ранее описанной методике [12]. Химическая структура дан-

ного соединения показана на Рис. 1.

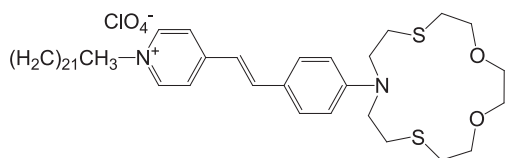


Рис. 1. Химическая структура гемецианового хромоинофора ChIP21 .

Цетиловый спирт (Fluka) и перхлорат ртути (II) (Aldrich) в работе использовались без последующей очистки. Монослои краун-содержащего гемецианового хромоинофора ChIP21 формиро-

вали из 10^{-4} М растворов в свежеперегнанном хлороформе. В качестве субфазы использовали деионизированную воду (18,2 Мом см, «Водолей», НПП «Химэлектроника»). Для нанесения формирующих монослои растворов на водную субфазу использовали микропипетки Gilson «Distri-man».

Изотермы сжатия монослоев получали с помощью установки 1000-2 KSV Minitrough (Финляндия), оборудованной химически инертной тefлоновой ванной Ленгмюра, полиацетальными гидрофильными барьерами и весами Вильгельми с платиновой пластинкой для определения поверхностного давления монослоя. После нанесения монослоя выдерживали в течение 15 мин для испарения растворителя с поверхности субфазы, а затем сжимали со скоростью 10 мм/мин. Все исследования проводили при постоянной температуре субфазы 20 ± 1 °С.

Дифференциальные электронные спектры поглощения монослоев на поверхности водной субфазы в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм регистрировали с помощью оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048 FT-SPU (Нидерланды). Рефлектометрический пробник UV/VIS с диаметром волокна 400 мкм, объединенный с 6-волоконным облучающим кабелем, располагали перпендикулярно исследуемой поверхности на расстоянии 2-3 мм от монослоя. В качестве базовой линии использовали сигнал,

отраженный от поверхности субфазы непосредственно перед нанесением монослоя. Более подробно методика измерений описана в [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что монослои дитиа-аза-краун-содержащих гемицианинов на поверхности деионизированной воды склонны к агрегации по типу «голова-к-хвосту», что существенно снижает доступность ионофорного краун-эфирного фрагмента для анализа [8]. В то же время, предорганизация такого монослоя инертными катионами бария в субфазе приводит к ингибированию подобной агрегации, что в свою очередь обеспечивает значительное улучшение рецепторных свойств системы [8].

Другим способом предотвращения образования агрегатов является введение исследуемого соединения в двумерную инертную матрицу путём формирования смешанного монослоя. В данной работе в качестве матрицы был выбран цетиловый спирт, так как он обладает необходимой дифильностью для образования стабильных монослоёв и при этом не взаимодействует с катионами металлов. Для изучения совместимости компонентов выбранной системы нами был исследован смешанный монослой краун-содержащего гемицианинового хромоионофора в смеси с цетиловым спиртом в соотношении ChIP21:CetylOH 1:10.

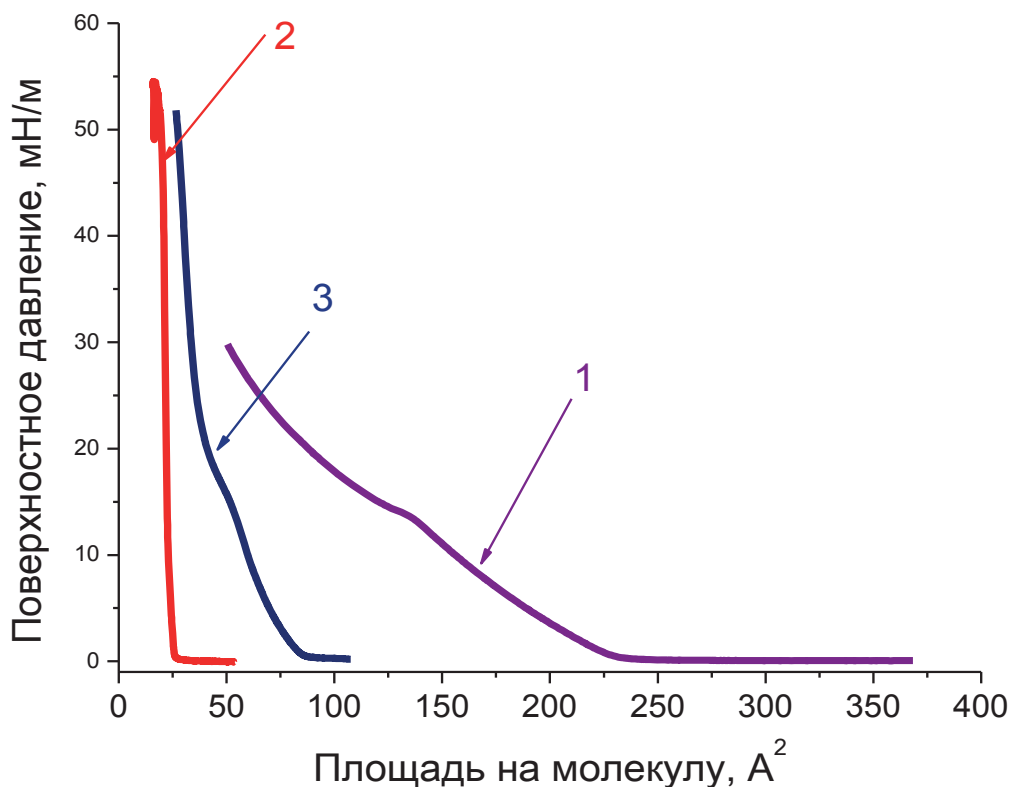


Рис. 2. Изотермы сжатия индивидуальных монослоев (1) ChIP21 и (2) CetylOH, а также смешанного монослоя ChIP21:CetylOH в соотношении (3) 1:10.

Совместимость компонентов такого смешанного монослоя можно оценить по значению площади, приходящейся на одну молекулу цетилового спирта в монослое. Как и следовало ожидать, сопоставление изотерм сжатия индивидуальных и смешанного монослоёв (рис. 2) показывает, что вклад ChIP21 в молекулярную площадь смешанного монослоя состава 1:10, выраженную на одну молекулу CetOH, существенно превышает площадь, приходящуюся на 0,1 молекулы хромоинофора в индивидуальном монослое. По-видимому, это связано с тем, что ChIP21 в смешанном монослое на поверхности раздела находится в неагрегированном состоянии, вследствие чего и занимает большую площадь. Такой эффект хорошо согласуется с описанным ранее в [8, 12] ростом молекулярной площади монослоя при ингибировании агрегации «голова-к-хвосту» катионами бария, присутствующими в субфазе. Об отсутствии агрегации в смешанных монослоях даже при высоких значениях поверхностного давления свидетельствуют и полученные спектры поглощения.

Процесс комплексообразования в монослое нами регистрировался по изменению спектров поглощения так же, как и в проведенных ранее исследованиях [12]. В случае индивидуального монослоя ChIP21 минимальная концентрация аналита, при которой были зарегистрированы спектральные изменения, составила $5 \cdot 10^{-4}$ М (рис. 3а).

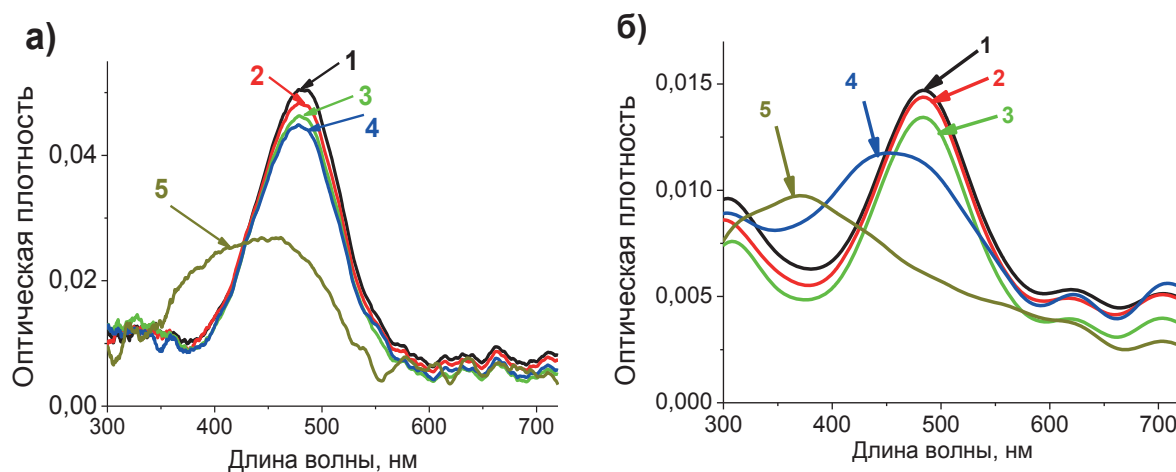


Рис. 3. Типичные спектры поглощения (а) индивидуального монослоя ChIP21 и (б) смешанного монослоя ChIP21:CetylOH в соотношении 1:10, сжатых до поверхностного давления 10 мН/м (1), а также при введении различной концентрации катионов ртути: (2) $1 \cdot 10^{-6}$, (3) $1 \cdot 10^{-5}$, (4) $1 \cdot 10^{-4}$, и (5) $5 \cdot 10^{-4}$ М.

Аналогичные исследования, проведенные для смешанных монослоев ChIP21:CetylOH состава 1:10 показали, что спектральный отклик на катионы ртути наблюдается уже при концентрации аналита 10^{-4} М (рис. 3б). То есть, порог чувствительности для такой системы ниже в 5 раз. Следует отметить, что интенсивность регистрируемых спектров поглощения в случае смешанного монослоя гораздо ниже, чем эти значения для индивидуального монослоя, что обусловлено меньшим количеством молекул хромофора на единицу площади в монослое.

Таким образом, показано, что ингибирование агрегации в монослоях дитиа-аза-краун-содержащего гемицианина может быть реализовано посредством использования двумерной инертной матрицы. Такой подход позволяет добиться существенного улучшения рецепторных свойств исследуемой системы – порог чувствительности при оптическом сигнале отклика снижается в 5 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fabrizzi L., Poggi A.* /Sensors and switches from supramolecular chemistry/ Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry, 1995. V.24, №3. P.197.
2. *Gokel G.W., Leevy W.M., Weber M.E.* /Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models/ Chem. Rev. 2004. V.104, №5. P.2723–2750.
3. *Buschmann H.-J., Mutihac R.-C., Schollmeyer E.* /Interactions between Crown Ethers and Water, Methanol, Acetone, and Acetonitrile in Halogenated Solvents/ J. Solution Chem. 2010. V.39, №2. P.291–299.
4. *Gromov S.P., Dmitrieva S.N., Vedernikov A.I., Kurchavov N.A., Kuz'mina L.G., Sazonov S.K., Strelenko Y.A., Alfimov M. V., Howard J.A.K., Ushakov E.N.* /Synthesis, Structure, and Characterization of Chromo(fluoro)ionophores with Cation-Triggered Emission Based on N - Methylaza-Crown-Ether Styryl Dyes/ J. Org. Chem. American Chemical Society, 2013. V.78, №19. P.9834–9847.
5. *Bradshaw J.S., Krakowiak K.E., Izatt R.M.* The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Aza-Crown Macrocycles. John Wiley & Sons, 2009. 885 p.
6. *Kryukov E.Y., Feofanov A. V., Oleinikov V.A., Vereshchetin V.P., Zaitsev S.Y., Gromov S.P., Fedorova O.A., Maskevich S.A., Kivach L.N., Zubov V.P., Nabiev L.R., Alfimov M. V.* /Aggregation and photoisomerization of amphiphilic crown-ether styryl dye in monolayers at the interface/ Russ. Chem. Bull. 1996. V.45, №10. P.2362–2368.
7. *Krishanu R., Nakahara H.* /Spectroscopic and Structural Studies of Cyanine Dyes in Functionalized Langmuir – Blodgett Films : Electron and Energy Transfer Processes/ J. Appl. Phys. 2001. V.40, №8. P.5095–5104.
8. *Shokurov A. V., Silant'yeva D.A., Arslanov V. V., Selektor S.L.* /Factors Affecting the Structural Organization of Hemicyanine Chromoionophores in Langmuir Monolayers/ Macroheterocycles. 2016. V.9, №4. P.395–401.

9. *Marsella M.J., Swager T.M.* /Designing conducting polymer-based sensors: selective ionochromic response in crown ether-containing polythiophenes/ *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 1993. V.115, №25. P.12214–12215.
10. *Zaitsev S.Y., Varlamova E.A., Tsarkova M.S., Staroverova I.N., Gogasov K.A., Gromov S.P., Alfimov M. V., Turshatov A.A., Möbius D.* /Polymer films with an amphiphilic crown-ether styryl dye as a prototype of chemosensing materials/ *Mendeleev Commun.* 2006. V.16, №6. P.300–301.
11. *Mayes A.G., Blyth J., Millington R.B., Lowe C.R.* /Metal ion-sensitive holographic sensors./ *Anal. Chem.* 2002. V.74, №15. P.3649–3657.
12. *Shokurov A. V., Alexandrova A. V., Lukovskaya E. V., Arslanov V. V., Selektor S.L.* /The Effect of Alkyl Substituent Length on Receptor Properties of Dithiaaza-Crown-Hemicyanine Monolayers/ *Macroheterocycles.* 2017. V.10, №4–5. P.560–566.
13. *Chibisov A.K., Zakharova G. V., Gorner H.* /Effects of substituents in the polymethine chain on the photoprocesses in indodicarbocyanine dyes/ *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V.92, №24. P.4917.
14. *Qian D.J., Nakamura C., Miyake J.* /Monolayers of a series of viologen derivatives and the electrochemical properties in Langmuir-Blodgett films/ *Thin Solid Films.* 2000. V.374, №1. P.125–133.
15. *Apetrei C., Alessio P., Constantino C.J.L., de Saja J.A., Rodriguez-Mendez M.L., Pavinatto F.J., Ramos Fernandes E.G., Zucolotto V., Oliveira O.N.* /Biomimetic biosensor based on lipidic layers containing tyrosinase and lutetium bisphthalocyanine for the detection of antioxidants./ *Biosens. Bioelectron.* Elsevier B.V., 2011. V.26, №5. P.2513–2519.
16. *Tanaka H., Mizutani T., Kuroda S.* /Control of formation and molecular orientation of J-aggregates in Langmuir–Blodgett films of mixed merocyanine dyes/ *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2006.

- V.284–285. P.97–102.
17. *Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Möbius D., Zaitsev S.Y.* /Mixed Langmuir monolayers of an amphiphilic chromo-ionophore and the phospholipid DMPC/ *Appl. Surf. Sci.* 2005. V.246, №4. P.377–380.
 18. *Polymeropoulos E.E.E., Möbius D., Kuhn H.* /Monolayer assemblies with functional units of sensitizing and conducting molecular components: Photovoltage, dark conduction and photoconduction in systems with aluminium and barium electrodes/ *Thin Solid Films.* 1980. V.68, №1. P.173–190.
 19. *Cordroch W., Möbius D.* /Incorporation of non-amphiphilic compounds into host monolayers/ *Thin Solid Films.* 1992. V.210–211, PART 1. P.135–137.
 20. *Стучебрюков С.Д., Селектор С.Л., Силантьева Д.А., Шокуров А.В.* /Особенности спектров отражения и пропускания ультратонких пленок при нормальном падении света/ *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2013. V.49, №2. P.194–203.