

О.Н. Безкровная, Ю.Н. Саввин, М.В. Добротворская

ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ВОДОРАСТВОРИМОГО КОМПЛЕКСА РУТЕНИЯ, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА ПОЛИАМИДОКСИКИСЛОТЕ ПОЛИ-(4,4'-ДИФЕНИЛОКСИД)-2-КАРБОКСИИЗОФТАЛАМИДА *

Исследованы процессы формирования пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на основе поли-(4,4'-дифенилоксид)-2-карбоксиизофталамида (РА) и водорастворимого комплекса (трис(2,2-пиридил)рутений (II) хлоридгексагидрата (Rut)). Показано, что конформационные превращения при сжатии монослоев обусловлены вытеснением комплекса с границы раздела вода—воздух в объем субфазы. Установлено, что сжимаемость монослоя системы (РА—Rut) меньше, чем в монослое системы стеариновая кислота—Rut. Методами оптической и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определено, что при одинаковом количестве монослоев в ЛБ-пленках адсорбция комплекса рутения на монослой полимера выше, чем в стеариновой кислоте.

Комплексы рутения (II) с бипиридиловыми лигандами, благодаря низким окислительно-восстановительным потенциалам и хемилюминесцентным свойствам, в настоящее время интенсивно исследуются с целью разработки селективных химических и биологических сенсорных систем [1, 2]. Обычно такие комплексы в “рабочем” состоянии находятся либо в соответствующем растворе, либо в органических (чаще полимерных) пленках. Причем вследствие ограниченной растворимости в полимерных матрицах его предельная концентрация обычно невелика [1—5].

Особый интерес представляют высокоорганизованные пленки, целиком или частично состоящие из хемилюминесцентных молекул с контролируемой ориентацией и распределением в объеме этих структур. Основным методом формирования таких молекулярных ансамблей, как известно, является метод Ленгмюра–Блоджетт [4—7]. В настоящее время проведены исследования ЛБ-пленок как на основе амфифильных комплексов рутения [3], так и водорастворимых, полученных методом темплатного синтеза [4, 5].

В качестве темплатной системы для формирования монослоев комплексов рутения использована ароматическая полиаминокислота, в частности, полифенилоксидикарбоксиизофталамидная кислота, прекурсор для широко используемых полиимидов [6].

Однако указанная выше полиаминокислота не обладает достаточной гидрофобностью для формирования стабильных ленгмюровских монослоев на границе раздела вода—воздух [8]. Известные способы увеличения стабильности неленгмюровских соединений включают химическую прививку длинноцепочечных углеводородных ради-

калов ($-C_{17}H_{35}$ и выше) к карбоксильной группе, совместное нанесение на поверхность субфазы полиаминокислоты и соответствующего амина со спонтанным образованием амфифильной полимерной соли [8] и введение в водную субфазу двухвалентных ионов металлов с образованием нерастворимой поверхностной соли [9].

Практически отсутствие работ по изучению моно- и мультислойных пленок ЛБ на основе комплексов рутения и полиаминокислоты послужило стимулом проведения настоящих исследований.

Целью работы является изучение условий формирования ленгмюровских монослоев водорастворимых комплексов (трис(2,2-пиридил)рутений (II) хлоридгексагидрата на темплатах на основе олигомера полифенилоксидикарбоксиизофталамида.

В работе использована стеариновая кислота (HSt); октадециловый спирт (ODS) квалификации х.ч.; полиаминокислота — поли-(4,4'-дифенилоксид)-2-карбоксиизофталамид (рис. 1, а); водорастворимый комплекс рутения — (трис(2,2-пиридил)рутений (II) хлоридгексагидрат (Rut) фирмы Aldrich (рис. 1, б).

Исходные растворы HSt и ODS (для стабилизации РА на границе раздела вода—воздух, с молярным отношением РА:ODS = 2:1) с концентрациями $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ готовили в хлороформе квалификации х.ч., раствор РА ($1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) — в смеси растворителей хлороформ—диметилформамид (х.ч.), взятых в соотношении 1:1. В качестве субфазы использовали растворы комплекса рутения в бидистиллированной воде с концентрациями $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹.

Процесс формирования монослоев и изучение их поверхностных изотерм сжатия проводили в ленгмюровской ванне (НИОПИК, Москва). По-

* Работа выполнена при частичной поддержке гранта УНТЦ G-77.

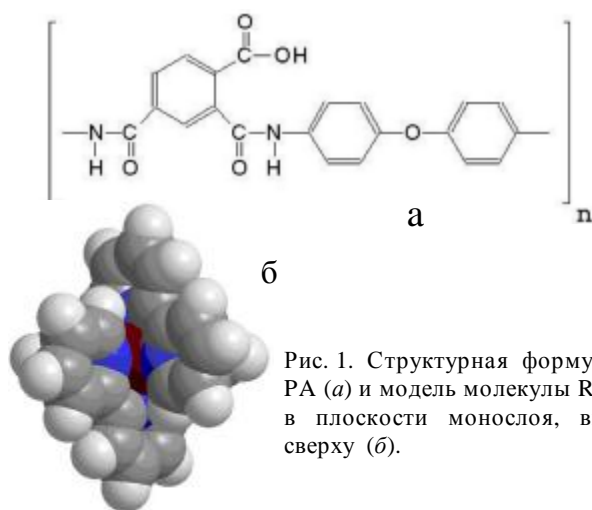


Рис. 1. Структурная формула PA (а) и модель молекулы Rut в плоскости монослоя, вид сверху (б).

верхностное давление, π , регистрировали с помощью весов Вильгельми с точностью измерения $\pm 0.3 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ ($20.0 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$). Состояние монослоев на поверхности водной субфазы исследовали путем построения изотерм сжатия (π — A -изотерм), где A — площадь, приходящаяся на молекулу (для монослоя HSt), или одно полимерное звено (для системы PA—ODS). Точность измерения площади на молекулу (звено) составляла $\pm 1\div 2 \text{ \AA}^2$. По изотермам сжатия определяли давления переноса монослоев на подложку для исследованных систем: $\pi = 30 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ для HSt и PA—ODS; $25 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ для PA, соответствующие области наиболее конденсированного состояния и давление коллапса, π_c . Растворы HSt, PA и PA—ODS капельным способом наносили на поверхность водной субфазы с растворенным комплексом рутения, выдерживали 5 мин (для растекания монослоя на поверхности воды и испарения растворителя) и затем сжимали со скоростью $3 \text{ см}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Значения pH (± 0.04) контролировали с помощью иономера И-160М со стеклянным электродом как индикаторным и стандартным хлоридсеребряным электродом в качестве электрода сравнения. Спектры поглощения и люминесценции ЛБ-пленок измеряли на спектрофотометрах Spectord M 40 и СДЛ-2 соответственно. Элементный анализ ЛБ-пленок на подложках проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре XPS-800 Kratos, определяя относительную интегральную интенсивность линий спектра фотоэлектронов $\text{C}1s$, $\text{O}1s$, $\text{Si}2p$ и $\text{Ru}3p$ остовных оболочек. Толщина анализируемых слоев пленки $\sim 5\text{—}10 \text{ нм}$.

Известно, что положительно заряженные бипиридиловые комплексы двухвалентного рутения

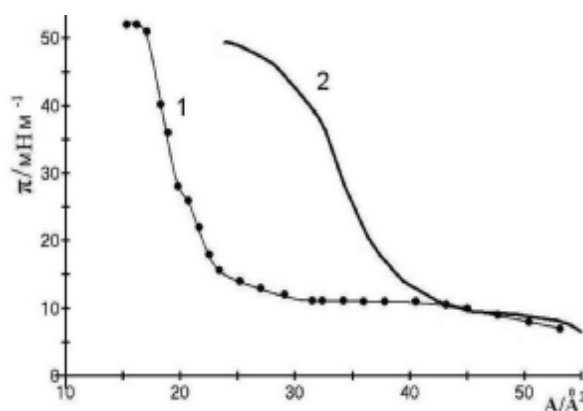


Рис. 2. π — A -изотермы монослоев HSt (1) и смеси PA—ODS (2:1) (2). Монослои получены на субфазе, содержащей Rut с концентрацией $1\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, pH 4.9.

могут быть иммобилизованы на отрицательно заряженные монослои лентгюреновых соединений. В результате адсорбции Rut на монослой HSt на поверхности водной субфазы образуются амфифильные ионные пары HSt—Rut [4, 5]. На изотермах сжатия (рис. 2) в области значений, соответственно, $\pi = 7\div 12 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (для монослоя HSt) и $\pi = 10\div 11 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (PA—ODS) появляется плато, означающее конформационную перестройку в монослое, обусловленную, предположительно, “выдавливанием” молекул Rut с границы раздела вода—воздух при сжатии монослоя в объем субфазы. Поверхностное давление, при котором наступает коллапс монослоя, составляет для пленок HSt и PA—ODS 52 и $47 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ соответственно. С увеличением π уменьшается сжимаемость монослоев ($\delta = -(1/A)(\partial A/\partial \pi)_T$ [7]), что связано с переходом молекул в более плотное конденсированное состояние. При поверхностных давлениях 15 и $30 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ величина δ снижается для монослоев HSt и PA—ODS: с 0.047 до $0.023 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ и с 0.026 до $0.005 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ соответственно.

Площадь, приходящаяся на молекулу HSt (A_0 , полученная экстраполяцией прямолинейного участка π — A изотермы на ось абсцисс), составляет 21 \AA^2 [10] на чистой водной субфазе, а на субфазе, содержащей растворенный комплекс Rut — 23 \AA^2 . Наблюдаемое незначительное увеличение A_0 (на $2\text{—}3 \text{ \AA}^2$) согласуется с данными, представленными в работах [4, 5] и объясняется образованием на субфазе с Rut менее плотно упакованной структуры, чем на субфазе, не содержащей комплекс. В то же время расчетная площадь проекции молекулы Rut на границу раздела вода—воздух (метод AM1, МОРАС) составляет $\sim 100 \text{ \AA}^2$. Для системы PA—ODS (2:1) на субфазе с Rut площадь, приходяща-

яся на полимерное звено, составляет $\sim 42.5 \text{ \AA}^2$. Следовательно, на семь звеньев ПА в монослое может приходиться не более трех молекул Rut.

Сравнительный анализ спектров оптического поглощения для систем ПА—ODS—Rut, ПА—Rut и HSt—Rut показывает, что при одинаковом количестве слоев оптические плотности в длинноволновом максимуме поглощения относятся как 1:0.8:0.3 (рис. 3). Вероятно, имеет место более низкая адсорбируемость Rut на монослой HSt по

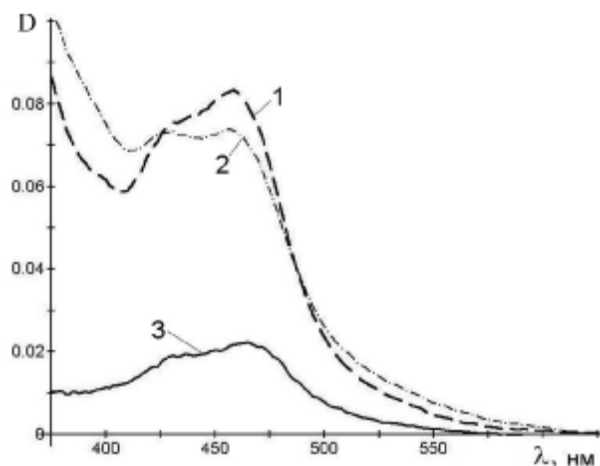


Рис. 3. Спектры поглощения пленок ЛБ, полученных на субфазе, содержащей Rut ($C_{\text{Rut}}=1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹): HSt (1), ПА (2), ПА—ODS (2:1) (3); $n=40$, pH 7.1. Спектры поглощения пленок ЛБ, не содержащих Rut, не вычитались.

сравнению с полимерным монослоем. Сопоставляя A_0 для HSt на субфазах, содержащих и не содержащих Rut, можно определить, что на 30 ± 5 молекул HSt приходится один Rut (то есть приблизительно из 30 молекул HSt только одна образует ионную пару с комплексом). Можно предположить, что большие расстояния между карбоксильными группами в полимерной цепи ПА, чем между молекулами HSt, приводят к уменьшению стерических затруднений при адсорбции Rut и формировании более плотного конденсированного состояния в системе ПА—Rut, чем в системе HSt—Rut. В то же время более высокая степень адсорбции Rut на монослой ПА связана с большей величиной констант диссоциации карбоксильных групп в ПА, чем в HSt [11]. Этот факт подтверждают измерения величин поглощения и данные элементного анализа (таблица).

По величине отношений атомарных концентраций (C/Si) химических элементов, входящих в пленку ЛБ и в подложку,

можно судить о степени покрытия подложки пленкой (метод РФЭС). Отличное от нуля отношение C/Si, означающее, что ЛБ-пленка не сплошная, может быть принято за меру "плотности" пленки.

Относительная "плотность" ЛБ-пленки примерно одинакова для монослоев HSt и ПА—ODS (соотношение C/Si для 6-ти слоев составляет 22 и 16 соответственно). При нанесении двух слоев "плотность" пленки снижается. При этом содержание комплекса рутения больше в полимерной пленке, чем в пленке HSt (0.1 % в первом случае и <0.01 % — во втором).

Влияние среды проявлялось в слабых bathochromных сдвигах максимума ($\lambda_{\text{макс}}$) полосы поглощения комплекса рутения в пленках ЛБ относительно водного раствора (рис. 3). В ЛБ-пленках HSt, ПА и водном растворе, соответственно, для Rut $\lambda_{\text{макс}}$ составляет: 465 ± 1 , 463 ± 1 и 453 ± 1 нм. Можно предположить, что эти сдвиги обусловлены уменьшением кулоновского взаимодействия заряженного комплекса с окружением в пленках ЛБ по сравнению с водным раствором вследствие уменьшения полярности окружения [4, 5].

Таким образом, методом ЛБ получены упорядоченные полимерные пленки с иммобилизованным бипиридиловым комплексом рутения. Наличие плато на изотермах сжатия для монослоев HSt и ПА—ODS свидетельствует о конформационных превращениях в монослой ПА при его сжатии, связанном с вытеснением комплекса с границы раздела вода—воздух в объем субфазы. Меньший коэффициент сжимаемости монослоя для системы ПА—ODS по сравнению с HSt на субфазе, содержащей комплекс Rut, свидетельствует о более плотном конденсированном состоянии полимерной пленки. Вероятно, большая степень адсорбции Rut на монослой полимера по сравнению с монослоем HSt обусловлена меньшим размерным несоответ-

Атомные концентрации химических элементов ($C_{\text{ат}}$, %) в структуре пленок ЛБ (результаты РФЭС)

Состав пленок ЛБ	C	O	Si	N	Ru	n	C/Si
HSt	83.6	11.9	3.8	0.7	<0.01	6	22.0
HSt	75.5	15.1	8.4	1.0	<0.01	2	8.9
ПА—ODS (2:1)	78.9	11.7	4.9	4.4	0.1	6	16.1
ПА—ODS (2:1)	63.7	21.2	11.1	4.0	<0.01	2	5.7

Примечание. Образцы выполнены на подложке SiO₂; n — количество слоев; пленки получены на субфазе, содержащей Rut с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, pH 7.0.

ствием в расположении карбоксильных групп в монослоях полиамидокислоты относительно HSt.

Авторы выражают благодарность профессору Н.О. Мchedлову-Петросяну и О.А. Жикол за плодотворное обсуждение результатов работы.

РЕЗЮМЕ. Досліджено процеси формування плівок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на основі полі-(4,4'-дифенілоксид)-2-карбоксіізофталаміду (РА) і водорозчинного комплексу (трис(2,2'-піридил)рутений (II) хлоридгексгидрата (Rut). Показано, що конформаційні перетворення в моношарах при стисненні обумовлені витісненням комплексу рутенію з межі розділу вода—повітря в об'єм субфази. Встановлено, що в полімерному моношарі системи РА—Rut стисливість менша, ніж в моношарі стеаринової кислоти. Адсорбція комплексу рутенію на моношар полімеру вище в порівнянні із стеариновою кислотою.

SUMMARY. The processes of Langmuir–Blodgett (LB) films formation on the basis of (4,4'-diphenyloxide)-4,6-dicarboxyisophthalamide (PA) and water-soluble of tris(2,2'-bipyridyl)dichlororuthenium (II) hexahydrate (Rut) are investigated. It is shown, that conformation transformations in monolayers at compression are caused by superseding of ruthenium complex from water—air interface in bulk of the subphase. The compressibility in the PA—Rut monolayer is less, than in a monolayer of the

stearic acid. By optical and XPS spectroscopy method is determined, that absorptions of the ruthenium complex on the polymer monolayer is more in comparison with a stearic acid monolayer at equal monolayer number.

1. Александрова Е.Л., Гойхман М.Я., Подешво И.В., Кудрявцев В.В. // Физика и техника полупроводников. -2003. -37, вып. 7. -С. 846—848.
2. Wolfbeis O.S., Klimant I., Werner T. et al. // Sensors and Actuators B. -1998. -51. - P. 17—24.
3. Zhang X., Bard A.J. // J. Phys. Chem. -1988. -92. -P. 5566—5569.
4. Samha H., DeArmond M.K. // Langmuir. -1994. -10. -P. 4157—4163.
5. DeArmond M.K., Samba H. // Ibid. -1994. -10. -P. 343, 344.
6. Арсланов В.В. // Успехи химии. -1994. -63, № 1. -P. 3—42.
7. Блинов Л.М. // Успехи физ. наук. -1989. -155, № 3. -С. 443—465.
8. Nishikata Y., Kakimoto M., Morikawa A., Imai Y. // Thin Solid Films. -1988. -160. -P. 15.
9. Bezkravnaya O.N., Mchedlov-Petrosyan N.O., Savvin Y.N. et al. // J. Braz. Chem. Soc.. -2006. -17, № 4. -P. 655, 666.
10. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Амбрамзона. -Ленинград: Химия, 1979.
11. Stability constant. -1964. -Vol 1, № 17.

Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков

Поступила 18.06.2007

УДК 544.773.2:543.395:678

Е.А. Стрельцова, А.Ф. Тымчук, И.В. Пузырева

АДСОРБЦИЯ И МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ ХЛОРИДОВ АЛКИЛПИРИДИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Изучены процессы адсорбции и мицеллообразования катионных ПАВ (хлоридов алкилпиридиния) в водных растворах в присутствии анионного полиэлектролита — полиакриламида. Рассчитаны значения поверхностной активности, адсорбции на границе раздела фаз раствор ПАВ—воздух, изменение стандартной свободной энергии Гиббса при адсорбции и мицеллообразовании хлоридов алкилпиридиния в присутствии полиакриламида.

В последние годы в работах, посвященных изучению коллоидно-химических свойств водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), особое внимание уделяется исследованию поведения ПАВ различной природы в присутствии полиэлектролитов (ПЭ) [1—6]. Это связано с тем, что смешанные системы ПАВ—ПЭ представляют интерес как модельные объекты для изучения сложных межмолекулярных взаимодействий, приводящих к

образованию различных супрамолекулярных структур, а также в прикладном аспекте — в экологии, химической технологии и биотехнологии [2, 7]. В этих системах между молекулами ПАВ и ПЭ в зависимости от их природы и условий (рН среды, температуры и др.) наблюдаются различные взаимодействия — электростатические, гидрофобные, диполь-дипольные, не исключено образование водородных связей [4, 8]. В результате свойства рас-

© Е.А. Стрельцова, А.Ф. Тымчук, И.В. Пузырева, 2008