МОНОСЛОИ ЛЕНГМЮРА АЗАКРАУН-ЭФИРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНА

Муравьев Антон Андреевич,
канд. хим. наук, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань
Иванова Екатерина Антоновна,
старший лаборант, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, г. Екатеринбург
Якупов Айрат Талгатович
студент, Казанский федеральный университет, г. Казань
DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2018.1.56.62-64

ABSTRACT

In this work, aggregation behavior of azacrown-ether derivatives on a macrocyclic calix[4]arene scaffold within ultrathin Langmuir films on water subphase is considered.

АННОТАЦИЯ

В работе рассматривается агрегационное поведение азакраун-эфирных производных на макроциклической платформе каликс[4]аренов в составе ультратонких пленок Ленгмюра на водной субфазе.

Key words: calixarenes, crown-ethers, Langmuir monolayers.

Ключевые слова: каликсарены, краун-эфиры, монослои Ленгмюра.

Манипуляция органическими молекулами является важной стратегией создания новых материалов и широко использует наноархитектонический подход, согласно которому супрамолекулярная структура задается физическими стимулами [2, с. 406]. Метод Ленгмюра является одним из фундаментальных подходов к получению ультратонких пленок и сочетает молекулярную предорганизацию на границе раздела фаз вода–воздух и формирование плотно упакованных монослоев в условиях латерального сжатия [3, с. 6477].

Примером предорганизованных платформ в органической и супрамолекулярной химии являются каликсареновые макроциклы, которые показали селективное комплексообразование ионов металлов в ходе жидкофазной экстракции и самосборки на границах раздела фаз [5, с. 214; 9, с. 15153]. Удобная итеро- и стереоселективная модификация данной платформы по сравнению с другими макроциклами позволила получить новый класс конъюгатов каликсарена – каликскраун-эфиры [8, с. 302], которые показали исключительную эффективность и селективность связывания ионов металлов [6, с.589].

Несмотря на способность каликсаренов формировать монослои Ленгмюра, в литературе мало исследовалось агрегационое поведение каликскраунов на водной субфазе. Поэтому целью данной работы является исследование агрегационного поведения амфифильных каликс[4]аренов в конфигурации *конус*, содержащих азакраун-эфирные фрагменты, на водной субфазе (Рис. 1).

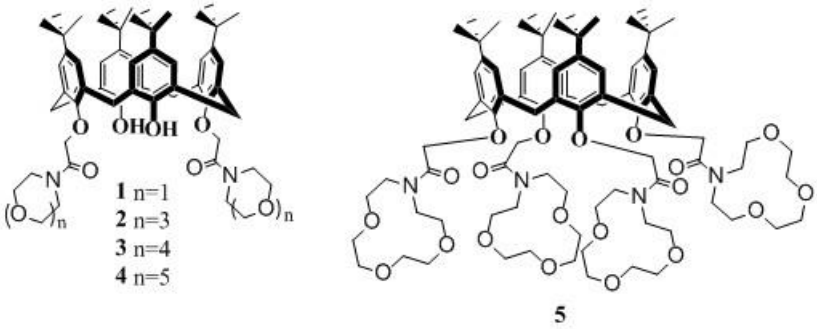

Рисунок 1. Структуры краун-эфирных лигандов 1–5.

Соединения **1**–**5** получали в соответствии с описанной методикой [1, с. 1738; 4, с. 905]. Характеризация структур соединений **1**–**5** была проведена с использованием физических методов анализа (ЯМР ^{1}H и ^{13}C, ИК-спектроскопия, MALDI TOF масс-спектрометрия, температура плавления).

Для получения монослоев соединений **1**–**5** был использован метод Ленгмюра. Первоначально были сформированы монослои лигандов **1**–**5**, нанесенных в растворе хлороформа (0.1 мг/мл; 0.07–0.12 мМ) на водную субфазу в тефлоновой ванне KSV NIMA, снабженной пластиной Вильгельми и двумя полиацетальными барьерами. Использованы следующие условия: время испарения наносимого растворителя – 15 минут, скорость сжатия монослоя – 2.5 см^2/мин, t=24 °C. Данные π–A изотерм обработаны в программных пакетах KSV Nima/Attension 2.2 и Origin. Растворы каликсаренов **1**–**5** наносились на границу раздела фаз вода–воздух

микрошприцом Hamilton со скоростью, при которой поверхностное давление не превышало 0.3 мН/м. Теоретические молекулярные площади лигандов **1**–**5** были рассчитаны методом ММ+ в программе Chem3D. Монослои были вертикально перенесены на кварцевую подложку (Флюорит, Россия).

Необходимым условием получения воспроизводимых изотерм поверхностное давление–молекулярная площадь является отсутствие агрегатов в наносимом растворе [7, с. 413]. Данные динамического светорассеяния 10^{-4} М растворов лигандов **1**–**5** в хлороформе показали отсутствие агрегатов в течение одной недели после приготовления раствора. Далее данные растворы лигандов были нанесены на водную субфазу и была снята зависимость поверхностного давления от молекулярной площади, управляемой путем сближения барьеров на ванной Ленгмюра. Изотермы сжатия и параметры монослоев приведены на Рис. 2 и Табл. 1. Как видно из Рис. 2, азакрауны **1**–**5** характеризуются на водной субфазе предельными молекулярными площадями (A_0) 118–255 Å^2 (Табл. 1). Минимизация энергии молекул лигандов **1**–**5** позволила вычислить молекулярные площади при вертикальной и горизонтальной ориентации азакраунов в составе монослоя ($A_\perp$ и $A_{||}$). Сопоставление рассчитанных и экспериментальных молекулярных площадей показывает, что азакрауны **1** (118 Å^2) и **2** (138 Å^2) формируют истинные монослои с вертикальной ориентацией молекул относительно водной субфазы с погружением азакраун-эфирных фрагментов в водную субфазу. При увеличении числа атомов кислорода в азакраун-эфирном фрагменте (соединения **3** и **4**) величина A_0 находится между вертикальными и горизонтальными ориентациями молекул относительно водной субфазы (193 Å^2 и 228 Å^2), что предполагает ориентацию, близкую к горизонтальной. В отличие от дистально дизамещенных на нижнем ободе азакраунов **1**–**4** для тетразамещенного продукта **5** сложно установить ориентацию молекул на водной субфазе вследствие близости расчетных площадей при вертикальной и горизонтальной ориентациях (224 и 234 Å^2). Модули сжатия (C_s^{-1}) лигандов **1**–**5** находятся в диапазоне 107–173 мН/м, что указывает на жидко-конденсированное состояние монослоев. Характерной особенностью изотерм лигандов **1** и **3** является наличие излома кривой при π~10 мН/м, который может быть связан с фазовым переходом монослоя, при этом величины модулей сжатия снижаются до ~50 мН/м (π<10 мН/м) и свидетельствуют о переходе жидко-растянутого состояния монослоя в жидко-конденсированное. Оценка взаимодействия молекул азакраунов в монослое в ходе циклов растяжения–сжатия на примере соединения **2** (Рис. 2) показала формирование петли гистерезиса, что указывает на сильные межмолекулярные взаимодействия, а также сжатие монослоя после первого цикла растяжения–сжатия, что свидетельствует о наличии в исходном монослое дефектов. Вследствие образования жестких монослоев на водной субфазе (давления коллапса монослоев выше 45 мН/м), все полученные монослои были успешно перенесены на твердую кварцевую подложку, при этом факторы переноса (TR) составляли величины 0.88–1.03.

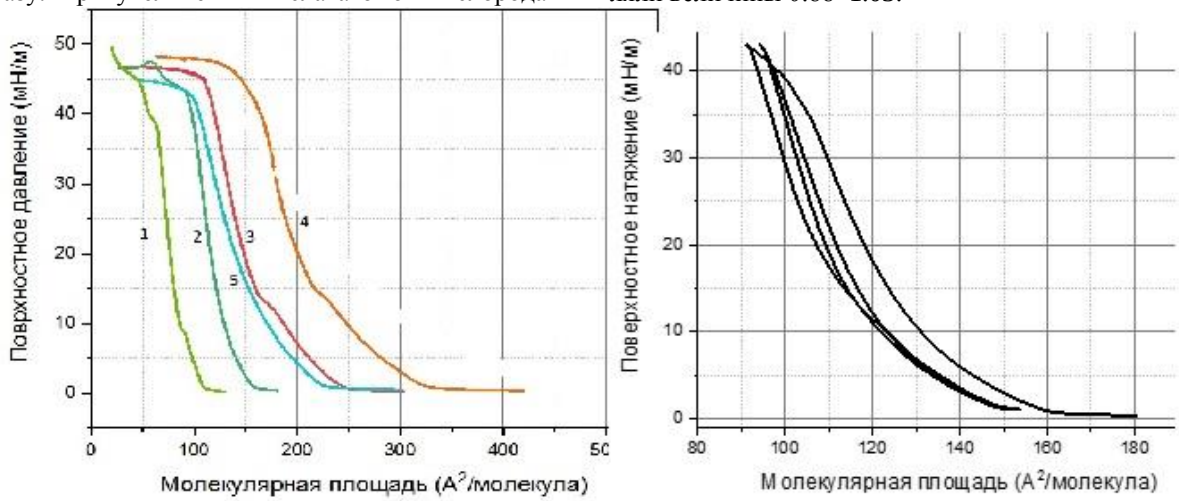

*Рисунок 2. Изотермы сжатия азакраунов **1**–**5** на водной субфазе и циклы растяжения–сжатия монослоя лиганда **2**.*

Таблица 1 Характеристики монослоев каликсаренов **1**–**5**: предельная молекулярная площадь (A_0), давление коллапса ($\pi_{колл}$), модуль сжатия (C_s^{-1}), фактор переноса монослоев (TR) и рассчитанные молекулярные площади лигандов **1**–**5** при вертикальной ($A_\perp$) и горизонтальной ориентациях ($A_{||}$)

Краун	A_0, Å^2/молек.	$\pi_{колл}$, мН/м	C_s^{-1}, мН/м	TR	$A_\perp$, Å^2/молек.	$A_{||}$, Å^2/молек.
1	118±4, 93±3	45±1	59, 140	0.88	117	160
2	138±4	47±1	155	0.93	130	209
3	255±8, 193±6	46±1	54, 143	0.91	127	210
4	225±7	46±1	173	1.03	167	248
5	177±5	45±1	107	0.97	234	224

Таким образом, было показано формирование истинных монослоев азакраун-эфирных лигандов **1**–**5** с разным числом атомов кислорода в краун-эфирном макроцикле. Молекулы морфолинового и азакраун-3 эфирного производных **1** и **2** ориентировались вертикально относительно водной субфазы, тогда как азакрауны с 4 и 5 атомами кислорода в азакрауне (**3** и **4**) формировали горизонтально ориентированные молекулы в монослое. Высокие давления коллапса (>45 мН/м) и наличие петли гистерезиса указывают на формирование жесткого монослоя с сильными межмолекулярными взаимодействиями. Полученные монослои лигандов **1**–**5** были успешно перенесены на твердую подложку с факторами переноса, близкими к 1.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 24П.

Список литературы:

1. Alekseeva E.A., Basok S.S., Mazepa A.V., Luk'yanenko A.P., Snurnikova O.V., Gren' A.I. *p-tert*-Butylcalix[4]arenes containing azacrown ether substituents at the lower rim as potential polytopic receptors // Russian Journal of General Chemistry. – 2013. – V. 83. – P. 1738–1743.

2. Ariga K., Ji Q., Nakanishi W., Hill J.P., Aono M. Nanoarchitectonics: a new materials horizon for nanotechnology // Materials Horizons. – 2015. – V. 2. – P. 406–413.

3. Ariga K., Yamauchi Yu., Mori, T., Hill J.P. 25th Anniversary article: What can be done with the Langmuir-Blodgett method? Recent developments and its critical role in materials science // Advanced Materials. – 2013. – V. 25. – P. 6477–6512.

4. Ivanova E.A., Prokhorova P.E., Morzherin Yu.Yu., Lukyanenko A.P., Alekseeva E.A., Basok S.S. 4-*tert*-Butylcalix[4]arenes containing azacrown ether substituents at the narrow rim as membrane carriers // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – V. 64. – P. 905—908.

5. Muravev A.A., Burilov V.A., Solov'eva S.E., Strel'nik A.G., Latypov S.K., Bazanova O.B., Sharafutdinova D.R., Antipin I.S., Konovalov A.I. Synthesis and fluorescent properties of thiacalix[4]arenes containing terpyridyl fragments at the lower rim // Russian Chemical Bulletin. – 2014. – V. 63. – P. 214–222.

6. Muravev A.A., Galieva F.B., Bazanova O.B., Sharafutdinova D.R., Solovieva S.E., Antipin I.S., Konovalov A.I. Thiacalix[4]monocrowns with terpyridine functional groups as new structural units for luminescent polynuclear lanthanide complexes // Supramolecular Chemistry. – 2016. – V. 28. – P. 589–600.

7. Muravev A.A., Knyazeva M.V., Safiullin R.A., Shokurov A.V., Solovieva S.E., Selektor S.L., Antipin I.S., Konovalov A.I. Nitrothiacalixarenes with alkyl groups at the lower rim: design, synthesis and aggregation behaviour at the air–water interface and in solution // Mendeleev Communications. – 2017. – V. 27. – P. 413–415.

8. Muravev A.A., Solovieva S.E., Kochetkov E.N., Mel'nikova N.B., Safiullin R.A., Kadirov M.K., Latypov S.K., Antipin I.S., Konovalov A.I. Azide–akyne click approach to the preparation of dendrimer–type multi(thia)calix[4]arenes with triazole linkers // Macroheterocycles. – 2013. – V. 6. – P. 302–307.

9. Solovieva S.E., Safiullin R.A., Kochetkov E.N., Melnikova N.B., Kadirov M.K., Popova E.V., Antipin I.S., Konovalov A.I. Langmuir monolayers and thin films of amphifilic thiacalix[4]arenes. Properties and matrix for the immobilization of cytochrome c // Langmuir. – 2014. – V. 30. – P. 15153–15161.

УДК 547.992

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ НА ПРОЦЕСС МОДИФИКАЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Джусипбеков У.Ж[1]., Нургалиева Г.О[1]., Мырзахметова Н.О[2]., Аргынбаева З.М.[2]

[1]АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Алматы, Казахстан (050010 Казахстан, г. Алматы, ул. Ш.Уалиханова, 106), e-mail: N_gulzipa@mail.ru

[2]Казахский государственный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан (050000, Алматы, ул. Айтеке би, 99, e-mail: nmyrzahmetova64@mail.ru)

THE INFLUENCE OF TIME ON A PROCESS OF MODIFICATION OF HUMIC ACIDS

[1] Dzhusipbekov U..Zh., [1] Nurgalieva G.O., [1] Bayahmetova Z.K., Myrzakhmetova, [2] N.O., Doszhanova[2] K.A.

[1] JSC "Institute of chemical sciences named after A. B. Bekturov", Almaty, Kazakhstan (050010 Kazakhstan, Almaty, street Shohan Ualikhanova, 106) e-mail: N_gulzipa@mail.ru

[2] «Kazakh State Women's Teacher Training University», Almaty, Kazakhstan(050000 Kazakhstan, Almaty, street Aiteke bi, 99) e-mail: nmyrzahmetova64@mail.ru

Настоящая статья посвящена исследованию закономерностей влияния времени на процесс модификации гуминовой кислоты разбавленными растворами серной и азотной кислот. В ходе проведенных экспериментальных работ установлено, что увеличение времени от 10 до 120 мин приводит к повышению выхода гуминовых кислот в модифицированных образцах до 55,48%, суммарного объема пор до 0,6028 см^3/г, обменной емкости 19,82 мг-экв/г, содержания карбоксильных групп до 2,1242 мг-экв/г и фенольных