

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

ПОВЫШЕНИЕ СЕНСОРНОГО ОТКЛИКА МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА КРАУН-ЗАМЕЩЕННОГО 1,8-НАФТАЛИМИДА НА КАТИОНЫ СЕРЕБРА ЗА СЧЕТ КАТИОН-ИНДУЦИРОВАННОЙ ПРЕДОРГАНИЗАЦИИ¹

© 2024 г. А. В. Александрова^a, А. В. Аракчеев^a, О. Ю. Графов^a,
П. А. Панченко^b, С. Л. Селектор^{a,*}

^a Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

* e-mail: sofs@list.ru

Поступила в редакцию 28.10.2024 г.

После доработки 14.11.2024 г.

Принята к публикации 18.11.2024 г.

Разработанный авторами ранее метод катион-индуцированной предорганизации монослоев Ленгмюра краун-содержащих хромоионофоров ионами бария, находящимися в субфазе, применен для повышения сенсорного отклика на ионы серебра тонкопленочных чувствительных элементов на основе дифильного краун-производного 1,8-нафталимида (*NICr*). Присутствие связанных ионов серебра в монослойной пленке *NICr*, перенесенной с субфазы, содержащей определяемые ионы, а также наличие взаимодействий между этими ионами и атомами серы краун-эфирной группы подтверждены методом РФЭС. Методом стоячих рентгеновских волн (СРВ) получены прямые доказательства того, что катионы бария остаются инертными по отношению к монослою *NICr*, в то время как катионы аналита локализуются в монослое в непосредственной близости от атомов серы ионофорных групп. Изучено влияние такой предорганизации на эффективность связывания ионов серебра монослоями *NICr* на межфазных границах. В качестве сигнала отклика на взаимодействие с аналитом использовались спектры флуоресценции монослоев и полученных из них пленок Ленгмюра–Блоджетт. Важно отметить, что в присутствии Ag^+ интенсивность флуоресценции исследуемых планарных систем возрастает, что наиболее удобно для регистрации (сенсоры “включения”). Продемонстрировано, что предорганизация монослоя приводит к увеличению сигнала отклика на связывание ионов серебра в 2–2,5 раза. Это подтверждает универсальность предложенного подхода и позволяет планировать дальнейшие исследования рассматриваемой системы для оптимизации ее характеристик.

Ключевые слова: монослои Ленгмюра, пленки Ленгмюра–Блоджетт, сенсоры включения, предорганизация, краун-эфиры, нафталимид, ионы серебра

DOI: 10.31857/S0044185624050072, EDN: MTRPCN

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и синтез органических молекул, способных проявлять флуоресцентные

модуляции при взаимодействии с аналитом, вызывают большой исследовательский интерес из-за широкого спектра возможностей их применения [1, 2]. Такие флуоресцентные датчики обладают рядом преимуществ, связанных с простотой синтеза, высокой чувствительностью и селективностью [3]. Более того, они представляют

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-00037

собой основу для разработки сенсоров для детектирования экологически важных аналитов.

Ионы серебра(I) являются одними из наиболее важных биологически активных катионов [4]. В зависимости от концентрации они проявляют различную степень токсичности по отношению к живым организмам [5, 6]. Причем в низких концентрациях ионы серебра(I) оказывают бактерицидное действие, однако высокие их дозы очень токсичны для водных организмов и человека. Эти ионы легко образуют в организме вредные комплексы с аминокислотами, нуклеиновыми кислотами и другими соединениями, поскольку ионы серебра(I) обладают высоким сродством к сульфгидрильным и аминогруппам [7]. Поэтому разработка и синтез новых сенсоров для эффективного обнаружения и мониторинга ионов Ag^+ является одной из важнейших тем исследований в области химии и биологии окружающей среды.

В последние годы неуклонно возрастает интерес к оптическим, флуоресцентным, электрохимическим и фотоэлектрическим свойствам 4-замещенных 1,8-нафталимидных соединений [8]. В частности, 1,8-нафталимидный флуорофор привлекает внимание благодаря своимestraиваемым фотофизическим характеристикам и синтетической универсальности, которая обеспечивает огромное разнообразие вариантов конструкции модульных молекул [9, 10]. Его спектры поглощения и флуоресценции находятся в УФ- и видимой областях, а их конкретные фотофизические параметры можно легко настроить посредством органического синтеза. Разнообразные функциональные модифицирующие группы легко вводятся либо в сам ароматический “нафталиновый” фрагмент, либо в “N-имидный участок”, что позволяет получать многообразие структур. Немаловажным достоинством таких систем является и способность нафталимида обеспечивать реализацию обнаружения аналита с помощью традиционного способа “включения” флуоресценции (“switch-on” датчики).

Известно, что азадитиа-краун-эфирные производные органических соединений являются селективными хемосенсорами по отношению к ионам серебра (I) [11,12]. В частности, на основе поливинилхлоридной матрицы, в которую вводилось дифильное производное 1,8-нафталимида, содержащее азадитиа-15-краун-5 эфирный рецептор (рис. 1), разработан композиционный материал, демонстрирующий значительное селективное усиление флуоресценции за счет образования комплексов с ионами Ag^+ в водном растворе [13].

Возможной причиной разгорания флуоресценции в такой системе является подавление процесса PET (photoinduced electron transfer) при координации катиона с краун-эфирным фрагментом [13, 14]. Аналогичное катионозависимое спектральное поведение наблюдалось у производных нафталимида, содержащих в N-арильном заместителе эфирный рецептор N-фенилазадитиа-15-краун-5 [15]. Однако следует подчеркнуть, что при введении флуороионофоров в полимерные матрицы доступность краун-эфирных групп, участвующих в распознавании аналита, остается далеко не оптимальной. Для оптимизации функциональных характеристик сенсорного фрагмента необходима его структурная настройка [16]. Получение организованной пленки с контролируемой супрамолекулярной архитектурой может быть реализовано с помощью метода Ленгмюра–Блоджетт, позволяющего формировать упорядоченные ультратонкие пленки на твердых подложках [17–19]. Ранее нами было установлено, что повышение эффективности взаимодействия монослоя краунированного гемицианинового красителя с аналитом может быть обеспечено за счет катион-индуцированной предорганизации, позволяющей заранее специфически ориентировать и упаковывать функциональные молекулы на границе раздела [17, 18, 20–22]. Очевидно, что расширение такого подхода на планарные системы на основе других соединений представляет большой практический интерес.

Поэтому в настоящем исследовании была поставлена задача оценить возможность использования такой катион-индуцированной оптимизации структуры монослоя для улучшения сенсорных характеристик планарных систем на основе дифильного краун-содержащего соединения другого класса – алкилированного производного 1,8-нафталимида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе исследованы монослои Ленгмюра и пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) дифильного производного 1,8-нафталимида, содержащего азадитиа-15-краун-5 эфирный рецептор *NICr* (рис. 1). Соединение *NICr* было получено из ранее описанного [13] 2-(4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азапентадекан-10-ил)фенил)-6-нитро-1H-бензо[d,e]изохинолин-1,3(2H)-диона (*NICr* NO_2) и октадекан-1-амин (RNH_2). Смесь *NICr*- NO_2 (211 мг, 0,372 ммоль), RNH_2 (300 мг, 1,116 ммоль)

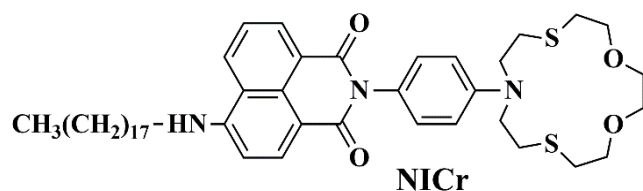


Рис. 1. Химическая структура дифлюоренильного азадити-а-краун-эфирного производного 1,8-нафталимида *NICr*.

и N,N-диметилформамида (6,0 мл) перемешивали в атмосфере аргона при 60°C в течение 7 ч. Растворитель удаляли под вакуумом, а остаток очищали колоночной хроматографией (SiO_2 , градиентное элюирование смесью растворителей PhH – EtOH). Полученный продукт перекристаллизовали из EtOH и получили 216 мг (74%) *NICr* в виде желтого твердого вещества. ^1H ЯМР (400,13 МГц, бензол- d_6 , 27°C, δ / ppm, J / Hz): 0,88 – 0,97 (м, 3H, CH_3), 1,17 – 1,44 (м, 32H, $16 \times \text{CH}_2$), 2,37 – 2,47 (м, 2H, $2 \times \text{CH}_2$), 2,71 – 2,86 (м, 6H, $3 \times \text{CH}_2$), 3,13 – 3,22 (м, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 3,36 – 3,44 (м, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 3,46 – 3,56 (м, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 4,67 (br. t, 1H, NH, $J = 5.1$), 6,36 (d, 1H, Ar, $J = 8.6$), 6,63 (d, 2H, Ar, $J = 8.9$), 7,06 – 7,14 (м, 1H, Ar), 7,29 (d, 2H, Ar, $J = 8.9$), 7,42 (d, 1H, Ar, $J = 8.6$), 8,71 – 8,81 (м, 2H, Ar).

Перхлораты серебра и бария (Aldrich) в работе использовались без последующей очистки. Для приготовления водных растворов солей бария и серебра использовали сверхчистую воду (8 МОм/см), полученную с помощью деионизатора “Водолей” (НПП “Химэлектроника”, Россия).

Монослои азадити-а-краун-эфирного производного 1,8-нафталимида *NICr* формировали из растворов концентрацией $0,645 \cdot 10^{-4}$ М в свежеперегнанном хлороформе. В качестве субфазы использовали деионизированную воду (8 МОм/см, “Водолей”, НПП “Химэлектроника”) или водные растворы перхлоратов бария и серебра, где это указано. Для нанесения формирующих монослоев растворов на водную субфазу использовали хроматографический стеклянный шприц.

Изотермы сжатия монослоев получали с помощью установки 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 монослой выдерживали в течение 15

мин для испарения растворителя с поверхности субфазы, а затем сжимали со скоростью 5 мм/мин. Перенос монослоев методом ЛБ осуществлялся при постоянном поверхностном давлении 15 мН/м на кварцевые подложки размером 1,5–2 см толщиной 1 мм. Для очистки кварцевых пластин использовались растворители ацетон и хлороформ. Согласно методу ЛБ перенос на кварцевые подложки осуществлялся путем перемещения вертикально расположенной подложки поперек границы раздела в направлении снизу вверх со скоростью 1 мм/мин.

Дифференциальные электронные спектры поглощения монослоев на поверхности водной субфазы в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм регистрировали с помощью оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec2048 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 [23]. Измерение спектров флуоресценции монослоя в диапазоне длин волн 400–900 нм проводилось с помощью того же оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048, за исключением того, что галогенный источник света был выключен и вместо него для возбуждения использовался цветной светодиод.

Спектры флуоресценции пленок, сформированных на кварцевых подложках, записывали в диапазоне длин волн 430–750 нм на спектрофлуориметре RF-5301 Shimadzu (Япония). Для этого кварцевые подложки с пленками помещались вертикально в специальный держатель. Во избежание прямого воздействия отраженного возбуждающего света на детектор флуориметра кварцевые пластины с монослоем поворачивались на угол 45° относительно падающего излучения так, чтобы возбуждающий свет отражался в направлении, противоположном детектору. Спектры флуоресценции ультратонких пленок измерялись при щелях 5 и 5 нм.

Исследования методом СРВ были проведены на станции Ленгмюр на Курчатовском источнике синхротронного излучения “Курчатов”. Монохроматизация приходящего на станцию белого пучка осуществлялась с помощью кристалла-монохроматора Si (111) прорезного типа с двукратным отражением. Профиль

пучка формировался рентгеновскими водоохлаждаемыми щелями с размерами по вертикали и горизонтали 0,1 и 4 мм соответственно. В исследованиях использовался жидкостный дефлектор на основе рентгеновских зеркал полного внешнего отражения. Энергия падающего пучка составляла 13 кэВ. Интенсивность зеркального отражения регистрировалась с помощью вертикально установленного позиционно-чувствительного детектора Mythen2 X 1k с эффективной апертурой 64×8 мм и размером чувствительных полос $8 \text{ мм} \times 50 \text{ мкм}$. Детектирование флуоресцентного излучения осуществляли с помощью кремниевого дрейфового энергодисперсионного детектора Vortex EX-90, обладающего чувствительным элементом площадью 100 мм^2 и энергетическим разрешением вплоть до 144 эВ. Детектор установлен по нормали к поверхности образца на защитном колпаке лэнгмюровской ванны и защищен рентгенопрозрачным окном. Анализ угловой зависимости выхода флуоресценции от заданного атома дает информацию о распределении этих атомов вдоль нормали к поверхности монослоя [24, 25]. Для того чтобы различить флуоресцентный сигнал атомов серы, измерения проводились в атмосфере гелия.

Исследование пленок методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводилось на спектрометре Omicron (Великобритания) с использованием монохроматизированного излучения Al K α (1486,6 эВ). Обзорные спектры и спектры высокого разрешения соответствующих внутренних энергетических уровней регистрировались при энергиях пропускания 50 эВ с шагом 1 эВ. Образцы закреплялись на держателе с помощью двусторонней клейкой ленты, а спектры регистрировались при комнатной температуре. Базовое давление в аналитической сверхвысоковольтной камере спектрометра во время измерений не превышало 10^{-9} мбар. Энергетическая шкала спектрометра была откалибрована для получения соответствующих значений для эталонных образцов (т.е. металлических поверхностей, очищенных ионной бомбардировкой): Au 4 $f_{7/2}$ – 83,96 эВ, Cu 2 $p_{3/2}$ – 932,62 эВ. Эффекты электростатического заряда компенсировались с помощью нейтрализатора электронов. Заряд образца корректировался путем привязки к энергии связи C 1s 284,2 эВ. После такой корректировки из спектров высокого разрешения вычитался фон, который определяли по методу Тугарда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами для системы с аналогичным рецепторным фрагментом было показано, что добавление катионов Ba^{2+} в субфазу существенно повышает эффективность распознавания катионов, комплементарных по отношению к дитиааза-краун-эфирной группе [18]). Поэтому на первом этапе исследований для изучения взаимодействий между хромоионофором и катионами, находящимися в субфазе, были получены изотермы сжатия монослоев соединения *NICr*, сформированных на различных субфазах: на поверхности деионизированной воды (рис. 2. (1)), на 1 мМ растворе $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (рис. 2. (2)) и на 0,1 мМ растворе AgClO_4 (рис. 2. (3)). Оказалось, что все они имеют схожие значения молекулярной площади. Рост поверхностного давления начинается при площади, приходящейся на молекулу, $\sim 120 \text{ \AA}^2$. Присутствие катионов бария и серебра в субфазе влияет на форму изотермы: в случае, когда в субфазу добавлены катионы бария, на изотерме появляется перегиб при значении поверхностного давления $\sim 9 \text{ мН/м}$, а в присутствии катионов серебра меняется наклон изотермы. Наблюдаемые изменения можно рассматривать как признаки взаимодействия молекул в монослое с катионами, находящимися в субфазе. Однако конкретных выводов о характере и эффективности таких взаимодействий по этим данным сделать нельзя

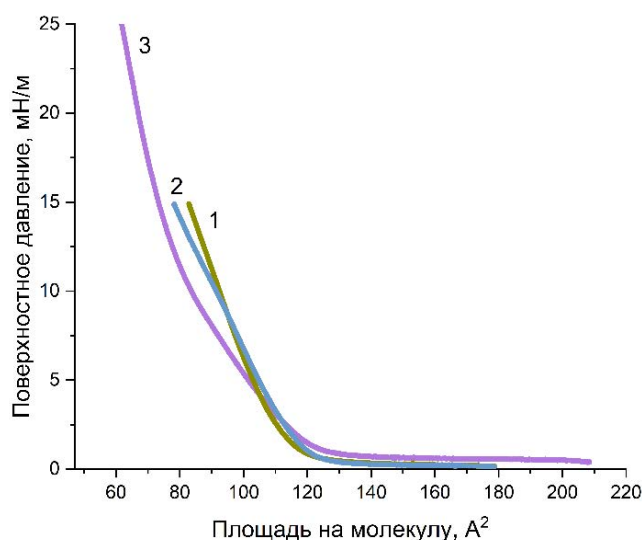


Рис. 2. Изотермы сжатия монослоя соединения *NICr*, сформированного на поверхности: деионизированной воды (1), на 1 мМ растворе $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (2), на 0,1 мМ растворе AgClO_4 (3).

Как и следовало ожидать, регистрация спектров поглощения монослоев *NICr*, сформированных на различных субфазах, в процессе их сжатия также не показала существенных различий, которые позволили бы однозначно судить о взаимодействиях молекул в монослое с катионами. В качестве примера на рис. 3 (а) приведена эволюция спектров поглощения монослоя *NICr* в процессе сжатия на деионизированной воде, а на рис. 3 (б) представлены спектры монослоев, сформированных на различных субфазах при близких значениях поверхностного давления. Из рисунка видно, что различия спектров поглощения минимальны.

Как уже отмечалось выше, в качестве наиболее информативного сигнала отклика для краун-содержащих сенсоров на основе нафталимида используется разгорание флуоресценции при связывании аналита. Поэтому представляло интерес провести измерение спектров флуоресценции монослоев *NICr*, сформированных на различных субфазах. Как и следовало ожидать, монослой краун-замещенного красителя, сформированный на субфазе, содержащей комплементарные по отношению к рецепторному фрагменту катионы серебра, проявляет довольно интенсивную флуоресценцию при облучении в его основную полосу поглощения 465 нм (рис. 4). Причем интенсивность флуоресценции растет в процессе сжатия монослоя, что может служить косвенным подтверждением отсутствия значимой агрегации.

В то же время квантовый выход флуоресценции монослоев, сформированных на деионизированной воде и на растворе перхлората бария оказался значительно ниже — интенсивность их флуоресценции при давлении 15 мН/м составила всего 20–25% от интенсивности испускания монослоя, который был сформирован в присутствии ионов серебра (рис. 5 (а, б)). Наблюдаемые различия могут быть интерпретированы, как очевидный признак связывания катионов серебра из субфазы молекулами монослоя *NICr*.

С практической точки зрения, наибольший интерес представляют взаимодействия аналита с предварительно сжатым монослоем. Поэтому для дальнейшего изучения комплексообразования под монослой, сформированный на деионизированной воде и сжатый до поверхностного давления 15 мН/м, были добавлены катионы Ag^+ и зарегистрированы спектры его флуоресценции. Такие условия позволяют непосредственно на водной субфазе изучить взаимодействие катионов с монослоем, перенесенным на твердую подложку при соответствующем давлении, т.е. моделируют тонкопленочный сенсорный элемент. При введении катионов серебра концентрацией 10^{-4} М под монослой, сформированный на поверхности деионизированной воды, усиление флуоресценции оказалось незначительно, всего в 1,5 раза (рис. 5 а). Для улучшения эффективности связывания был применен подход катион-индуцированной предорганизации, разработанный для аналогичной дифильной

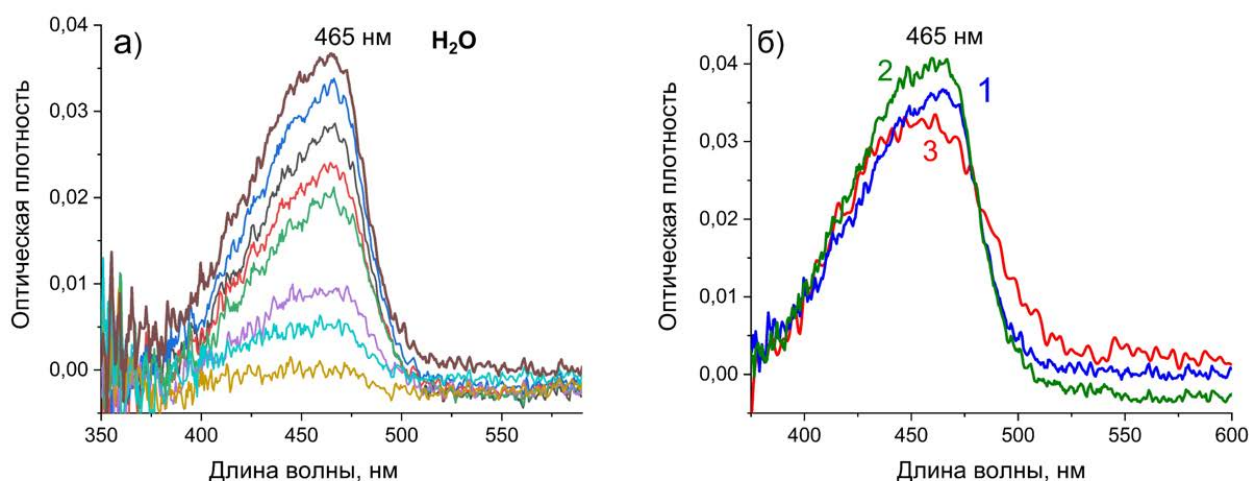


Рис. 3. Эволюция спектров поглощения монослоя *NICr* в процессе сжатия на деионизированной воде (а); спектры поглощения монослоев *NICr*, сформированных на различных субфазах при поверхностном давлении 25–28 мН/м: субфаза деионизированная вода (1), 1 мМ раствор $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (2), 0,1 мМ раствор AgClO_4 (3) (б).

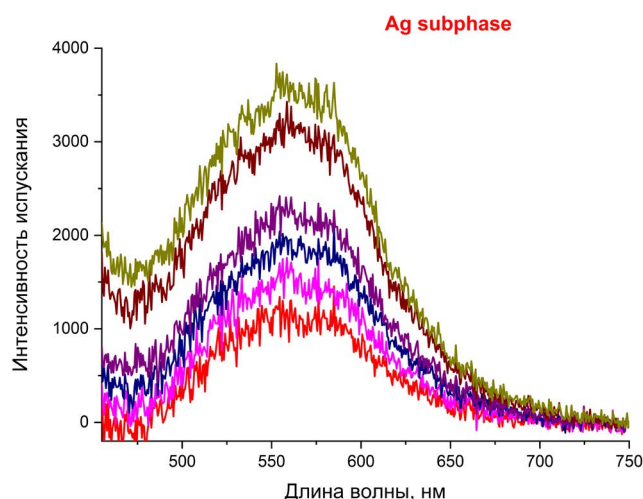


Рис. 4. Спектры флуоресценции монослоя *NICr*, сформированного на поверхности 0.1 мМ раствора AgClO_4 .

поверхностно активной системы со схожим рецепторным модулем [20]. Для этого в субфазу, на которой формируется монослой, были добавлены катионы Ba^{2+} , упорядочивающие азидтиа-краун-эфирные фрагменты модульной макромолекулы специфическим образом для связывания аналита. И, действительно, несмотря на сходство изотерм сжатия для деионизированной воды и раствора перхлората бария (кривые 1 и 2 на рис. 2) оказалось, что такая преорганизация монослоя значительно повышает

флуоресцентный отклик монослоя на присутствие ионов серебра. В этом случае при таком же введении соли серебра под сжатый монослой связывание аналита привело к усилению флуоресценции уже в 3,2 раза (рис. 5 б)). Отметим, что рост интенсивности флуоресценции происходит не мгновенно, а в течение нескольких минут, что позволило записать несколько промежуточных спектров (кривые 2' и 2'' на рис. 5 б)).

Похожие результаты наблюдаются и для пленок Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ), полученных из монослоев *NICr*. Как видно из рис. 6, ПЛБ, перенесенные из монослоя *NICr*, сформированного на деионизированной воде, обладают низкой интенсивностью испускания и при взаимодействии сжатого монослоя с определяемыми катионами разгорается она совсем незначительно. Наиболее значительное разгорание флуоресценции происходит в тех случаях, когда пленки перенесены на кварцевые подложки из монослоя, сформированного на субфазе, содержащей определяемый катионы Ag^+ (рис. 6 (5)), то есть в отсутствие факторов, мешающих комплексообразованию с металлом. Но и интенсивность испускания для пленки, перенесенной из монослоя, сформированного на растворе $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, оказалась незначительно ниже. Причем отклик на присутствие аналита по сравнению с неперепреорганизованной пленкой вырос почти в 2,5 раза.

По-видимому, так же, как и для системы, описанной в работах [17, 18, 20, 21], основным фактором, препятствующим взаимодействию

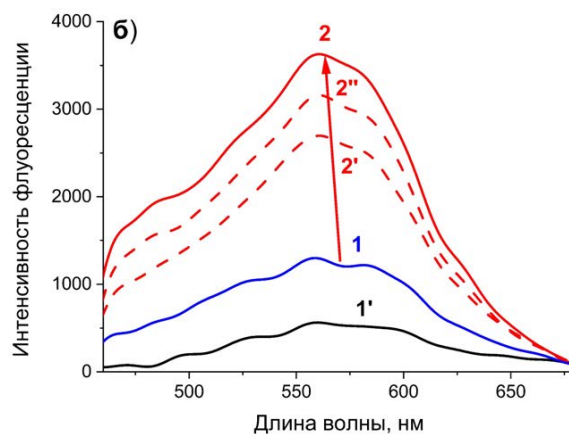
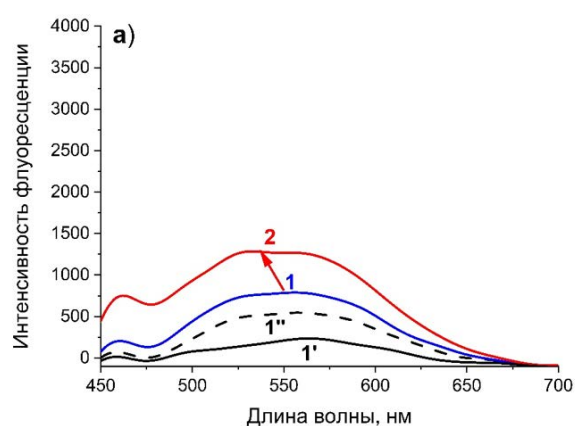


Рис. 5. Спектры флуоресценции монослоя соединения *NICr* в процессе сжатия (кривые 1'–1''); монослоя, сжатого до 15 мН/м до введения катионов Ag^+ концентрацией 10^{-4} М (кривые 1 на обоих рисунках) и после введения аналита (кривые 2', 2'', 2 последовательно во времени); (а) монослой, сформированный на деионизированной воде; (б) на поверхности раствора $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

краун-эфирных групп с катионами металла, является вода, создающая условия для электростатических взаимодействий между молекулами в монослое по типу голова-к-хвосту. В результате в отсутствие катионов после испарения растворителя рецепторная группа, несущая частичный отрицательный заряд, оказывается “занята” атомом азота NH-группы. Если же определяемые катионы оказываются в субфазе еще при формировании монослоя, то взаимодействие краун-эфирных групп с ними происходит в присутствии органического растворителя и ему электростатика не мешает.

Аналогично и присутствие катионов бария в субфазе в момент формирования монослоя предорганизовывает все рецепторные группы, заставляя молекулы расположиться сонаправленно, краун-эфирными фрагментами в субфазу. Такое расположение облегчает взаимодействие с аналитом и, так же, как и для монослоев *NICr* на жидкой подложке, приводит к значительному разгоранию флуоресценции ПЛБ (рис. 6 (4)).

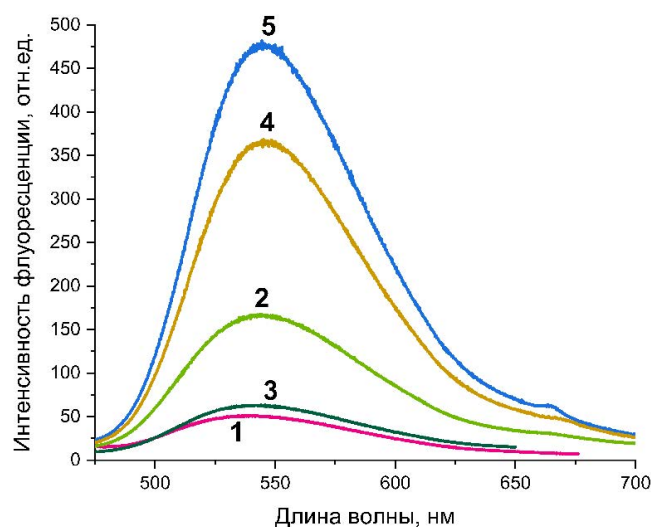


Рис. 6. Спектры флуоресценции пленок ЛБ, перенесенных при давлении 15 мН/м из монослоя соединения *NICr*, сформированного: (1) на деионизированной воде; (2) того же монослоя, под который после сжатия до поверхностного давления 15 мН/м был введен 10^{-4} М раствор AgClO_4 ; 3) монослоя, сформированного на 10^{-4} М растворе $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; 4) того же монослоя, под который после сжатия до поверхностного давления 15 мН/м был введен 10^{-4} М раствор AgClO_4 ; (5) монослоя, сформированного на 10^{-4} М растворе AgClO_4 .

Однако до сих пор не очевидно, координируются ли катионы бария в этой системе ионофорной группой дитиа-аза-краун-эфира или остаются “инертными”. Другой важный вопрос заключается в том, как катионы аналита связываются ионофором после такой катион-индуцированной предорганизации.

Для выяснения этих вопросов были использованы рентгеновские методы исследования планарных систем — метод стоячих рентгеновских волн (СРВ) и метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Метод СРВ чувствителен к химической природе выбранных атомов в приповерхностной области [26] и позволяет оценить положения ионофорной группы (по атомам S в краун-эфирной части), ионов аналита (Ag^+) и атомов бария относительно межфазной поверхности воздух/вода. Для проведения таких исследований монослой *NICr* был сформирован на субфазе, содержащей барий, и сжат до поверхностного давления 15 мН/м, а затем под этот монослой был введен перхлорат серебра, как было описано ранее. На рис. 7 показаны экспериментальные угловые зависимости выхода флуоресценции от ионов Ba^{2+} , ионов Ag^+ и атомов серы S, а также угловая зависимость интенсивности полного внешнего отражения. Известно, что вид угловой зависимости выхода вторичного излучения строго зависит от положения атомов источника с точностью до 10^{-10} м. Форма выхода флуоресценции для ионов бария (рис. 7) соответствует инвертированной кривой TER ($1 - I^2$), что является явным и однозначным признаком того, что катионы бария, действительно, не координируются ионофорной группой *NICr* сжатого монослоя, а остаются в субфазе (в водном растворе). То есть ионы бария взаимодействуют с молекулами *NICr* только в первые моменты формирования монослоя, индуцируя его предорганизацию, как и предполагалось нами ранее.

Форма кривых выхода флуоресценции для атомов S и ионов Ag^+ , введенных под сжатый монослой *NICr*, оказалась существенно иной. Она имеет плавную асимптотическую область TER и острый пик при угле θ_c , характерный для тонкого слоя именно на границе раздела (рис. 7).

Для изучения механизма связывания катионов серебра, пленки Ленгмюра-Блоджетт, сформированные на субфазе, содержащей 0,1 мМ AgClO_4 , и перенесенные на кремниевые подложки, были охарактеризованы с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения. В спектре S 2p

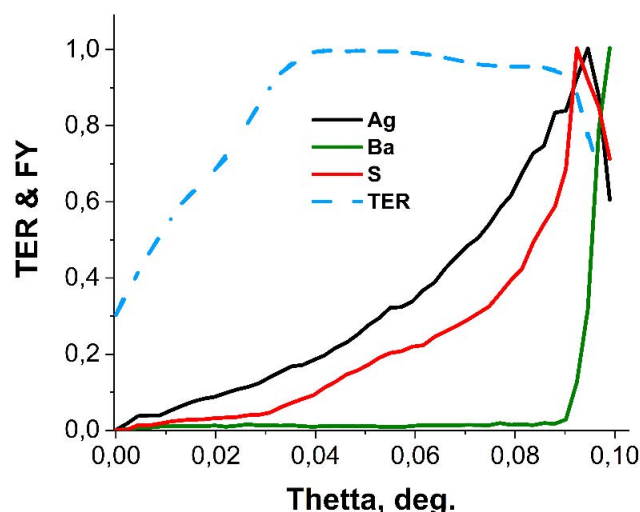


Рис. 7. Угловые зависимости выхода флуоресценции атомов Ag, Ba и S для ленгмюровских монослоев *NiCr*, сформированных на субфазе из 1 мМ раствора перхлората бария, при введении 0,1 мМ раствора перхлората серебра под монослой, сжатый до давления 15 мН/м. Штриховая синяя линия TER показывает интенсивность полного внешнего отражения (зеркального отражения) рентгеновского пучка.

региона после разложения на компоненты были обнаружены две пары дублетов с расстоянием между пиками 1,2 эВ, что говорит о нахождении серы в составе пленки в двух разных состояниях (рис. 8 (а)). Самые интенсивные максимумы 163.3 и 162.1 эВ, составляющие низкоэнергетический дублет $S\ 2p_{1/2,3/2}$, соответствуют сере, связанной с металлом, в нашем случае, с серебром

[27–30]. Минорная составляющая спектра представляет собой высокоэнергетический дублет с максимумами $S\ 2p_{3/2}$ 163.6 эВ и $S\ 2p_{1/2}$ 164.8 эВ, которые указывают на следы серы, несвязанной с металлом [31].

В спектре Ag 3d (рис. 8 (б)) присутствует дублет с расстоянием 6 эВ между пиками 368.0 и 374.0 эВ. Эти пики соответствуют Ag $3d_{5/2}$ и Ag $3d_{3/2}$ компонентам спин-орбитального дублета атома серебра. Как известно [32], положения максимумов на РФЭ спектрах Ag 3d серебра мало зависят от его степени окисления и не позволяют сделать вывод о взаимодействиях с краун-эфирной группой *NiCr*. Однако по соотношению интенсивностей характеристических компонент в спектрах атомов Ag и N было определено соотношение Ag/N в ПЛБ, которое оказалось близко к стехиометрическому и составило 1:4, что соответствует присутствию в ПЛБ смеси комплексов катионов серебра с *NiCr* состава 1:1 и 1:2.

На основании полученных данных можно с уверенностью утверждать, что, как и в случае гемиданиновых ионофоров, в рассматриваемой системе катионы бария способствуют предорганизации монослоя, но остаются инертными, а катионы серебра взаимодействуют с краун-эфирной ионофорной группой с образованием комплексов состава 1:1 и 2:1.

Обнаруженный эффект применения барий-индуцированной предорганизации монослоя краунированного производного нафталимида открывает перспективу для разработки новых высокочувствительных флуоресцентных сенсоров.

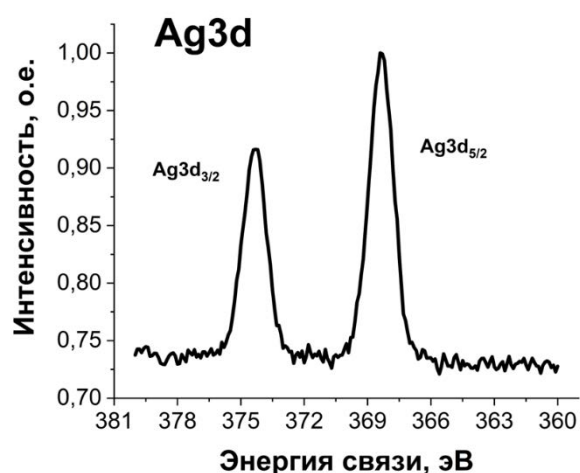
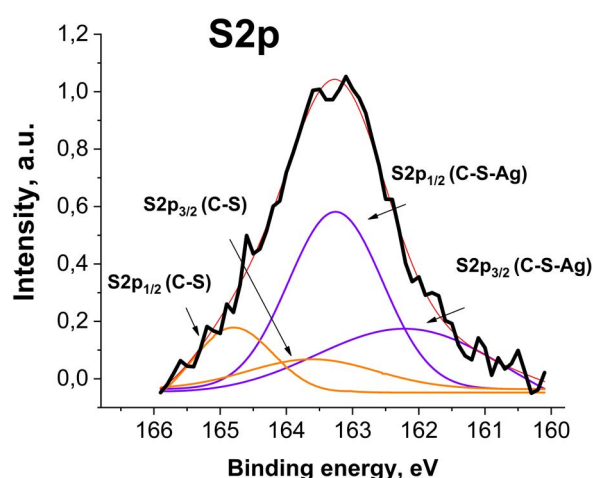


Рис. 8. РФЭ спектры для ПЛБ, сформированной на субфазе, содержащей 0,1 мМ $AgClO_4$: (а) S 2p и (б) Ag 3d.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты свидетельствует о том, что методика барий-индуцированной предорганизации монослоев, разработанная нами ранее для краунированных гемицианиновых красителей, оказалась применима и для другой сенсорной системы на основе производного 1,8-нафталимида. Продемонстрировано, что такая предорганизация способствует значительному усилению флуоресцентного отклика как монослоя, так и сформированной из него пленки, на определяемые катионы. Метод СРВ дает прямые доказательства того, что катионы бария остаются инертными по отношению к монослою *NiCr*, тогда как катионы аналита локализуются в монослое в непосредственной близости от атомов серы ионофорных групп. Кроме того, наличие связывания катионов серебра атомами серы подтверждено методом РФЭС. Полученные результаты подтверждают универсальность предложенного метода предорганизации применительно к краун-содержащим хромоионофорам и позволяют планировать дальнейшие исследования рассматриваемой системы для оптимизации ее сенсорных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iftikhar R., Parveen I., Ayesha, Mazhar A., Iqbal M.S., Kamal G.M., Hafeez F., Pang A.L., Ahmadipour M. Small Organic Molecules as Fluorescent Sensors for the Detection of Highly Toxic Heavy Metal Cations in Portable Water. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023, V. 11, 109030, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109030>
2. Patil, N.S.; Dhake, R.B.; Ahamed, M.I.; Fegade, U. A Mini Review on Organic Chemosensors for Cation Recognition (2013-19). // *J. Fluoresc.* 2020, V. 30, P. 1295–1330, <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02554-7>
3. Shin Y.-H., Teresa Gutierrez-Wing M., Choi J.-W. Review—Recent Progress in Portable Fluorescence Sensors. // *J. Electrochem. Soc.* 2021, V. 168, 017502, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd494>
4. Purcell T.W., Peters J.J. Sources of Silver in the Environment. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1998, V. 17, P. 539–546. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170404>
5. Ratte H.T. Bioaccumulation and Toxicity of Silver Compounds: A Review. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1999, V. 18, P. 89–108, <https://doi.org/10.1002/etc.5620180112>
6. Albright L.J., Wentworth J.W., Wilson E.M. Technique for Measuring Metallic Salt Effects upon the Indigenous Heterotrophic Microflora of a Natural Water. // *Water Res.* 1972, V. 6, V. 1589–1596, [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(72\)90083-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(72)90083-8)
7. Bian L., Ji X., Hu W. A Novel Single-Labeled Fluorescent Oligonucleotide Probe for Silver(I) Ion Detection in Water. *Drugs. and Food. // J. Agric. Food Chem.* 2014, V. 62, P. 4870–4877, <https://doi.org/10.1021/jf404792z>
8. Kucheryavy P., Li G., Vyas S., Hadad C., Glusac K.D. Electronic Properties of 4-Substituted Naphthalimides. // *J. Phys. Chem. A* 2009, V.113, P. 6453–6461, <https://doi.org/10.1021/jp901982r>
9. Tian H., Su J., Chen K., Wong T., Gao Z., Lee C., Lee S. Electroluminescent Property and Charge Separation State of Bis-Naphthalimides. // *Opt. Mater. (Amst).* 2000, V. 14, P. 91–94, [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(99\)00112-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(99)00112-3)
10. Gudeika D. A Review of Investigation on 4-Substituted 1,8-Naphthalimide Derivatives. // *Synth. Met.* 2020, V. 262, 116328, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116328>
11. Wang H.-H., Xue L., Qian Y.-Y., Jiang H. Novel Ratiometric Fluorescent Sensor for Silver Ions. // *Org. Lett.* 2010, V. 12, P. 292–295, <https://doi.org/10.1021/ol902624h>
12. Wang H., Xue L., Jiang H. Ratiometric Fluorescent Sensor for Silver Ion and Its Resultant Complex for Iodide Anion in Aqueous Solution. // *Org. Lett.* 2011, V. 13, P. 3844–3847, <https://doi.org/10.1021/ol2013632>
13. Panchenko P.A., Fedorov Y.V., Polyakova A.S., Fedorova O.A. Fluorimetric Detection of Ag⁺ Cations in Aqueous Solutions Using a Polyvinyl Chloride Sensor Film Doped with Crown-Containing 1,8-Naphthalimide. // *Mendelev Commun.* 2021, V. 31, V. 517–519, <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.027>
14. Yordanova-Tomova S., Cheshmedzhieva D., Stoyanov S., Dudev T., Grabchev I. Synthesis, Photophysical Characterization, and Sensor Activity of New 1,8-Naphthalimide // Derivatives. *Sensors.* 2020, V. 20, P. 3892, <https://doi.org/10.3390/s20143892>
15. Panchenko P.A., Polyakova A.S., Fedorov Y. V., Fedorova O.A. Chemoselective Detection of Ag⁺ in Purely Aqueous Solution Using Fluorescence ‘Turn-on’ Probe Based on Crown-Containing 4-Methoxy-1,8-Naphthalimide. // *Mendelev Commun.* 2019, V. 29, P. 155–157, <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.03.012>
16. Huang D., Zhang Q., Deng Y. Luo Z., Li B., Shen X., Qi Z., Dong S., Ge Y., Chen W. Polymeric Crown Ethers: LCST Behavior in Water and Stimuli-Responsiveness. // *Polym. Chem.* 2018, V. 9, P. 2574–2579, <https://doi.org/10.1039/C8PY00412A>

17. *Shokurov A.V., Alexandrova A.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Rogachev A.V., Yakunin S.N., Chvalun S.N., Arslanov V.V., Selektor S.L.* Supramolecular Control of the Structure and Receptor Properties of an Amphiphilic Hemicyanine Chromoionophore Monolayer at the Air/Water Interface. // *Soft Matter*. 2020, V. 16, P. 9857–9863, <https://doi.org/10.1039/D0SM01078B>
18. *Aleksandrova A., Matyushenkova V., Shokurov A., Selektor S.* Subnanomolar Detection of Mercury Cations in Water by an Interfacial Fluorescent Sensor Achieved by Ultrathin Film Structure Optimization. // *Langmuir*. 2022, V. 38, P. 9239–9246, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01012>
19. *Lin H., Zheng Y., Zhong C., Lin L., Yang K., Liu Y., Hu H., Li F.* Controllable-Assembled Functional Monolayers by the Langmuir-Blodgett Technique for Optoelectronic Applications. // *J. Mater. Chem. C*. 2023, V.12, P.1177–1210, <https://doi.org/10.1039/d3tc03591c>
20. *Shokurov A.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Alexandrova A.V., Raitman O.A., Arslanov V.V., Chvalun S.N., Selektor S.L.* Rational Design of Hemicyanine Langmuir Monolayers by Cation-Induced Preorganization of Their Structure for Sensory Response Enhancement. // *Langmuir*. 2018. V. 34, P. 7690–7697, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01369>
21. *Alexandrova A. V., Shcherbina M.A., Shokurov A. V., Bakirov A. V., Chvalun S.N., Arslanov V.V., Selektor S.L.* Evolution of the Hemicyanine Chromoionophore Monolayer Structure upon Interaction with Complementary Mercury Cations at the Air/Water Interface. // *Macromolecules*. 2020, V. 53, P. 277–280, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.200711s>
22. *Selektor S.L., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Batat P., Grauby-Heywang C., Grigorian S., Arslanov V.V., Chvalun S.N.* Cation-Controlled Excimer Packing in Langmuir–Blodgett Films of Hemicyanine Amphiphilic Chromoionophores. // *Langmuir*. 2016. V. 32, P. 637–643, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04075>
23. *Stuchebryukov S.D., Selektor S.L., Silantieva D.A., Shokurov A.V.* Peculiarities of the Reflection-Absorption and Transmission Spectra of Ultrathin Films under Normal Incidence of Light. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2013. V. 49. P. 189–197, <https://doi.org/10.1134/S2070205113020044>
24. *Zheludeva S.I., Novikova N.N., Kovalchuk M. V. Stepina N.D., Yurieva E.A., Tereschenko E.Y., Konovalov O. V.* Biomembrane models and organic monolayers on liquid and solid surfaces. // In *X-ray Standing Wave Technique: Principles and Applications*. 2013. P. 355–368.
25. *Zheludeva S., Kovalchuk M., Novikova N.* Total Reflection X-Ray Fluorescence Study of Organic Nanostructures. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2001. V. 56, P. 2019–2026, [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00314-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00314-7)
26. *Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A., Kovalchuk M. V.* Modern Approaches to Investigation of Thin Films and Monolayers: X-Ray Reflectivity, Grazing-Incidence X-Ray Scattering and X-Ray Standing Waves. // *Russ. Chem. Rev.* 2014. V. 83, P. 1091–1119, <https://doi.org/10.1070/rcr4485>
27. *Clément M., Abdellah I., Martini C., Fossard F., Dragoe D., Remita H., Huc V., Lampre I.* Gold(i)-Silver(i)-Calix[8]Arene Complexes, Precursors of Bimetallic Alloyed Au-Ag Nanoparticles. // *Nanoscale Adv.* 2020. V. 2. P. 2768–2773, <https://doi.org/10.1039/d0na00111b>
28. *Xue G., Ma M., Zhang J., Lu Y., Carron K.T.* SERS and XPS Studies of the Molecular Orientation of Thiophenols from the Gaseous State onto Silver. // *J. Colloid Interface Sci.* 1992. V. 150. P. 1–6, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90262-K](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90262-K)
29. *Leavitt A.J., Beebe T.P.* Chemical Reactivity Studies of Hydrogen Sulfide on Au(111). // *Surf. Sci.* 1994. V. 314, P. 23–33, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90210-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90210-0)
30. *Peisert H., Chassé T., Streubel P., Meisel A., Szargan R.* Relaxation Energies in XPS and XAES of Solid Sulfur Compounds. // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 1994, V. 68. P. 321–328, [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(94\)02129-5](https://doi.org/10.1016/0368-2048(94)02129-5)
31. *Oçafrain M., Tran T.K., Blanchard P., Lenfant S., Godey S., Vuillaume D., Roncali J.* Electropolymerized Self-Assembled Monolayers of a 3,4-Ethylenedioxythiophene-Thiophene Hybrid System. // *Adv. Funct. Mater.* 2008, V. 18, P. 2163–2171, <https://doi.org/10.1002/adfm.200800304>
32. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database (SRD 20), Version 5.0. <https://srdata.nist.gov/xps/QueryByElmType/Ag/PE>