

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

УДК 539.21

ОБРАЗОВАНИЕ НАНООСТРОВКОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИПЕПТИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2009 г. И. Г. Ефимова¹, М. А. Зиганшин¹, В. В. Горбачук¹, Д. В. Солдатов²,
С. А. Зиганшина³, А. П. Чукланов³, А. А. Бухараев³

¹Химический институт им. А.М. Бутлерова КГУ, Кремлевская, 18, Казань

e-mail: Marat.Ziganshin@ksu.ru

²Университет Гёльфа, Канада,

³Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, Казань

Поступила в редакцию 12.03.2009 г.

В работе изучены сорбционные свойства тонкой пленки дипептида L-аланил-L-валин по отношению к парообразным органическим соединениям: метанолу и толуолу. Для этого определены составы образующихся в изученных системах соединений включения методом кварцевых микровесов. Методом атомно-силовой микроскопии охарактеризована морфология поверхности тонкой пленки дипептида до и после взаимодействия с органическим сорбатом. Обнаружено, что изученный дипептид обладает большей сорбционной емкостью к метанолу, чем к толуолу. Установлено, что в результате взаимодействия тонкого слоя дипептида L-аланил-L-валин с парообразным толуолом на поверхности пленки образуются наноструктуры, а рецепторная способность дипептида инактивируется.

PACS: 81.16.Rf

ВВЕДЕНИЕ

Синтез и изучение свойств новых материалов с наноразмерными каналами и порами для распознавания, связывания и хранения газообразных веществ, создания мембран и ионных каналов является одной из задач современной нанотехнологии [1–5]. Одним из подходов к разработке подобных материалов является использование структурных элементов, способных к самоорганизации [4, 6]. Весьма перспективными для этих целей считаются относительно небольшие молекулы олигопептидов, в частности исследуемый в настоящей работе дипептид L-аланил-L-валин [2, 4].

В зависимости от типа аминокислот и порядка их соединения в молекуле дипептида в результате самоорганизации могут реализоваться несколько типов наноструктур: гидрофильные или гидрофобные спиралевидные пористые нанокolonны, слоистые наноструктуры с двух- или трехмерной сеткой водородных связей [2]. Относительно “мягкие” связи в наноматериалах на основе дипептидов позволяют получать пористые структуры с различной пористостью, спиралевидностью и геометрией молекулярных каналов [3, 7, 8].

Нанопористые материалы на основе относительно небольших олигопептидов способны эффективно и в значительных количествах связывать ксенон [4], оксид углерода (IV) [5], инкапсулировать нейтральные органические молекулы [9–11].

Вследствие хиральности внутренней части каналов в фазе дипептидов появляется возможность использования таких материалов для молекулярного распознавания и разделения энантиомеров [2, 12].

Важнейшей задачей при разработке новых наноматериалов на основе молекул олигопептидов является создание подходов к управляемой самоорганизации строительных элементов, для получения пористых систем с требуемой топологией и рецепторными свойствами [4].

В настоящей работе изучена возможность использования дипептида L-аланил-L-валин для распознавания парообразных органических соединений. Для этого рецепторные свойства L-аланил-L-валина, находящегося в тонком слое, по отношению к парообразным метанолу и толуолу исследовались с помощью массочувствительных пьезоэлектрических кварцевых микровесов. Для изучения влияния органического соединения на состояние тонкого слоя дипептида морфология его поверхности до и после взаимодействия с органическим соединением охарактеризовывалась с помощью атомно-силовой микроскопии. Были рассчитаны значения составов образующихся соединений включения типа “гость–хозяин”, определены геометрические параметры нанообразований, установлена функция их распределения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Дипептид L-аланил-L-валин был приобретен в фирме Bachem и использовался без предварительной очистки. Органические растворители очищались непосредственно перед применением по стандартным методикам [13]. Содержание основного вещества в органическом соединении, по результатам газохроматографического анализа, было не менее 99.5%.

Определение откликов пьезоэлектрических сенсоров (метод кварцевых микровесов). В настоящей работе в качестве рабочих элементов сенсоров были использованы 10 МГц резонаторы с кварцевыми пластинками диаметром 3.05 см и полированными золотыми электродами диаметром 0.51 см (ICM Co., Оклахома, США). Конструкция прибора описана в работе [14].

Три резонатора были покрыты тонким слоем дипептида L-аланил-L-валина с двух сторон нанесением 1 мкл раствора дипептида в метаноле (0.69 мг/мл) с последующим высушиванием в токе теплого воздуха 45°C. Четвертый резонатор использовался в качестве опорного. Нанесенное покрытие после удаления растворителя вызывало среднее уменьшение частоты резонатора на 700 Гц. Средняя толщина слоя дипептида, оцениваемая по его массе, плотности $\rho = 1.033 \text{ г/см}^3$, рассчитанной по данным PCA [4, 11], и площади пятна, составляла 40 нм. Шум базовой линии сенсора не превышает 1 Гц.

Сенсорный эксперимент выполнялся по методике, описанной в работе [15]. В ходе эксперимента после дозирования относительное давление пара растворителя растет и в состоянии динамического равновесия достигает постоянного значения: $P/P_0 = 0.80 \pm 0.05$. Эта величина была определена с помощью газохроматографического анализа, как описано в работе [0]. Для регенерации покрытия резонаторы продували потоком теплого воздуха (45°C) в течение двух минут. Продувку повторяли, по крайней мере, дважды до постоянной частоты резонатора, равной ее значению для исходного покрытия, приготовленного из раствора в метаноле. Ошибка определения сенсорного отклика составила 2–3 Гц.

Исследование морфологии поверхности тонкого слоя дипептида. Морфология поверхности тонких пленок дипептида L-аланил-L-валин исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа "Solver P47" (фирмы НТ-МДТ, Россия), в полуконтактном режиме. Были использованы стандартные кремниевые кантилеверы с коэффициентом жесткости 2.5–10 Н/м и резонансной частотой 115–190 кГц.

Пленки дипептида со средней толщиной 40 нм и диаметром 3 мм для АСМ эксперимента были приготовлены на поверхности пластинок (5 × 5 мм) высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) по той же методике, как и для кварцевых резонаторов.

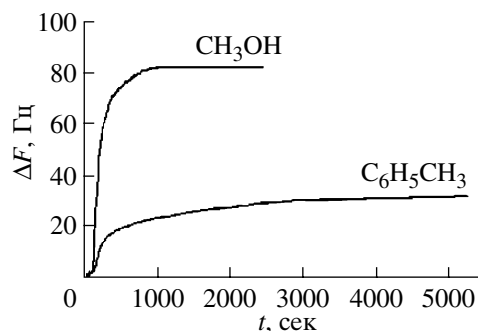


Рис. 1. Отклики пьезоэлектрического сенсора со слоем дипептида L-аланил-L-валин на парообразные метанол и толуол. Термодинамическая активность органического сорбата в измерительной ячейке $P/P_0 = 0.8$, $T = 298 \text{ К}$. Сенсорные отклики приведены к одинаковой массе дипептида, соответствующей изменению частоты резонатора $\Delta F = 700 \text{ Гц}$.

После получения АСМ изображения исходной пленки дипептида без растворителя, дипептид на поверхности пластинки ВОПГ насыщали парообразным органическим соединением, а затем удаляли сорбат по той же методике, как в сенсорном эксперименте. Для обработанной таким образом пленки вновь получали АСМ изображение.

Средняя квадратичная шероховатость поверхности (R_q) определялась по полученным АСМ изображениям по методике, описанной в работе [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав клатратов по данным сенсорного эксперимента. В настоящей работе были получены сенсорные отклики тонкого слоя дипептида L-аланил-L-валин на пары метанола и толуола, рис. 1.

На основе полученных сенсорных откликов $\Delta F_{\text{сорбат}}$ рассчитывали содержание органического сорбата в комплексе с дипептидом L-аланил-L-валин (моль связанного органического соединения на 1 моль дипептида) по следующему уравнению:

$$S = (\Delta F_{\text{сорбат}} / \Delta F_{\text{дипептид}}) (M_{\text{дипептид}} / M_{\text{сорбат}}),$$

где $\Delta F_{\text{дипептид}}$ — изменение частоты кварцевого резонатора при нанесении на его поверхность слоя дипептида, $M_{\text{дипептид}}$ и $M_{\text{сорбат}}$ — молекулярные массы дипептида L-аланил-L-валин (188 г/моль) и молекулярная масса органического соединения, соответственно.

Рассчитанные значения составов комплексов дипептида L-аланил-L-валин с метанолом и толуолом составили 0.67 ± 0.06 и 0.08 ± 0.01 моль органического сорбата на моль дипептида, соответственно. Большая емкость дипептида по отношению к метанолу, по-видимому, связана с меньшим размером молекулы этого сорбата и способностью метанола к образованию водородных связей.

Было обнаружено, что выход сенсорного отклика на насыщение при связывании парообразного

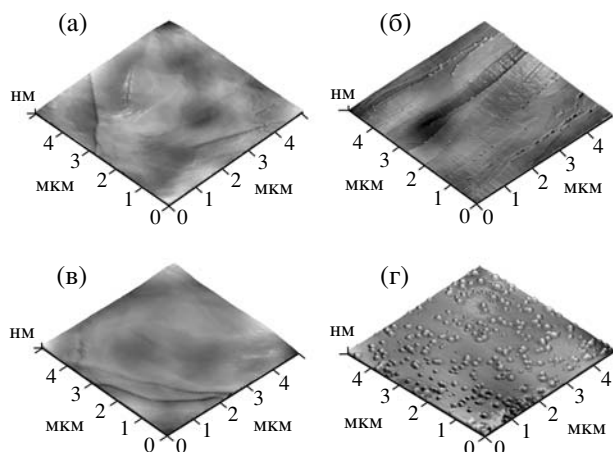


Рис. 2. Трехмерное АСМ изображение поверхности: (а, в) исходной пленки дипептида L-аланил-L-валин, нанесенной на ВОПГ из раствора в метаноле, и, осушенной в токе теплого воздуха 45°C в течение 2 мин; насыщенной парами метанола (б) в течение 40 мин и толуола (г) в течение 2 часов с последующей осушкой в токе теплого воздуха 45°C в течение 2 мин.

метанола происходит за 700 сек, а в случае толуола это время составляет примерно 3000 сек с учетом ошибки эксперимента. При этом за первые 200 сек связывается 70% метанола и 40% толуола от максимального количества. Различие в кинетике связывания этих соединений может быть связано с существенным различием в давлениях насыщенных паров метанола $P_0 = 16.95$ кПа и толуола $P_0 = 3.79$ кПа и, как следствие, более медленной скоростью испарения толуола.

Изученные органические соединения полностью удаляются из тонкого слоя дипептида продувкой теплым воздухом. При этом было обнаружено, что рецепторные свойства регенерированного покрытия после удаления метанола полностью восстанавливались. В то время как, сорбционная емкость слоя дипептида после удаления толуола оказывалась в 10 раз ниже, чем емкость исходной пленки.

Морфология поверхности тонкой пленки дипептида. Морфология поверхности тонкой пленки дипептида L-аланил-L-валин, нанесенной на высокоориентированный пиролитический графит, до и после взаимодействия с парообразными органическими соединениями была охарактеризована с помощью атомно-силовой микроскопии. Полученные трехмерные АСМ изображения поверхности пленки дипептида приведены на рис. 2. Средняя квадратичная шероховатость поверхности R_q исходной пленки составила 1.6 ± 0.2 нм.

В результате насыщения тонкой пленки дипептида L-аланил-L-валин парообразным метанолом с последующим его удалением продувкой теплым воздухом морфология поверхности слоя дипептида практически не изменяется. В местах кристаллографических ступеней на пирографите

имело место образование небольших нановыступов, рис. 2б. Это может быть связано с различной толщиной пленки дипептида на гладких участках поверхности ВОПГ и в области кристаллографических ступенек. Средняя квадратичная шероховатость поверхности R_q на участке пленки свободном от крупных дефектов составила 1.5 ± 0.2 нм.

Связывание паров толуола привело к образованию на поверхности пленки дипептида хорошо выраженных nanoостровков, рис. 2г. Средняя квадратичная шероховатость поверхности R_q увеличилась более чем в два раза по сравнению с исходной пленкой и составила 4.1 ± 0.2 нм.

Для более детальной характеристики наблюдаемых изменений морфологии поверхности тонкой пленки дипептида с помощью ранее разработанной программы [17] были построены гистограммы распределения nanoобразований по эффективному диаметру и высоте, рис. 3, оценена плотность их распределения.

Полученные результаты анализа показывают, что в результате связывания пленкой L-аланил-L-валина парообразного метанола на ее поверхности образуются нановыступы, рис. 3а, с латеральными размерами 20–60 нм, рис. 3б, и высотой 2–5 нм, рис. 3в. Наиболее часто встречаются нановыступы диаметром 40 нм и высотой 3.2 нм. На 25 $\mu\text{м}^2$ поверхности пленки приходится около 130 nanoобразований.

Взаимодействие пленки дипептида с парообразным толуолом приводит к образованию на поверхности nanoостровков с латеральными размерами 80–180 нм, рис. 3д, и высотой 2–15 нм, рис. 3е. Наиболее часто встречаются nanoостровки диаметром 130 нм и высотой 9.5 нм. На 25 $\mu\text{м}^2$ поверхности пленки приходится около 280 nanoобразований.

Различия в изменении морфологии поверхности тонкой пленки дипептида при связывании парообразных метанола и толуола могут быть связаны с псевдо-полиморфным переходом в фазе дипептида из канальной структуры в слоистую в результате связывания более крупной молекулы толуола. Отсутствие существенных изменений в канальной структуре кристалла L-аланил-L-валина при связывании метанола было показано в работе [11]. С другой стороны, кристаллизация этого дипептида из раствора, содержащего относительно крупную молекулу L-аланина, приводит к образованию слоистой структуры, в которой отсутствуют каналы [18].

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования дипептида L-аланил-L-валина в качестве рабочего материала в массочувствительных сенсорах, а также для получения саморегулирующихся nanoструктурированных пленок с регулируемой морфологией поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 08-03-01107, № 09-03-97011-р_поволжье, а также программы “Фундаментальные ис-

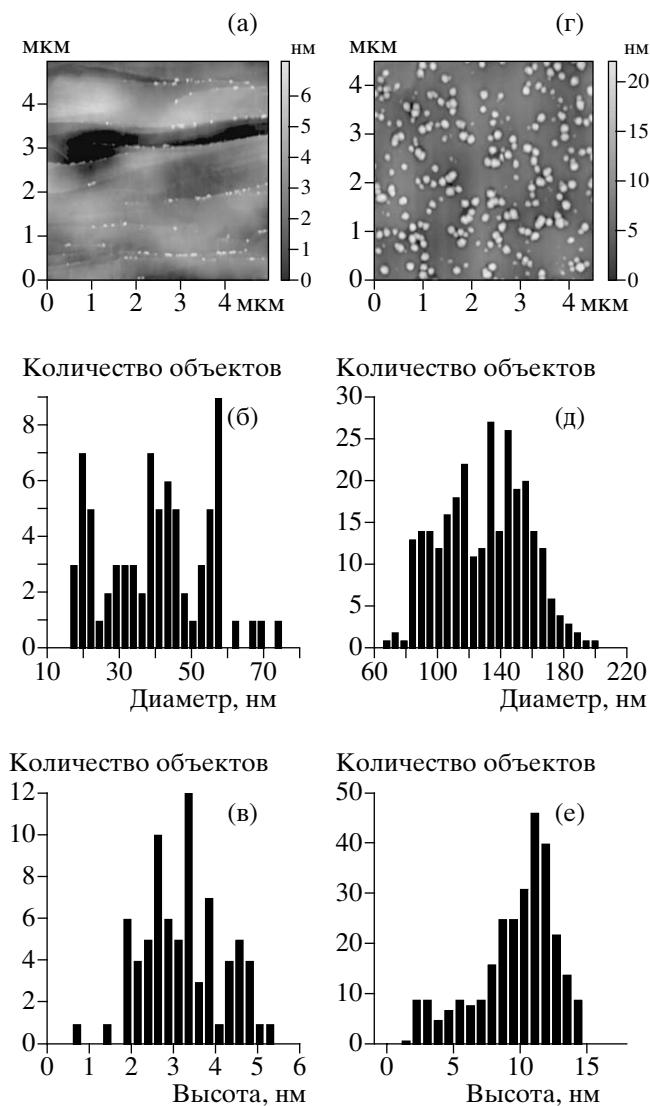


Рис. 3. Двумерное АСМ изображение поверхности пленки дипептида L-аланил-L-валин: насыщенной парами метанола (а) в течение 40 минут и толуола (г) в течение 2 часов с последующей осушкой в токе теплого воздуха 45°C в течение 2 минут; гистограммы распределения нанообразований на пленке по эффективному диаметрам после насыщения метанолом (б) и толуолом (д); гистограммы распределения частиц на пленке по высоте после насыщения метанолом (в) и толуолом (е).

следования и высшее образование” CRDF и ФАО (проект REC007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dalgarno S.J., Thallapally P.K., Barbour L.J. et al. // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 236.
2. Görbitz C.H. // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 1022.
3. Soldatov D.V., Ripmeester J.A. Organic zeolites: in nanoporous materials IV / Ed. Sayari A., Jaroniec M. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 37.
4. Soldatov D.V., Moudrakovski I.L., Ripmeester J.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 6308.
5. Comotti A., Bracco S., Distefano G. et al. // Chem. Commun. 2009. P. 284.
6. Hartgerink J.D., Clark T.D., Ghadiri M.R. // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. P. 1367.
7. Moudrakovski I., Soldatov D.V., Ripmeester J.A. et al. // PNAS 2004. V. 101. P. 17924.
8. Soldatov D.V., Moudrakovski I.L., Grachev E.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 6737.
9. Burchell T.J., Soldatov D.V., Enright G.D. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2007. V. 9. P. 922.
10. Ogura K.J. // Japan Oil Chem. Soc. 1994. V. 43. P. 779.
11. Görbitz C.H. // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. P. 849.
12. Akazome M., Hirabayashi A., Takaoka K. et al. // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 1107.
13. Armarego W.L.F., Perrin D.D. Purification of laboratory chemicals. 4th ed. Oxford: Butterworth, 2000. P. 544.
14. Yakimova L.S., Ziganshin M.A., Sidorov V.A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 15569.
15. Сафина Г.Д., Зиганшин М.А., Стойков И.И. и др. // Изв. АН. Сер. Хим. 2009. № 1 (в печати).
16. Арутюнов П.А., Толстихина А.Л. // Микроэлектроника. 1999. Т. 28. № 6. С. 405.
17. Chuklanov A.P., Bukharaev A.A., Ziganshina S.A. // Surf. Interface Anal. 2006. V. 38. P. 679.
18. Burchell T.J., Soldatov D.V., Ripmeester J.A. // Journal of Structural Chemistry. 2008. V. 49. № 1. P. 188.