



УДК 541.183.022 : 547.898

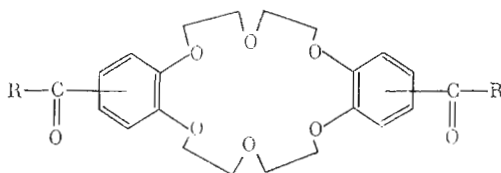
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ
НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6

Зайцев С. Ю., Луценко В. В., Зубов В. П.

Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина
Академии наук СССР, Москва

Синтетические макроциклические полиэфиры, в том числе краун-эфиры, обладают способностью переносить ионы щелочных и щелочноземельных металлов через биологические мембраны [1]. В этой связи представляет интерес получение и исследование ориентированных монослойных пленок, имеющих структуру, подобную биологическим мембранам, с встроенными в них макроциклическими полиэфирами.

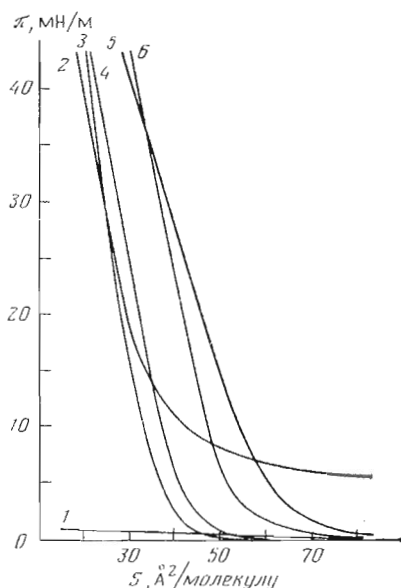
С этой целью нами были получены производные дибензо-18-краун-6 (ДБК) общего строения

(I) $R=CH=CH_2$, (II) $R=CH_3$, (III) $R=C_{17}H_{35}$, (IV) $R=C_{17}H_{33}$

путем ацилирования ДБК соответствующими карбоновыми кислотами в присутствии полифосфорной кислоты [2]. Полученные вещества очищали ТСХ на силикагеле в системе толуол — этанол — хлороформ, 5 : 2 : 3. Для получения монослойных пленок использовали установку Film Balance (Lauda, ФРГ), работающую по принципу весов Ленгмюра.

Как показали наши исследования, указанные производные (I) — (IV) образуют стабильные нерастворимые конденсированные монослои на границе раздела вода — воздух, например диакрилоилдibenзо-18-краун-6 (I) (рисунок, кривая 3), в отличие от исходного ДБК (рисунок, кривая 1), не обладающего поверхностно-активными свойствами. Появление этих новых свойств у производных ДБК можно связать с введенным в молекулу макроциклического полиэфира гидрофильной карбонильной группы. Важно отметить интересный, на наш взгляд, факт образования монослоев не только диолеил- (IV) и дистеароил- (IV), но и диакрилоил- (I) и диацетил- (II) производными ДБК, которые не имеют характерных для обычных поверхностно-активных веществ объемистых гидрофобных групп.

Площадь, приходящаяся на молекулу краун-эфира в монослое, существенно зависит от природы заместителя в бензольном кольце молекулы, а также от состава и концентрации солей щелочных металлов в водной подложке. Как видно из рисунка, для диакрилоилдibenзо-18-краун-6 (I) на 1 М солевых подложках различного состава наблюдается значительное увеличение площади, приходящейся на молекулу вещества в монослое (S), — от 38,4 ($CSCl$) и 42,58 \AA^2 (KCl) до 52,48 ($LiCl$) и 61,4 \AA^2 ($NaCl$) по сравнению с аналогичной площадью на чистой воде, равной 35,4 \AA^2 /молекулу. Изменение площади связано с образованием комплексов между макроциклическим полиэфиром в поверхностном слое и катионом подложки. Анализ на моделях показал, что величины S порядка 35 \AA^2 /молекулу характерны для максимально «свернутой» конформации молекулы диакрило-



Кривые зависимостей поверхностного давления от площади на молекулу для монослоев: дибензо-18-краун-6 на воде (1) и диакрилоилдибензо-18-краун-6 на 1 М растворе CsCl (2), на воде (3), на 1 М растворах KCl (4), NaCl (5), LiCl (6)

илдибензо-18-краун-6 (I), в то время как площади, близкие к $65 \text{ Å}^2/\text{молекулу}$, соответствуют плоскому расположению циклополиэфирных колец по отношению к плоскости раздела фаз. Подтверждением этого служит тот факт, что для дистеароилдибензо-18-краун-6 (III) величина S на поверхности воды составляет $70,0 \text{ Å}^2/\text{молекулу}$, т. е. соответствует плоскому расположению циклополиэфирных колец по отношению к поверхности раздела вода — воздух и в отсутствие солей благодаря наличию двух объемистых гидрофобных заместителей, препятствующих переходу молекулы в «свернутую» конформацию.

При возрастании концентрации соли в подложке происходит увеличение значения S . Из кривых зависимости площади на молекулу от концентрации соли в подложке можно оценить константы комплексообразования макроциклического полиэфира с ионами щелочных металлов, что невозможно сделать при объемных измерениях из-за нерастворимости ДБК и его производных в воде. Так, например, константа образования комплекса диакрилоилдибензо-18-краун-6 (I) с ионом Na^+ на поверхности раздела вода — воздух равна 13 л/моль .

Необходимо обратить внимание на изменение комплексообразующей способности диакрилоилдибензо-18-краун-6 (I) в поверхностном слое по отношению к ионам щелочных металлов ($\text{Na} > \text{Li} > \text{K} > \text{Cs}$) по сравнению с объемными значениями, например, в метаноле ($\text{K} > \text{Cs} > \text{Na} > \text{Li}$).

Таким образом, впервые получены и исследованы монослойные пленки на основе поверхностно-активных производных ДБК. Показано, что при образовании комплекса между макроциклическим полиэфиром в поверхностном слое и катионом подложки происходит изменение конформации полиэфира на границе раздела фаз и изменение ряда катионной селективности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М. Мембрано-активные комплексоны. М: Наука, 1974.
2. Гашмухамедова А. К., Абдуллаева Р. А., Стемплевская И. А., Сайфуллина Н. Ж., Адылбеков М. Т. Биооргани. химия, 1978, т. 4, № 6, с. 806—812.

Поступило в редакцию
29.XI.1982.

PREPARATION AND INVESTIGATION OF MONOLAYERS OF DIBENZO-18-CROWN-6 DERIVATIVES

ZAITSEV S. Yu., LUTCHENKO V. V., ZUBOV V. P.

*M. M. Shemyakin Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences
of the USSR, Moscow*

The monomolecular films of the surface active derivatives of dibenzo-18-crown-6 have been prepared and investigated. It is shown that the complex formation between a macrocyclic polyether on the surface and a cation in the subphase causes a change in the conformation of the polyether ring of the molecule at the interface. This is accompanied with the change in the cation selectivity ($\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$) as compared with the series in volume ($\text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$).

Технический редактор Кузьмишкина Е. С.

Сдано в набор 20.01.83 Подписано к печати 10.03.83 Т-05551 Формат бумаги 70×108¹/₁₆
Высокая печать Усл. печ. л. 12,6 Усл. кр.-отт. 11,1 тыс. Уч.-изд. л. 13,7 Бум. л. 4,5
Тираж 866 экз. Зак. 24251

Издательство «Наука», 103717, ГСП, Москва, К-62, Подосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука». 121099, Москва, Шубинский пер., 10