

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ БИОТЕХНОЛОГИИ.
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ, МЕТОДОЛОГИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ**

УДК 621.384.668.8: 539.216.2

© Е. А. Рожкова, И. А. Краснов, Н. Г. Суходолов, Н. С. Иванов,
А. И. Янкович, Е. П. Подольская, Н. В. Краснов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУР
(ПЛЕНОК ЛЭНГМЮРА—БЛОДЖЕТТ), СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ
ЖЕЛЕЗА, И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ СОСТАВА С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ
МЕТОДОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

На основе данных о качественном составе монослоев стеариновой кислоты, находящихся на поверхности водной субфазы, содержащей ионы Fe^{3+} , полученных с помощью методов масс-спектрометрии интерпретированы данные об их поверхностных свойствах. Исследованы изотермы сжатия таких монослоев и рассчитаны значения площади, приходящейся на одну стеарат-группу в молекуле при различных значениях рН. Доказано, что основными продуктами взаимодействия монослоев стеариновой кислоты с ионами трехвалентного железа являются частицы, содержащие в своем составе две стеаран-группы. Получение аналогичных результатов для ионов Cr^{3+} доказывает, что именно стерический фактор препятствует образованию тристеаратов.

ВВЕДЕНИЕ

Пленки Лэнгмюра—Блоджетт (ПЛБ) — трехмерные ансамбли с заранее заданными и регулируемые на молекулярном уровне свойствами. Их получают путем последовательного переноса мономолекулярных слоев (МС) поверхностно-активного вещества (ПАВ) с поверхности жидкой субфазы на твердую подложку.

ПЛБ формируется из весьма разнообразных, охватывающих большое число различных классов органических соединений, амфифильных веществ. Это — красители, фосфолипиды, некоторые непредельные соединения, способные к последующей полимеризации в мультимолекулярные струк-

туры (ММС), в том числе производные диацетиленов, перфторированные ПАВ [1]. Основное условие, объединяющее все эти вещества, — наличие в них неполярной (как правило, длинного хвоста из CH_2 -групп) и полярной частей. Классическим примером таких соединений являются жирные кислоты и их соли, изучение которых было начато еще в начале XX века И. Лэнгмюром [2]. Он установил возможность переноса монослоев с поверхности воды на твердую подложку, а его ученица К. Блоджетт, усовершенствовала эту технологию и разработала метод получения мультимолекулярных структур [3, 4]. Процесс получения ПЛБ происходит следующим образом.

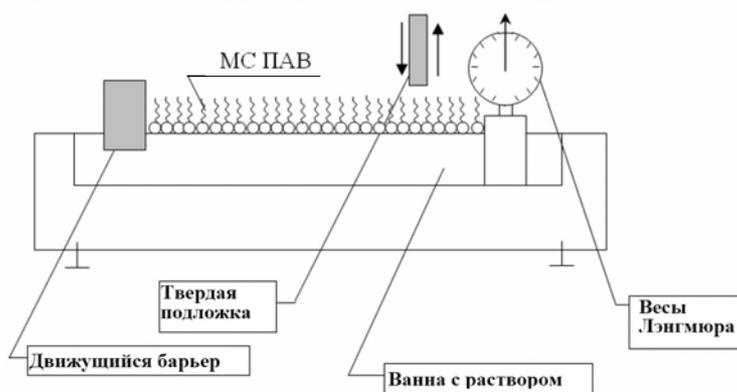


Рис. 1. Получение мультислоев методом Лэнгмюра—Блоджетт

В специальной ванне на поверхность водной субфазы (рис. 1) наносят по каплям раствор ПАВ в подходящем неполярном легколетучем органическом растворителе. Раствор ПАВ растекается по поверхности воды, образуя монослой, ограниченный бортами ванны, подвижным барьером и весами Лэнгмюра, которые могут измерять (а подвижный барьер — регулировать) поверхностное давление в образовавшемся монослое. Затем монослой сжимают до конденсированного состояния, после чего твердая подложка с постоянной скоростью погружается и поднимается перпендикулярно поверхности МС. При этом могут быть реализованы три различных типа переноса (рис. 2). Однако все три типа переноса, как было показано [8, 9], приводят к результирующей структуре Y-типа, т. е. в ней два соседних слоя молекул расположены "голова к голове" или "хвост к хвосту" (рис. 3), если во время движения монослой ПАВ присутствует на поверхности жидкой субфазы.

Вопросы, касающиеся структурной организации одного монослоя и корреляций в упаковке молекул, находящихся в соседних монослоях, имеют прямое отношение к физике смектических кристаллов. Они представляют широкий интерес для фундаментальных исследований.

Уже сегодня лэнгмюровские пленки могут быть использованы в серийных приборах. В первую очередь это относится к диэлектрическим прокладкам структур металл—диэлектрик—полупроводник, например полевых транзисторов, где величина тока, идущего по полупроводнику, управляется электрическим потенциалом металлического электрода, отделенного от полупроводника тонкой диэлектрической прокладкой. В полевых транзисторах на основе кремния роль диэлектрика играет естественный оксидный слой. Другие полупроводники (например, InP или CdTe) не имеют оксидной пленки, и необходим дополнительный слой диэлектрика, обладающий высокой электрической прочностью. В качестве таких прокладок используются лэнгмюровские мультислой, например на основе полимеризованных диацетиленов (обычно используется слой калиброванной толщины в несколько десятков монослоев) [1]. Другим примером широкого промышленного применения метода Лэнгмюра—Блоджетт являются анализаторы спектра рентгеновского излучения на основе солей длинноцепочечных жирных кислот.

Новая волна интереса к пленкам возникла в связи с тем, что лэнгмюровским методом можно наносить не только мономолекулярные слои контролируемой толщины, но и конструировать мультислойные пленки из последовательных монослоев веществ с различными физическими свойствами, формируя таким образом системы сложной

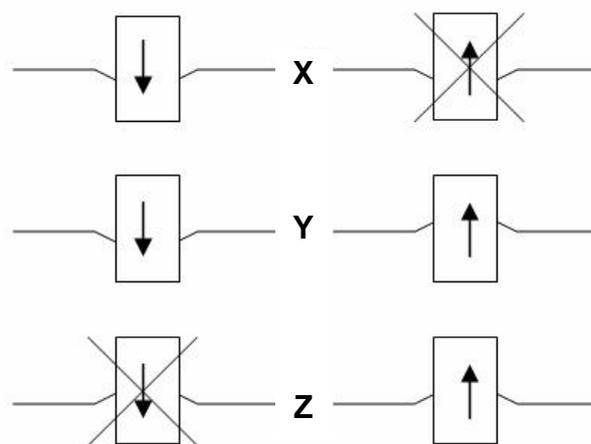


Рис. 2. Вид переноса на твердую подложку.

X-тип: МС переносится только при движении твердой подложки вниз;

Y-тип: МС переносится при обеих фазах движения;

Z-тип: МС переносится только при движении подложки вверх

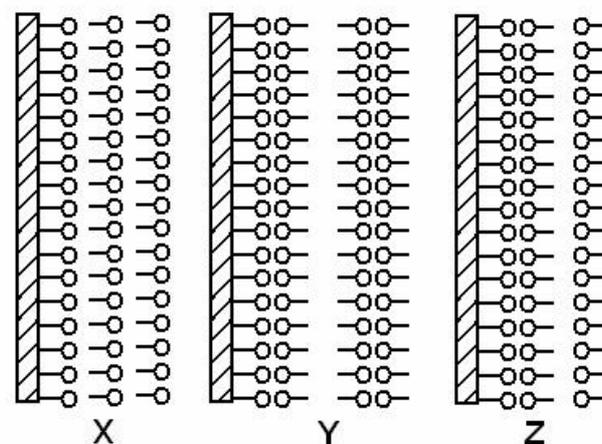


Рис. 3. Вид получаемой структуры

молекулярной архитектуры с различными свойствами [7, 9]. Кроме того, с помощью лэнгмюровской технологии стали создавать монослои из молекул сложной формы: белков, ДНК, жидкокристаллических веществ.

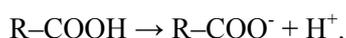
Большой интерес формирование пленок Лэнгмюра—Блоджетт представляет для моделирования различных биологических процессов, в частности первичных стадий фотосинтеза.

Особый интерес для техники представляет новый способ записи и репликации информации на молекулярном уровне. Запись на лэнгмюровских

пленках может осуществляться с помощью электронного луча, вызывающего какой-либо фотохимический процесс. Перезапись информации с одного монослоя на другой осуществляется контактным путем, подобно тому как осуществляется репликация рибонуклеиновой кислоты в хромосомах клетки.

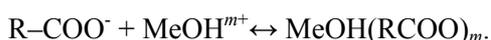
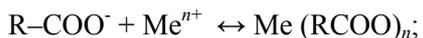
Используя технику Лэнгмюра—Блоджетт были получены новые гибридные органические—неорганические материалы, содержащие железо (железаноцианид) и имеющие четкую многослойную структуру. Эти пленки Лэнгмюра—Блоджетт демонстрируют ферромагнитное поведение ниже температуры 5.7 К. В этом температурном диапазоне их магнитные свойства явно анизотропны, как и ожидается от ламелярной структуры. Наконец, они — первый случай нового ряда lamellar материалов, в которых магнитные свойства неорганических полос могут быть объединены с другими функциями, являющимися следствием присутствия амфифильной части. Гибридные материалы разработаны как материалы, в которых комбинируются как свойства, вызванные присутствием неорганической части, так и привнесенные органическим слоем. Такая молекулярная сборка может быть достигнута через синтез, осторожную кристаллизацию или с помощью метода Лэнгмюра—Блоджетт (ЛБ). Благодаря последнему методу неорганические ионы или даже группы ионов могут легко включаться в мультислои, кроме того, этот метод позволяет создать новые 2D магнитные гибридные материалы, основанные на полиметаллических смесях.

Свойства монослоя в первую очередь зависят от типа ПАВ. Но тем не менее нельзя судить о монослое без учета влияния водной субфазы. Анионактивные ПАВ (жирные кислоты) диссоциируют по схеме



Видно, что равновесие этой реакции будет смещаться вправо при уменьшении рН, и монослой будет расширяться за счет электростатического отталкивания частиц $R-COO^-$.

Анионактивные ПАВ могут вступать в реакции обмена с положительно заряженными ионами, находящимися в растворе:



Ионы могут притягиваться электростатически, адсорбироваться или образовывать нерастворимые соли. Увеличение содержания металла в монослое приводит к уменьшению площади, приходящейся на молекулу. Но этого может и не происходить, если адсорбируется полиядерный комплекс гидратированного металла $[Me_p(OH)_q]^{n+}$.

Для получения регулярных мультимолекулярных структур ПЛБ необходимо знать состояние монослоя, а это в свою очередь невозможно без точного знания состава монослоя и информации о форме, в которой они входят в состав монослоя. Это особенно важно для монослоев, содержащих ионы железа, это связано с наличием большого количества разнообразных гидратных форм железа. Как описывалось выше, образующаяся структура нерастворима в воде и плохо растворяется в большинстве органических растворителей, что делает прямой химический анализ весьма затруднительным. Применение метода масс-спектрометрии для качественного определения состава монослоя и гидратированных форм ионов железа было обусловлено возможностью анализа исследуемых растворов в концентрациях, не превышающих 10^{-6} моль/л, а именно в таком количестве стеараты железа способны растворяться в полярных органических растворителях, и в частности ацетонитриле — наиболее удобном растворителе для масс-спектрометрического анализа методом ESI-TOF.

Таким образом, в данной работе представлены результаты исследования состава и свойств монослоев, содержащих ионы железа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монослои получали нанесением раствора стеариновой кислоты в гексане на поверхность водной субфазы, которая представляла собой растворы $FeCl_3$ различной концентрации, а также нанесением раствора в гексане стеарата железа (III) на водную субфазу, не содержащую ионы железа. Поверхностные свойства изучали путем снятия изотерм сжатия (зависимости давления в монослое от площади, приходящейся в нем на одну молекулу). Измерения проводили на установке с использованием весов Лэнгмюра с автоматической записью изотерм сжатия. Для проведения масс-спектрометрического анализа методом ESI-TOF полученный монослой растворяли в ацетонитриле с добавлением уксусной кислоты ($C = 2\%$) до конечной концентрации 10^{-6} М. Анализ проводили с помощью масс-спектрометра MX-5310 (ИАНП РАН, Россия), объем пробы составлял 10 мкл, скорость потока растворителя 10 мкл/мин. Масс-спектрометрический анализ MALDI-TOF проводили с помощью прибора Ultraflex-TOF-TOF (Bruker Daltonics, Bremen, Germany). Взвесь диспергированного монослоя в ацетонитриле смешивали с раствором матрицы (СНСА, 10 мг/мл) непосредственно на мишени. Анализ осуществляли в режиме детектирования положительных ионов с использованием рефлектрона, ионы детектировали в диапазоне m/z от 500 до 1000 Да.

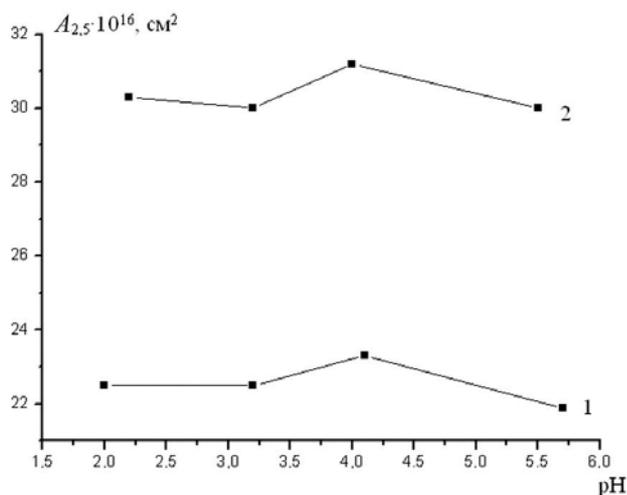


Рис. 4. Зависимость площади, приходящейся на одну молекулу монослоя от pH, при давлении 2.5 мН/м.

1 — монослой FeSt₃ на воде;
2 — монослой HSt на водной субфазе, в состав которой входит FeCl₃

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование поверхностных свойств монослоев поверхностно-активных веществ (ПАВ) на водной субфазе позволяет сделать вывод о состоянии монослоев, их стабильности и соответствующих фазовых переходах, происходящих в монослоях. Один из самых информативных способов определения состояния монослоя — это исследование зависимости "давление—площадь на молекулу".

В представленной работе были исследованы поверхностные свойства стеариновой кислоты на подложке, содержащей ионы железа (III), стеарата железа (III). Стеарат железа (III) был получен путем взаимодействия спиртового раствора стеариновой кислоты и хлорида железа (III). Для каждого из этих веществ были получены изотермы сжатия в интервале от трех единиц pH до шести (рис. 4). В качестве регуляторов pH использовалась соляная кислота и гидроксид натрия. На основании полученных изотерм мы рассчитали следующие величины: площадь приходящуюся на молекулу — A , и площадь, приходящуюся на молекулу при давлении 2.5 мН/м — $A_{2.5}$. Давление 2.5 мН/м было выбрано потому, что при таком давлении площадь, приходящаяся на молекулу, наиболее чувствительна к pH и составу водной фазы.

Далее были исследованы поверхностные свойства стеарата железа (III). Как можно видеть из рис. 4, площадь, приходящаяся на молекулу монослоя, практически не зависит от pH водной субфа-

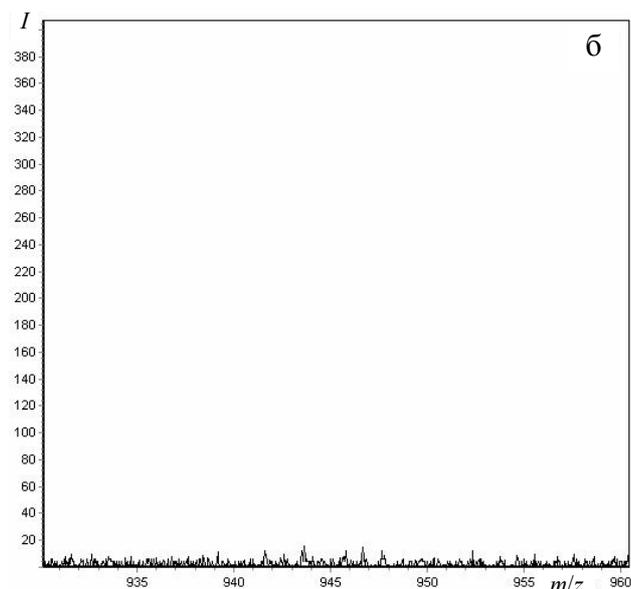
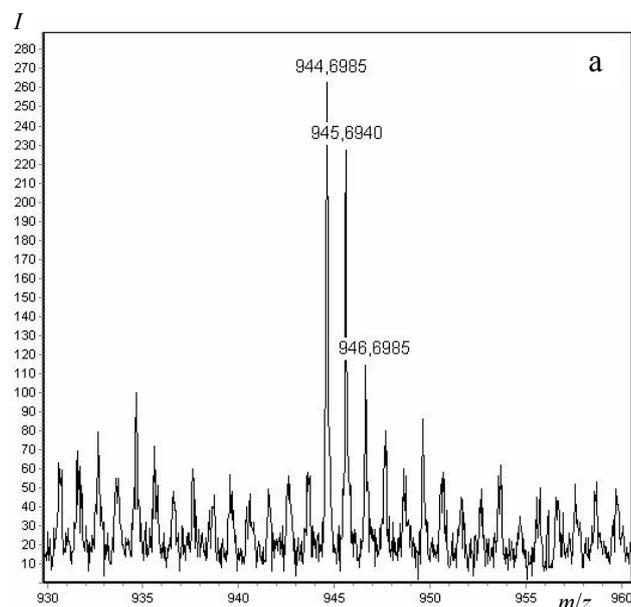


Рис. 5. Масс-спектр $[\text{Fe}(\text{St})_3]\text{K}^+$ (а). Та же область масс-спектра (б), полученного при анализе продуктов взаимодействия монослоев стеариновой кислоты с ионами Fe^{3+} субфазы

зы. Это можно объяснить тем, что стеарат железа (III) является нерастворимой солью, и, следовательно, диссоциация молекул в монослое практически невозможна. Кроме того, на основании величины площади, приходящейся на одну молекулу стеарата железа (III), вычисленной на участке, где монослой находится в кристаллическом состоянии, и равной 0.42 нм^2 , можно сделать вывод о пространственном расположении молекул стеарата железа (III) в монослое. Известно, что площадь

на одну молекулу стеариновой кислоты, или сечение углеводородной цепочки, составляет примерно 0.2 nm^2 , следовательно можно предположить, что молекулы данного вещества располагаются следующим образом: один углеводородный хвост

расположен в водной субфазе, а два других находятся в монослое. Наличие тристеарата железа в монослое было подтверждено масс-спектрометрически методом ESI-TOF (рис. 5, а).

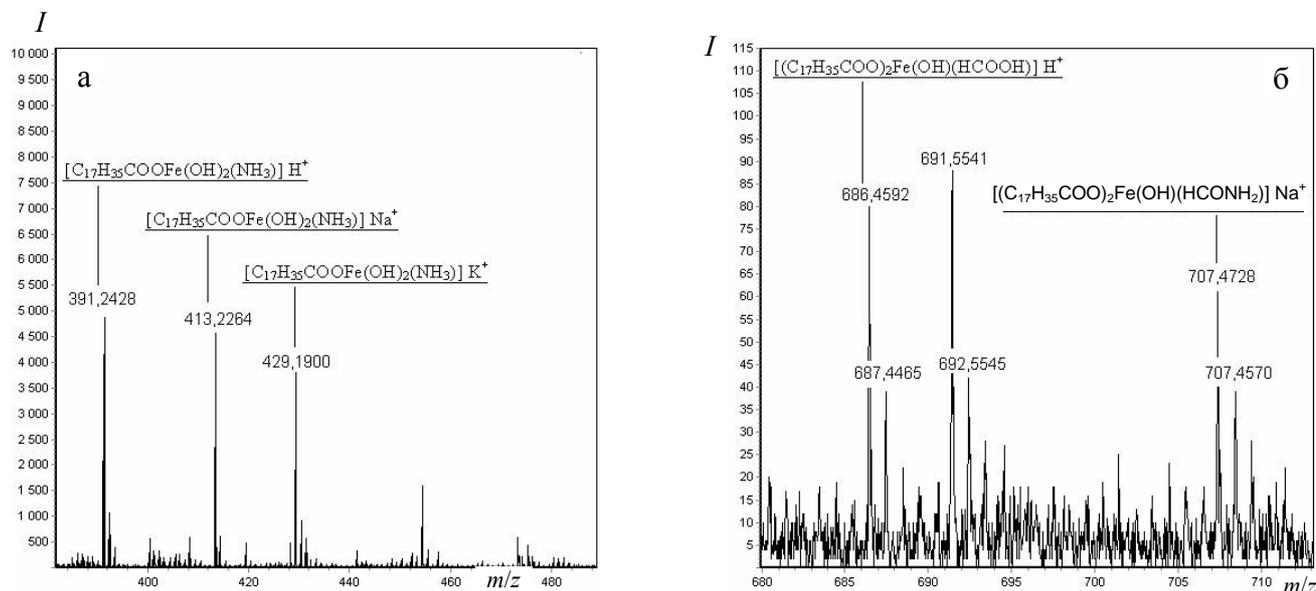


Рис. 6. Масс-спектр (участки а, б по оси m/z), полученный методом ESI-TOF при анализе продуктов взаимодействия монослоев стеариновой кислоты с ионами Fe^{3+} субфазы

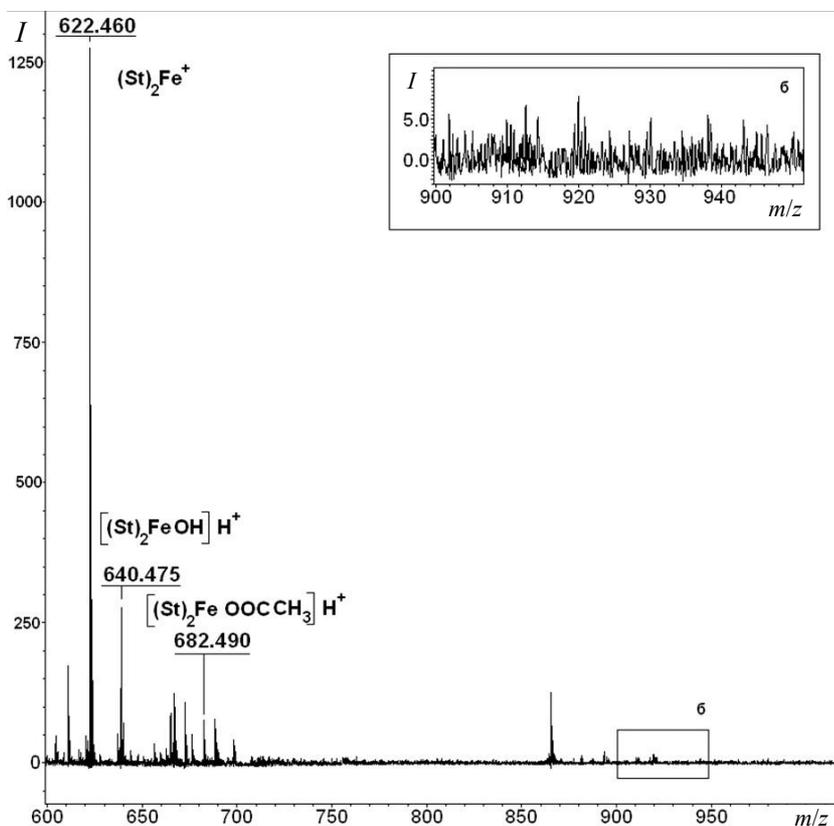


Рис. 7. Масс-спектр, полученный методом MALDI-TOF при анализе продуктов взаимодействия монослоев стеариновой кислоты с ионами Fe^{3+} субфазы

Особый интерес представляют пленки, содержащие ионы железа, которые перешли в монослой из водной подложки. Раствор стеариновой кислоты в гексане наносился на субфазу, содержащую ионы железа. В качестве электролита использовали хлорид железа (III). Взаимодействие ионов железа (Fe^{3+}) с молекулами стеариновой кислоты возможно только тогда, когда стеариновая кислота находится в диссоциированном состоянии, а это происходит при pH, равном трем, но при таком pH уже наблюдается сильный гидролиз ионов железа.

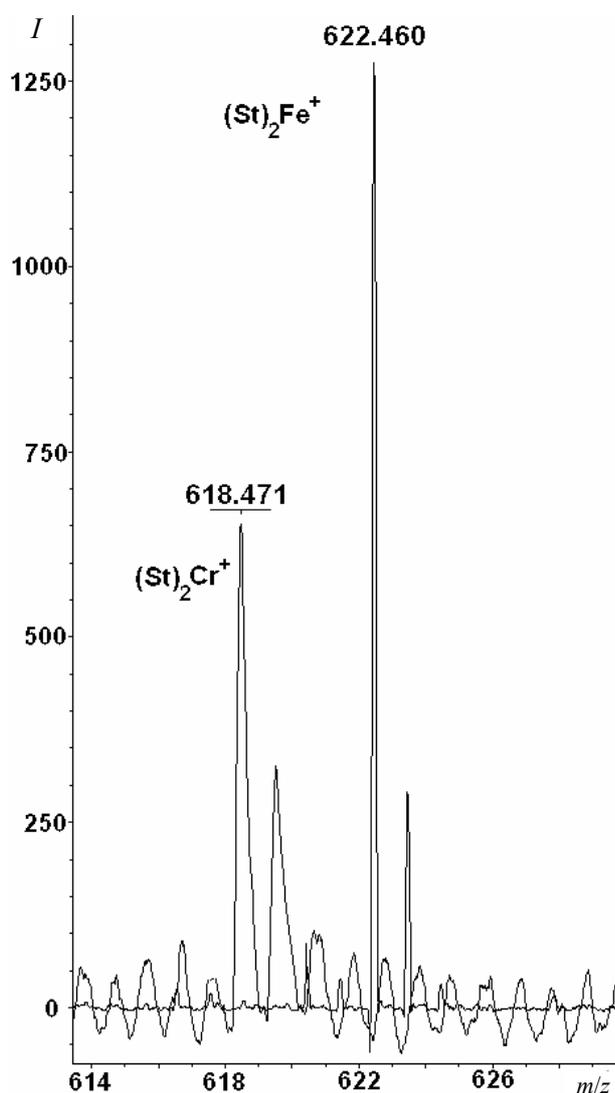


Рис. 8. Сравнение масс-спектров, полученных методом MALDI-TOF, для продуктов взаимодействия монослоев стеариновой кислоты с ионами Fe^{3+} и Cr^{3+} субфазы

Масс-спектрометрический анализ показал, что в данной системе отсутствуют молекулы тристеарата железа (рис. 5, б). Это объясняется тем, что один ион трехвалентного железа не может взаимодействовать с тремя стеарат-ионами, находящимися в монослое из-за стерических затруднений. Соответственно можно предположить образование моно- и дистеаратов железа различного состава. Это полностью подтвердилось результатами масс-спектрометрического анализа (рис. 6). В связи с тем, что анализ проводился методом ESI-TOF, при котором в процессе распыления образуются комплексы с растворителем и примесными газами, спектр оказался трудно интерпретируемым. Поэтому следующим шагом было проведение масс-спектрометрического анализа этих же объектов методом MALDI-TOF, при котором не происходит образования многозарядных ионов и практически отсутствует комплексообразование. В спектре образца присутствует сигнал с MH^+ 622.460 Да, который соответствует St_2Fe^+ (рис. 7), что полностью подтверждает наши предположения о формах существования ионов в монослоях. К тому же в спектре были найдены сигналы, соответствующие таким формам, как $[\text{St}_2\text{FeOH}]^+$ и $[\text{St}_2\text{FeOOCCH}_3]^+$ (перед анализом проба подкислялась уксусной кислотой), и показано отсутствие тристеарата железа (рис. 7, б).

Получение аналогичных результатов для монослоев стеариновой кислоты, снятой с водной подложки, содержащей ионы Cr^{3+} (рис. 8), способность которого к гидролизу значительно ниже, чем у ионов железа, показывает, что основным фактором, определяющим образование дистеаратов, являются стерические затруднения.

Можно отметить, что для монослоя, полученного путем нанесения раствора стеарата железа (III) в гексане, значения площади, приходящейся на молекулу, лежат значительно ниже, чем для монослоя, полученного нанесением раствора стеариновой кислоты в гексане на подложку, содержащую ионы железа. Это обусловлено тем, что ионы железа в первом случае уже первоначально встроены в структуру монослоя и, следовательно, оказывают более сильное конденсирующее действие.

Таким образом, показана возможность метода масс-спектрометрии для анализа таких сложных объектов, как нерастворимые монослои поверхностно-активных веществ и продуктов их взаимодействия с ионами субфазы, а также применения полученных данных для определения поверхностных свойств данных монослоев

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинов Л.М. Лэнгмюровские пленки // Успехи

- химии. 1984. Т. 50, № 8. С. 1152–1196.
2. *Langmuir I.* Composition of Fatty Acids on Water Containing Calcium or Barium Salts // *J. Am. Chem. Soc.* 1936. V. 58. P. 284–287.
 3. *Langmuir I.* Surface chemistry // *Chem. Rev.* 1933. V. 13. P. 147–191.
 4. *Blodgett K.* Films Built by Deposition Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface // *J. Am. Chem. Soc.* 1937. V. 59. P. 1007–1022.
 5. *Bikerman J.* Correlation between the Structures of Monolayers and Deposited Multilayers // *Trans. Faraday Soc.* 1940. V. 75. P. 130.
 6. *Чернобережский Ю.М., Янклович А.И.* // Поверхность. 1984. № 2. С. 116–120.
 7. *Клечковская В.В.* Дифракция электронов как метод изучения структуры // *Природа.* 1997. Т. 7. С. 32–40.
 8. *Вайнштейн Б.К., Клечковская В.В.* // Кристаллография. 1994. Т. 39. С. 301–309.
 9. *Клечковская В.В., Фейгин Л.А.* // Кристаллография. 1998. Т. 41. С. 975–982.
- Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет (Рожкова Е.А., Суходолов Н.Г., Иванов Н.С., Янклович А.И.)*
- Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Краснов И.А., Подольская Е.П., Краснов Н.В.)*
- Материал поступил в редакцию 2.10.2008.

**SURFACE BEHAVIOR OF NANOSTRUCTURES
(LANGMUIR—BLODGETT FILMS), CONTAINING FE(III) IONS
AND THEIR COMPOSITION DETERMINATION
MASS-SPECTROMETRY METHODS**

**E. A. Rozhkova¹, I. A. Krasnov², N. G. Sukhodolov¹, N. S. Ivanov¹,
A. I. Yanklovich¹, E. P. Podolskaya², N. V. Krasnov²**

¹*Saint-Petersburg State University, Chemical Department, Saint-Petersburg*

²*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

Data on qualitative composition of aqueous stearic acid monolayer with the presence of Fe³⁺ ions were obtained by means of mass-spectrometry. Using these data monolayer surface properties were interpreted. Monolayers isothermal compression was studied and stearic group area in different pH conditions was calculated. The main products of stearic acid monolayers interaction with Fe (III) are proved to be particles with two stearic groups. Similar results have been obtained for Cr³⁺ ions. These findings prove that steric factor prevents Me(St)₃ formation.