

Спектральные исследования производного дитиакраун–эфира в присутствии катионов металлов и моделирование их возможных комплексов

М. С. Царькова,^{a@} С. Ю. Зайцев,^a И. С. Зайцев,^a А. А. Крутиков,^b В. Г. Штырлин^b

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение высшего профессионального образования «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина», 109472 Москва, Россия

^bХимический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, 420008 Казань, Россия

@E-mail: marina.tsarkova@gmail.com

Создание и изучение фоточувствительных ионофоров является важным для получения хемосенсорных материалов, например, для определения конкретных ионов в растворах. Исследованы спектры поглощения водных растворов производного дитиакраун-эфира (ДТКЭ) и перхлоратов щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов различной концентрации. При высокой концентрации катионов металлов (10^{-3} М) в спектрах оптического поглощения только в присутствии перхлората ртути(II) наблюдались значительные сдвиги максимумов поглощения в коротковолновую область на 29 нм, что является свидетельством селективности ДТКЭ по отношению к катионам ртути(II). Аналогичные результаты были получены для монослоев соединения ДТКЭ, перенесенных из бидистиллированной воды и водных растворов $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$. Проведены квантово-химические расчеты структур комплексов ртути(II) с ДТКЭ. Рассчитанное значение энергии реакции образования комплекса ртути(II) с ДТКЭ подтверждает его высокую устойчивость в согласии с данными спектрофотометрии.

Ключевые слова: Краун-эфиры, монослои, спектры поглощения, катионы металлов, ртуть, моделирование, квантово-химические расчеты.

Spectral Studies of the Dithiacrown Ether Derivative in the Presence of Metal Cations and Modeling Their Possible Complexes

M. S. Tsarkova,^{a@} S. Yu. Zaitsev,^a I. S. Zaitsev,^a A. A. Krutikov,^b and V. G. Shtyrin^b

^aK.I. Skryabin Moscow State Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology, 109472 Moscow, Russia

^bKazan Federal University, A.M. Butlerov Chemistry Institute, 420008 Kazan, Russia

@Corresponding author E-mail: marina.tsarkova@gmail.com

The preparation of compositions comprising multifunctional compound is one of the key directions for design of chemosensing materials that are important for the determination of particular ions in solutions. These compounds are characterized by ionophoric and photosensitive parts with reliable optical response and ion-selectivity. Their structures suggest the possibility of the complex formation with particular metal cations. The main goals of this study are as following: a) to investigate the absorption spectra of novel derivative of dithiacrown ethers (DTCE), synthesized in the laboratory of Professor S.P. Gromov (Photochemistry Center RAS), both: in salt solutions and in monolayers; b) to study the DTCE interaction with various metal cations, including mercury, as well as to carry out quantum-chemical calculations of their possible complexes. Spectral characteristics were examined in the DTCE acetonitrile solutions and their changes in the presence of some cations were found. The pronounced changes were obtained in the case of Hg^{2+} which are expressed as a hypsochromic shift on 22 nm. Absorption spectra of aqueous solutions of DTCE and perchlorates of alkali, alkaline earth, and heavy metals (lithium, sodium, potassium, cesium, magnesium, calcium, strontium, barium, copper, zinc, lead, cadmium, and mercury) at various concentrations were obtained. When the DTCE concentration

equals to 10^{-5} M, the absorption intensity is low, and DTCE absorption maximum shifts in the presence of all the salts are rather small. The greatest shift (by 6 nm) of the DTCE absorption maximum to shorter wavelengths was observed for the mercury(II) perchlorate only. In order to select the DTCE concentration for further research the spectral dependence of the optical density vs. DTCE concentration was obtained (10^{-4} M was the most appropriate value of the DTCE concentration). Based on these results the DTCE extinction coefficient in aqueous solutions was determined ($\epsilon = 9329 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Assuming the formation of the DTCE-cation complexes as 1:1, the metal perchlorates with lack and excess of the cations in the aqueous solutions were chosen. The absorption spectra had minor differences at DTCE concentration of 10^{-4} M and metal perchlorates concentration of 10^{-5} M (lack of the metal cations). Maximum hypsochromic shift by 4 nm was observed in the presence of mercury(II) perchlorate. It appeared that the lack of concentration of the metal salt does not allow the formation of complexes between the crown ether ring and a cation. The absorption intensity in the presence of most of salts was slightly reduced up to 85-95 % from baseline. The absorption spectra showed significant shifts of the absorption maxima to shorter wavelengths by 29 nm only in the presence of mercury(II) perchlorate at high concentrations (10^{-3} M). This fact proves a DTCE selectivity for mercury(II) cation. Moreover, the value of the shift depends on the salt concentration. An additional confirmation of these results was obtained in the study of the absorption spectra of the DTCE monolayers transferred from bidistilled water and aqueous solutions of $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ at constant surface pressure (about 10 mN/m). In all cases, the broad absorption maxima in the region of 350-450 nm were found. The main feature was that the maximum absorption for DTCE monolayer transferred to 10^{-5} M solution of $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ was 0.00575 a.u. at 406 nm. This is by 209% higher than those for the DTCE monolayer transferred from the water. Thus, the shift of the absorption maximum of DTCE monolayer in the presence of mercury salt was 23 nm to shorter wavelengths. This is further evidence of complex formation between DTCE (in monolayer) and mercury(II) cations from the aqueous subphase. For visualization and confirmation of the possibility of complex formation between DTCE and mercury(II) cation the quantum-chemical calculations of their structural models were carried out. The total energy of the optimized structure of the complex between DTCE cation and mercury(II) (with 2 perchlorate counter-anions) is set to $E_0 = -565.1231$ a.u. It can be compared with the energies of individual species: the DTCE cation ($E_0 = -250.5477$ a.u.) and $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ($E_0 = -314.4877$ a.u.). Thus, the change in energy (ΔE) upon complex formation is about -0.0877 a.u. (-230 kJ/mol). High energy of complex formation and high covalency of the Hg-S bonds explain the significant blue shift of the maximum in the absorption spectra of the solutions of DTCE with $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$.

Keywords: Crown ethers, monolayers, absorption spectra, metal cations, mercury, modeling, quantum-chemical calculations.

Введение

Одним из актуальных направлений по созданию хемосенсорных материалов для определения различных ионов является широко используемый подход, связанный с приготовлением композиций, включающих ионофорные фоточувствительные соединения.^[1] К таким соединениям, характеризующимся хорошим оптическим откликом, относятся производные краун-эфиров, в состав молекул которых входит хромофорная и ион-селективная части. Их строение предполагает возможность образования комплексов с рядом катионов металлов. Большое количество возможных хемосенсоров, в том числе на основе краун-эфирных соединений, описано в обзорах.^[2,3] Стремительный рост числа и качества работ в данной области связан с серьезными успехами в синтезе различных поверхностно-активных производных краун-эфиров,^[3-5] например, фоточувствительных производных краун-эфиров, содержащих азо-группы.^[6] В работе^[7] исследовались свойства монослоев дицетил(тетрааза-краун-эфира), а также его комплексообразование с катионами переходных металлов из водных растворов.

Производные дитиакраун-эфиров, имеющие в краун-эфирном цикле атомы серы, обладают способностью образования комплексов с катионами тяжелых металлов. В публикациях^[8,9] описаны свойства монослоев производных дитиакраун-эфиров и их комплексообразо-

вание с катионами металлов. В работе^[10] исследовано поведение монослоев Ленгмюра нового дифильного краун-замещенного хромоионофора на водной субфазе и установлено, что входящий в состав комплекса дитиакраун-эфир избирательно связывает катионы Hg^{2+} как в органических растворителях, так и из водной субфазы. Оптические характеристики, поведение и комплексообразование ряда подобных соединений, содержащих краун-эфирные фрагменты, синтезированных в Центре фотохимии (ЦФ) РАН в последнее время, хорошо изучены в органических растворах,^[3] но не в водных средах.

Известно, что ряд свойств фотохромных соединений в водных растворах существенно отличается от их свойств в органических фазах.^[3-5] Так, для соединения БДКЭ, формула которого приведена на Рисунке 1 (2b), синтезированного в ЦФ РАН (лаборатория проф. С.П. Громова), максимум оптического поглощения в ацетонитриле составляет 457 нм, в смеси ацетонитрила и воды (50%) – 453 нм, а на границе раздела фаз вода-воздух – 440 нм. При контакте с катионом ртути(II) максимум поглощения сдвигается в коротковолновую область в ацетонитриле на 23 нм, а в смеси ацетонитрила и воды (50%) – на 17 нм.^[5]

Как уже упоминалось, производные краун-эфиров, содержащие в ионофорной части атомы серы, как и у рассмотренного соединения БДКЭ, показали высокую способность к комплексообразованию с катионами ртути

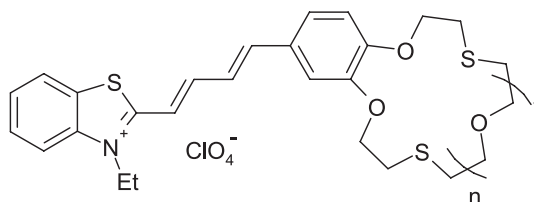


Рисунок 1. Формула соединений БДКЭ типа 1 ($n=1$) и типа 2 ($n=2$).

с высокой устойчивостью полученных комплексов и в водосодержащих растворах.^[5] Измеренные с помощью методов потенциометрии и ^1H ЯМР-титрования константы устойчивости комплексов дитиакраун-эфирных соединений с катионами тяжелых металлов указывают на их высокую прочность. Логарифмы констант устойчивости комплексов с ионами Hg^{2+} в растворе ацетонитрила имели значения 18.3-19, а в присутствии воды – порядка 11 (при любом содержании воды в смеси), что говорит об очень высокой устойчивости таких комплексов.^[5]

Важность определения тяжелых металлов связана с тем, что они являются наиболее токсичными из элементов, попадающих в организм человека и животных.^[11] Они могут вызвать серьезные проблемы со здоровьем, такие как повреждения головного мозга, почечная недостаточность, различные когнитивные заболевания и др.^[12] Это в первую очередь относится к ртути – как в виде солей, так и в форме металла.^[13] Для обнаружения тяжелых металлов был разработан ряд методов,^[14-17] но спектрофотометрия является одним из самых надежных, чувствительных методов, она относительно проста в эксплуатации и не требует механической или химической пробо-обработки до или после анализа. В работе^[18] авторы сосредоточились на определении следов ртути в растворе с помощью самоорганизующихся монослоев (SAM) пептида (HFNAHFAP) с 3-меркаптопропионовой кислотой с помощью циклической вольтамперометрии. Аналогичные подходы были использованы в работе Фрея и Корна,^[19] где поли-*L*-лизин был использован совместно с меркаптоундекановой кислотой, а также Яна и соавторов,^[20] где золотой электрод, модифицированный трипептидом Gly-Gly-His, был подготовлен для обнаружения тяжелых металлов в пробах воды.

В одной из наиболее интересных работ^[21] по обнаружению ртути был использован функционализированный датчик типа Au-транзистора с электродным слоем AlGaIn/GaN (HEMT), покрытым тиогликолевой кислотой (ТГК). Быстрое обнаружение ртути (менее 5 с) достигается именно за счет функционализированного слоя ТГК на датчике. Датчик был в состоянии обнаружить ртуть при концентрации ее ионов порядка 10^{-7} М. Датчик показал превосходную селективность в обнаружении ртути при более чем 100-кратном избытке ионов натрия или магния в растворе. Размеры активной области датчика 50 на 50 μm^2 , а всего сенсорного чипа – 1 на 5 mm^2 . Таким образом, нужны определенные функционализированные соединения при создании портативного, быстрого и беспроводного датчика для обнаружения ртути.^[21]

Целью настоящей работы является исследование спектров поглощения нового производного дитиакраун-эфира (ДТКЭ) в солевых растворах и монослоях для детектирования его взаимодействия с катионами различных металлов, в том числе ртути, и квантово-химические расчеты структур возможных комплексов, образующихся в этих условиях.

Экспериментальная часть

В лаборатории проф. С.П. Громова в ЦФ РАН было синтезировано новое производное дитиакраун-эфира (ДТКЭ) – (перхлорат 4-[(*E*)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,7,10,16,4,13-бензо-тетраоксидитиациклооктадецин-18-ил)-1-этилен]-1-октадецилпиридиния) – общей формулы, приведенной на Рисунке 2.

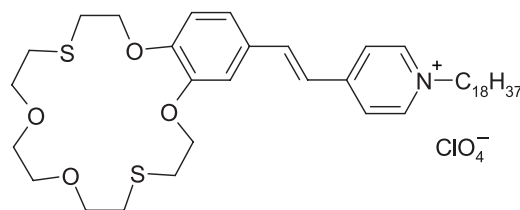


Рисунок 2. Формула соединения ДТКЭ.

Спектры поглощения растворов ДТКЭ, в том числе в присутствии перхлоратов металлов, получали на спектрофотометре «Helios β» (Германия). В качестве одного из методов исследования использовали измерения изотерм поверхностного давления (π) и поверхностного потенциала (ΔV) в зависимости от величины площади (A), приходящейся на молекулу ДТКЭ в монослое. По полученным изотермам π - A определяли фазовое состояние и плотности упаковки молекул ДТКЭ на границе раздела фаз. Для измерения поверхностного натяжения методом Вильгельми применяли модернизированные лэнгмювские установки фирмы «NIMA-NFT» (Англия, ФРГ) и компании «Протон» (Россия). Спектральные характеристики полученных монослоев изучали с использованием спектрофотометрической системы на базе спектрофотометра Hitachi 330.

Результаты и их обсуждение

Прежде всего были исследованы спектры поглощения ДТКЭ в растворе ацетонитрила как для сравнения данного соединения с другими подобными производными краун-эфиров, так и для дальнейшего использования полученных спектральных параметров в качестве референтных величин. Оказалось, что максимум поглощения раствора ДТКЭ в ацетонитриле наблюдается при 395 нм. В присутствии перхлората ртути(II) (10^{-3} М) происходит сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область на 22 нм. При этом интенсивность поглощения снижается на 26%.

Значительная величина гипсохромного сдвига максимума и изменение интенсивности поглощения в ацетонитрильном растворе ДТКЭ говорят об эффективном комплексообразовании с катионами ртути, что свидетельствует о перспективности дальнейших исследований данного фотохромного соединения с целью

получения композитных материалов для оптических хемосенсоров.

Далее были исследованы водные растворы ДТКЭ и перхлоратов щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов – лития, натрия, калия, цезия, магния, кальция, стронция, бария, меди, цинка, свинца, кадмия и ртути – различной концентрации. На Рисунке 3 приведены спектры оптического поглощения ДТКЭ в воде и в присутствии катионов натрия и ртути при концентрации ДТКЭ 10^{-5} М и при избыточной концентрации перхлоратов металлов – 10^{-1} М.

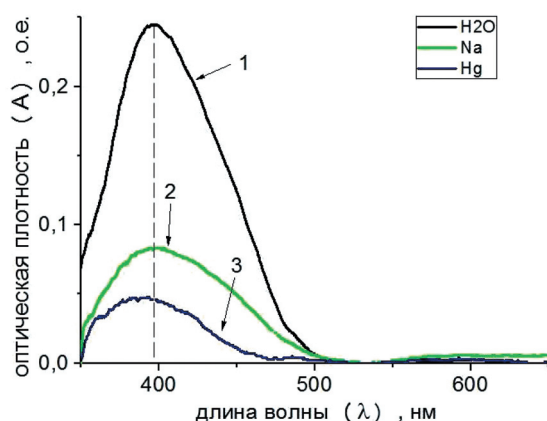


Рисунок 3. Спектры поглощения ДТКЭ ($c = 10^{-5}$ М) в воде (1) и в присутствии перхлоратов различных металлов ($c = 10^{-1}$ М): NaClO_4 (2), $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (3).

Проведенные исследования показали, что в спектрах оптического поглощения практически для всех катионов наблюдаются незначительные сдвиги максимумов. Наибольший гипсохромный сдвиг максимума на 6 нм происходит в присутствии катионов ртути(II). Возможно, что это связано с невысокой концентрацией ДТКЭ и низкими значениями интенсивности абсорбции при $[\text{ДТКЭ}] = 10^{-5}$ М. В целях подбора концентрации ДТКЭ для дальнейших спектральных исследований была получена зависимость оптической плотности растворов от концентрации ДТКЭ (Рисунок 4).

На основании приведенных данных был определен коэффициент экстинкции ДТКЭ в водных растворах ($\epsilon = 9329 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$). Для дальнейших исследований была выбрана концентрация ДТКЭ, равная 10^{-4} М. Эта концентрация представляется оптимальной, т.к. при ней оптическое поглощение становится в 10 раз больше, чем при концентрации 10^{-5} М, но расход уникального ДТКЭ еще не очень большой. Исходя из предположения об образовании комплексов ДТКЭ-катион 1:1, были выбраны определенные концентрации перхлоратов металлов (с недостатком или с избытком) для оценки спектральных характеристик ДТКЭ. Были сняты спектры поглощения для широкого ряда различных катионов щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов, таких как литий, натрий, калий, цезий, магний, кальций, стронций, барий, медь, цинк, свинец, кадмий и ртуть. Спектры оптического поглощения были получены при концентрации ДТКЭ 10^{-4} М и концентрации перхлоратов 10^{-5} М (недостаток

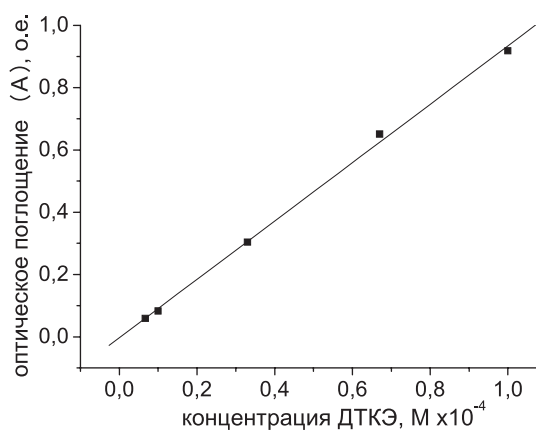


Рисунок 4. Зависимость оптической плотности водных растворов ДТКЭ от его концентрации.

катионов металла). Как и следовало ожидать исходя из литературных данных^[5] и строения тиакраун-эфирного фрагмента сенсора, ни в присутствии щелочных, ни в присутствии щелочноземельных металлов не наблюдалось сдвигов максимумов поглощения ДТКЭ. Однако и для таких катионов, как кадмий(II), свинец(II) и ртуть(II), которые должны образовывать комплексы с серосодержащим фрагментом, заметных изменений в спектрах ДТКЭ, как в сдвигах максимумов, так и в интенсивности поглощения, не было зарегистрировано. Наибольший гипсохромный сдвиг в спектрах ДТКЭ на 4 нм наблюдался в присутствии перхлората ртути(II). По-видимому, только недостаточная концентрация солей металлов не позволяет фиксировать образование комплексов между катионами и краун-эфиром.

При высокой концентрации катионов металлов (10^{-3} М), в спектрах оптического поглощения ДТКЭ только в присутствии перхлората ртути(II) наблюдаются значительные сдвиги максимумов в коротковолновую область на 29 нм.

Таким образом, гипсохромные сдвиги максимумов оптического поглощения в водных растворах ДТКЭ в присутствии перхлоратов всех исследованных металлов наблюдаются только для $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, что является свидетельством селективности ДТКЭ по отношению к катионам ртути(II). Величина такого сдвига зависит от концентрации соли.

Подтверждение этим результатам получено при исследовании спектров поглощения монослоев соединения ДТКЭ, перенесенных с бидистиллированной воды и водных растворов $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ при постоянном поверхностном давлении (порядка 10 мН/м) (Рисунок 5). Как видно из Рисунка 5, во всех случаях наблюдаются широкие максимумы поглощения в области 350-450 нм. Конкретно для монослоя соединения ДТКЭ, перенесенного с бидистиллированной воды, этот максимум является «слабо выраженным» (скорее «эффективным») и составляет 0.00214 отн. ед. при 429 нм (Рисунок 5, кривая 1). При этой же длине волны (429 нм) интенсивность поглощения для монослоя соединения ДТКЭ, перенесенного с 10^{-5} М водного раствора $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ составляет 0.00335 отн. ед., т.е. на 57% выше, чем для

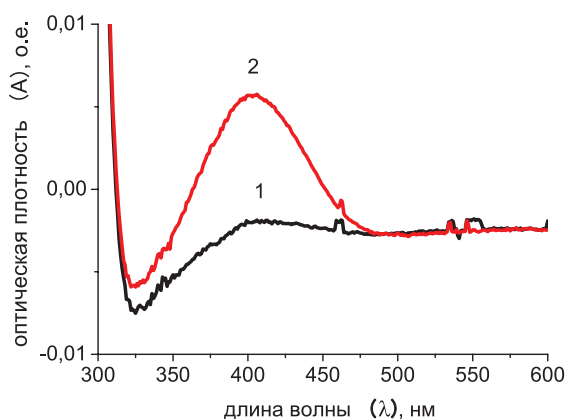


Рисунок 5. Спектры ДТКЭ в монослой на поверхности воды (1) и на поверхности 10^{-5} М водного раствора $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (2) при поверхностном давлении 10 мН/м, 20 °С.

монослоя, перенесенного с воды. Самая главная особенность состоит в том, что максимум поглощения для монослоя соединения ДТКЭ, перенесенного с 10^{-5} М раствора $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, находится при 406 нм и составляет 0.00575 отн. ед., что на 209% выше, чем для монослоя, перенесенного с воды (Рисунок 5, кривая 2). Таким образом, сдвиг максимума поглощения монослоя ДТКЭ в присутствии солей ртути составляет 23 нм в коротковолновую область. Это является дополнительным

свидетельством образования комплекса между ДТКЭ в монослой и катионами ртути(II) из водной субфазы.

Для визуального представления и подтверждения возможности образования комплексов между ДТКЭ и катионами ртути(II) выполнены квантово-химические расчеты их структурных моделей.

На Рисунок 6 приведены полные энергии (E , в атомных единицах, а.е.) и структуры соединений $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, катиона краун-эфира ДТКЭ (DTCE^+) и его комплексов с ртутью(II) без перхлорат-аниона {изомеры $\text{Hg}(\text{DTCE})^{3+}$ (а), $\text{Hg}(\text{DTCE})^{3+}$ (б)} и с перхлорат-анионом {изомеры $\text{Hg}(\text{DTCE})(\text{ClO}_4)_2^+$ (в), $\text{Hg}(\text{DTCE})(\text{ClO}_4)_2^+$ (г)}, оптимизированные в расчетах по программе GAMESS^[22] методом DFT^[23] с функционалом B3LYP^[24,25] и базисом MCP-TZP (multi core potential with triple zeta polarization)^[26] с учетом эффекта растворителя (вода) в модели PCM (polarizable continuum model).^[27] Полная энергия оптимизированной структуры наиболее стабильного изомера комплекса ДТКЭ с катионом ртути(II), $\text{Hg}(\text{DTCE})(\text{ClO}_4)_2^+$ (г), имеет значение $E_0 = -565.1231$ а.е., она может быть сравнена с энергиями отдельных частиц: DTCE^+ ($E_0 = -250.5477$ а.е.) и $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ($E_0 = -314.4877$ а.е.). Таким образом, изменение энергии при комплексообразовании (ΔE) составляет -0.0877 а.е. (-230 кДж/моль).

Согласно данным расчета в наиболее стабильном изомере комплекса, $\text{Hg}(\text{DTCE})(\text{ClO}_4)_2^+$ (г), две прочные связи Hg-S имеют длины 2.53 и 2.56 Å, две слабые связи Hg-O с краун-эфирными атомами кислорода имеют длины

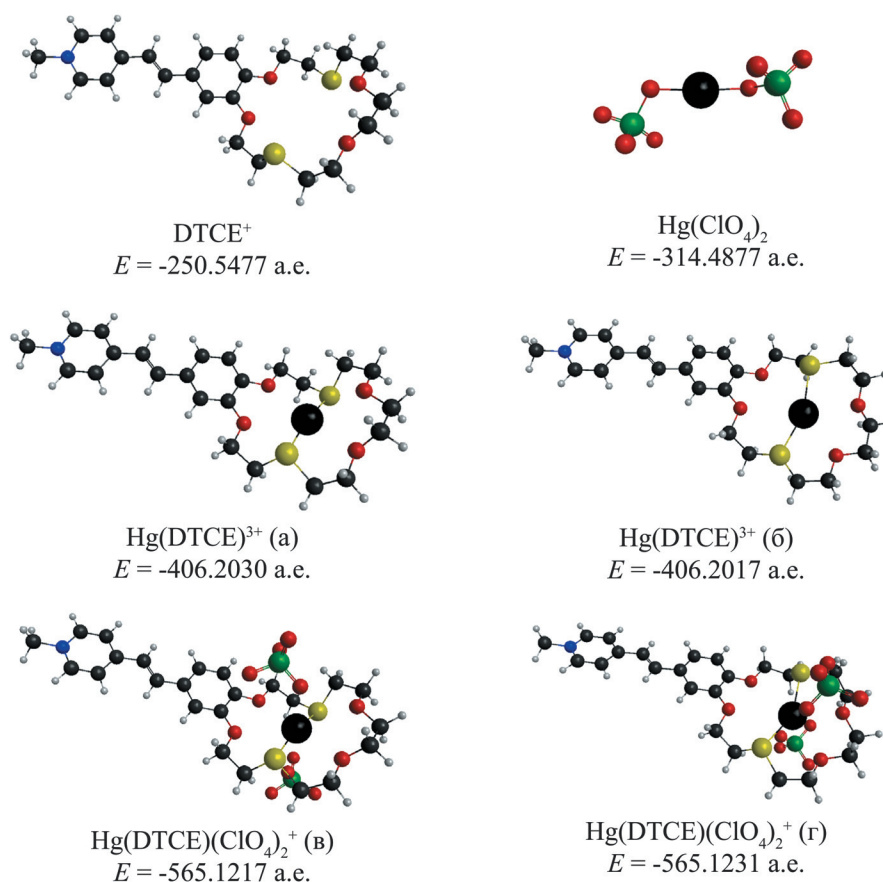


Рисунок 6. Оптимизированные структуры и энергии катиона ДТКЭ (DTCE^+), перхлората ртути(II) и комплексов DTCE^+ с катионами ртути(II) и перхлоратом ртути(II), рассчитанные методом DFT на уровне B3LYP/MCP-TZP с учетом эффекта растворителя (вода) в модели PCM.

2.60 и 2.67 Å, две слабые связи Hg–O с атомами кислорода двух перхлоратных анионов характеризуются длинами 2.61 и 2.65 Å (в Hg(ClO₄)₂ рассчитанные длины двух связей Hg–O составляют 2.00 и 2.03 Å), в то же время два оставшихся краун-эфирных атома кислорода удалены от атома ртути на расстояния 3.45 и 3.56 Å. Высокая энергия реакции образования комплекса (–230 кДж/моль) и высокая ковалентность связей Hg–S объясняют значительный коротковолновый сдвиг максимума в спектрах поглощения растворов ДТКЭ с Hg(ClO₄)₂.

Заключение

На основании полученной зависимости оптической плотности раствора ДТКЭ от его концентрации определен коэффициент экстинкции ДТКЭ в водных растворах, значение которого составило 9329 М^{–1}см^{–1}. Впервые исследованы спектры поглощения водных растворов ДТКЭ и перхлоратов тяжелых металлов различной концентрации, и для сравнения приведены данные спектров в растворах щелочных и щелочноземельных металлов. При высокой концентрации катионов металлов (10^{–3} М) в спектрах оптического поглощения только в присутствии перхлората ртути(II) наблюдались значительные сдвиги максимумов поглощения в коротковолновую область на 29 нм, тогда как даже для свинца(II) и кадмия(II) эти величины были в пределах ошибки измерения. Это является свидетельством селективности ДТКЭ по отношению к катионам ртути(II). Для объяснения процессов комплексообразования с участием ДТКЭ проведены квантово-химические расчеты, результаты которых подтверждают возможность образования прочных комплексов ртути(II).

Для изучения возможности дальнейшего практического использования ДТКЭ целесообразно изготовление пленок на основе ДТКЭ, простейшим примером которых являются монослои ДТКЭ, которые и были впервые получены в данной работе. Изучение спектров абсорбции в монослоях показало, что сдвиг максимума поглощения монослоя ДТКЭ в присутствии солей ртути(II) составляет 23 нм в коротковолновую область, что является дополнительным свидетельством образования комплекса между ДТКЭ в монослое и катионами ртути(II) из водной субфазы. Таким образом, можно утверждать о перспективности использования соединения ДТКЭ в качестве хемосенсора на катионы ртути(II) при определении их содержания в водных растворах. Эта задача является важной для практики, например, при определении ртути в сточных водах.

Благодарности. Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦФ РАН С.П. Громову и С.К. Сазонову за предоставление образцов ДТКЭ. Квантово-химические расчеты проведены с использованием кластера МСЦ РАН. Один из авторов (В.Г.Ш.) участвовал в работе за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности. Основные разделы работы выполнены при поддержке РФФИ (грант 14-03-00154).

Список литературы

References

1. Steed J.W., Atwood J.L. *Supramolecular Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2000**. xxvii + 745 pages (Russ. transl.; Moscow: ICC Akademkniga **2007**. 480 p.) [Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л. *Супрамолекулярная химия*. Том 1 (пер. англ.), М.: ИКЦ Академкнига, **2007**. 480 с.].
2. Bren V.A. *Russ. Chem. Rev.* **2001**, 70, 1152–1174.
3. Ushakov E.N., Alfimov M.V., Gromov S.P. *Russ. Chem. Rev.* **2008**, 77, 39–58.
4. Zaitsev S.Yu. *Supramolecular Nanosized Systems at the Interfaces: Conceptions and Perspectives for Bionanotechnologies*, Moscow: Lenand, **2010**. 208 p. (in Russ.) [Зайцев С.Ю. *Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз. Концепции и перспективы для бионанотехнологий*. М.: Ленанд, **2010**. 208 с.].
5. Patent Ru N 2292368, 27.01.2007. Bull. N 3.
6. Huesmann H., Maack J., Moebius D., Biernat J.F. *Sens. Actuators, B* **1995**, 29, 148–153.
7. Kalinina M.A., Arslanov V.V., Vatsadze S.Z. *Colloid J.* **2003**, 65, 177–185.
8. Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Moebius D., Zaitsev S.Yu. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 246, 377–380.
9. Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Vinh-Thuan Lieu, Moebius D., Tsarkova M.S., Zaitsev S.Yu. *Colloids Surf., A* **2005**, 255, 201–209.
10. Selector S.L., Raitman O.A., Silant'eva D.A., Ivanova N.V., Yonusauskas G., Lukovskaya E.V., Batat P., Arslanov V.V. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2011**, 47, 484–493.
11. Gopal K.V. *Neurotoxicol. Teratol.* **2003**, 25, 69–76.
12. Tchounwou P.B., Ayensu W.K., Ninashvili N., Sutton D. *Environ. Toxicol.* **2003**, 18, 149–175.
13. WHO, Mercury in Drinking-water. Background document for preparation of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*, Geneva, **2005**. 18 p. (WHO/SDE/WSH/05.08/10).
14. Guimaraes J.R.D., Roulet M., Lucotte M., Mergler D. *Sci. Total Environ.* **2000**, 261, 91–98.
15. Hight S.C., Cheng J. *Food Chem.* **2005**, 91, 557–570.
16. Boaventura G.R., Barbosa A.C., East G.A. *Biol. Trace Elem. Res.* **1997**, 60, 153–161.
17. Ugo P., Zampieri S., Moretto L.M., Paolucci D. *Anal. Chim. Acta* **2001**, 434, 291–300.
18. Daud N., Yusof N.A., Tee T.W. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, 6, 2798–2807.
19. Frey B.L., Corn R.M. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 3187–3193.
20. Yang W., Chow E., Willett G.D., Hibbert D.B., Gooding J.J. *Analyst* **2003**, 128, 712–718.
21. Wang Hung-Ta, Kang B.S., Chancellor Jr.T.F., Lele T.P., Tseng Y., Ren F., Pearton S.J., Johnson W.J., Rajagopal P., Roberts J.C., Piner E.L., Linthicum K.J. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 042114 (1–3).
22. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347–1363.
23. Kohn W., Becke A.D., Parr R.G. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12974–12980.
24. Becke A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
25. Lee C.T., Yang W.T., Parr R.G. *Phys. Rev., B* **1998**, 37, 785–789.
26. Miyoshi E., Mori H., Hirayama R., Osanai Y., Noro T., Honda H., Klobukowski M. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 074104 (1–8).
27. Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V. *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 669–681.

Received 31.05.2014

Accepted 15.08.2014