

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ МЕТОДОМ MICROPRINTING ДЛЯ КОНТРОЛЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФОТИАКАЛИКСАРЕНА

Чукарикова Е. А.<sup>1</sup>, Новиков О. П.<sup>1</sup>, Ботнарь А. А.<sup>1</sup>, Муравьев А. А.<sup>1</sup>  
Научный руководитель – Новиков О. П.<sup>1</sup>, канд. хим. наук, Муравьев А. А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Университет ИТМО

evgch1008@gmail.com

### Введение

Каликсарены и их производные представляют собой перспективный класс супрамолекулярных соединений, широко применяемых в сенсорике, медицине, фармакологии и материаловедении благодаря их способности к селективному связыванию молекул и ионов, а также выраженной склонности к самоорганизации [1, 2]. Особый интерес представляют сульфотиакаликсарены, демонстрирующие разнообразие надмолекулярных структур при кристаллизации на твердых подложках [3]. Управление процессами их самоорганизации и роста кристаллов является актуальной задачей современной физической химии и нанотехнологий. Одним из перспективных подходов к контролю морфологии и пространственного распределения кристаллических структур является модификация поверхности подложек с использованием микроструктурированных полимерных слоев. В данной работе в качестве модифицирующего агента использован полиэтиленимин (PEI), нанесенный на кремниевые подложки методом microprinting, что позволяет формировать регулярные паттерны. Целью работы является создание периодических структур из PEI на твердой поверхности и исследование возможности управления кристаллизацией сульфотиакаликсарена на таких модифицированных подложках. Актуальность исследования обусловлена необходимостью получения новых данных о механизмах самоорганизации каликсаренов на функционализированных поверхностях, что открывает перспективы их целенаправленного использования в качестве ионотронных устройств и биомедицинских технологиях. Работа носит междисциплинарный характер, объединяя методы химии, физики поверхности и материаловедения.

### Основная часть

Для формирования микроструктур использовали метод microprinting, позволяющий наносить раствор полиэтиленимина на кремниевые подложки в виде периодических круговых паттернов с контролируемыми размерами и шагом [4, 5]. Перед нанесением подложки подвергались промыванию в ацетоне, этаноле и в растворе пираньи с последующей очисткой в ультразвуковой ванне и сушкой в эксикаторе. Исследование морфологии полученных поверхностей и выращенных кристаллов сульфотиакаликсарена проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), что позволило определить характерные размеры структур, оценить однородность покрытий и особенности роста кристаллов на модифицированных участках поверхности. Дополнительно для интерпретации экспериментальных данных применялись методы квантово-химического моделирования в программном пакете ORCA, используемые для анализа свойств молекул каликсаренов и их возможных взаимодействий с функционализированной поверхностью. В ходе экспериментов было показано, что предварительное нанесение PEI влияет на процессы нуклеации и роста кристаллов сульфотиакаликсарена. Полученные результаты согласуются с литературными данными о склонности каликсаренов к самоорганизации, однако использование метода

microprinting обеспечивает более высокий уровень пространственного контроля по сравнению с ранее применявшимися подходами.

### **Выводы**

В работе впервые продемонстрирована возможность использования метода microprinting для управления кристаллизацией сульфотиакаликсарена на поверхности, модифицированной полиэтиленгликолем. Показано, что микроструктурированные слои PEI позволяют направленно влиять на процессы нуклеации и роста кристаллов, изменяя их морфологию и пространственное распределение. С использованием атомно-силовой микроскопии получены 3D реконструкции сформированных структур, расширяющие экспериментальную базу данных по производным каликсаренов.

### **Литература**

1. Lebrón, J.A.; López-López, M.; Moyá, M.L.; Deasy, M.; Muñoz-Wic, A.; García-Calderón, C.B.; Valle Rosado, I.; López-Cornejo, P.; Bernal, E.; Ostos, F.J. Fluorescent Calixarene-Schiff as a Nanovehicle with Biomedical Purposes. *Chemosensors* 2022, 10, 281. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10070281>.
2. Benchtop Nanoscale Patterning Using Soft Lithography. Viswanathan Meenakshi, Yelizaveta Babayan, and Teri W. Odom *Journal of Chemical Education* 2007 84 (11), 1795 DOI: 10.1021/ed084p1795.
3. Botnar A. A. et al. Crystallization control of anionic thiacalixarenes on silicon surface coated with cationic poly (ethyleneimine) // *Langmuir*. 2024. Т. 40. №. 46. – С. 24634-24643.
4. Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers. Aizenberg, J., Black, A. & Whitesides, G. Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers. *Nature* 398, 495–498 (1999). <https://doi.org/10.1038/19047>.
5. Fabrication of Omniphobic-Omniphilic Micropatterns using GPOSS-PDMS Coating. Kartsev D. D. et al. Fabrication of Omniphobic-Omniphilic Micropatterns using GPOSS-PDMS Coating // *Advanced Materials Interfaces*. 2023. Vol. 10. No. 16. 2300156.