

УДК 666.1.056 : 620.197

## ПРИВИВКА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ К ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*A. Ба́йгожин*

Рассмотрены пути и перспективы создания на поверхности оптических материалов хемосорбированных молекулярных пленок, обладающих фунгицидными, гидрофобными и другими полезными свойствами.

Библиография — 105 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2241
II. Пути создания биоактивных пленок на поверхности оптических деталей	2242
III. Прививка биологически активных соединений к поверхности оптических материалов	2244
IV. О механизме фунгицидного действия элементоорганизиллоксановых пленок, химически связанных с поверхностью оптических стекол	2250

### I. ВВЕДЕНИЕ

В условиях влажного тропического климата происходит заражение материалов микроорганизмами, приводящее к их преждевременному старению. Большой вред приносят микроскопические грибы таким материалам, как кожа, текстиль, резина, оптическое стекло и другие<sup>1-18</sup>. Известно, что в условиях влажных тропиков поверхности оптических деталей (линзы, призмы и др.) приборов обрастают и повреждаются микроскопическими грибами<sup>2-12, 17, 18</sup>. Даже малые количества грибов на поверхности оптических деталей, незаметные невооруженным глазом на других материалах, снижают качество оптических систем приборов. Большое количество ценных оптических приборов и оборудования выходит из строя вследствие поражения их микроорганизмами<sup>3-6</sup>.

Для защиты от биоповреждений материалов и изделий, предназначенных для эксплуатации в условиях тропиков, предлагается использовать вещества, обладающие фунгицидными или фунгистатическими свойствами; с помощью фунгицидов можно повысить надежность и увеличить срок службы изделий в условиях влажного тропического климата<sup>16-18</sup>.

В ряде работ<sup>4, 5, 14, 17, 19-21</sup> для защиты оптических деталей приборов предложены летучие фунгициды (пропитка упаковочного материала, помещение фунгицида в патроны, в пористые материалы, введение фунгицида в смазки, замазки, лаки, используемые во внутренней полости приборов). Однако эти попытки не дали желаемых результатов, так как некоторые фунгицидные вещества, защищая прибор от биологических обрастаний, вызывали коррозию металлических частей или, конденсируясь, образовывали налеты на поверхности оптических деталей, ухудшая светопропускание. Для придания различным материалам биостойкости часто применялась пропитка фунгицидными растворами или эмульсиями<sup>16-23</sup>. В этом случае фунгициды предохраняют материалы кратковременно, так как они вымываются. В связи с этим большое внимание уделяется созданию материалов, в которых биологически актив-

ные соединения были бы закреплены на их поверхности химическими связями<sup>18, 22–24, 49–54</sup>.

За последние годы накоплен большой экспериментальный материал по созданию на поверхности оптических деталей хемосорбированных молекулярных биоактивных пленок, которые не изменяют оптических свойств стекол и эффективно защищают их от биологических обраста-ний и повреждений. Настоящая статья является кратким обзором исследований, посвященных прививке к поверхности оптических материалов соединений, обладающих биоактивными и другими полезными свойства-ми. Цель обзора — обобщение накопленного материала по этому новому направлению, которое имеет существенное теоретическое значение и разностороннее практическое применение.

## II. ПУТИ СОЗДАНИЯ БИОАКТИВНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ

Классические исследования академика И. В. Гребенщикова в обла-сти химии стекла показали, что поверхностные свойства стекла опреде-ляются в основном не его составом, а теми новообразованиями, которые возникают в процессе взаимодействия с водой<sup>25</sup>. Просветлением оптики И. В. Гребенщикова назвал образование на стекле тонких пленок, при-водящих к уменьшению количества отражаемого от поверхности стекла света. Работы по просветлению оптики и получению тонких прозрачных пленок на их поверхности обобщены в монографиях<sup>26, 27</sup>. Дальнейшее изучение механизма возникновения новообразований и их свойств поз-волило направленно модифицировать свойства поверхности оптических стекол в широком диапазоне<sup>28–30, 54</sup>. Одним из таких методов является прививка к поверхности оптических материалов (элементо)органиче-ских соединений, обладающих биоактивными и другими полезными свойствами.

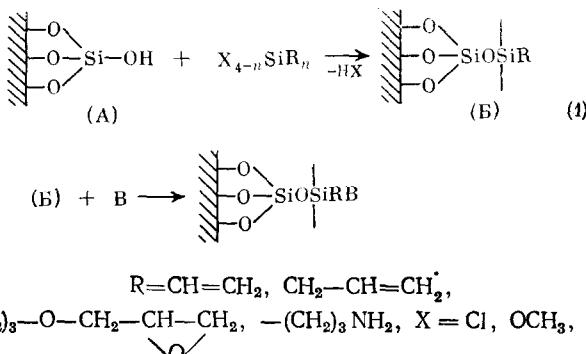
Закрепление биоактивных соединений непосредственно на поверхно-сти оптических материалов представляет большие трудности. Немоди-фицированная поверхность стекла не может удержать заметные количе-ства вещества, препятствующие развитию микроскопических грибов. Модификации поверхности силикатных материалов (кремний)органиче-скими соединениями с целью гидрофобизации<sup>27, 31, 32</sup> и просветле-ния<sup>27, 33, 34</sup>, снижения<sup>35, 36</sup> или повышения<sup>36, 37</sup> адгезии полимерных смол или аппретирования для армированных пластмасс посвящено большое число работ, обобщенных в ряде обзоров и монографий<sup>27, 31, 37, 43, 47, 48</sup>. Однако в этих работах вопросы прививки биологически активных соединений к поверхности оптических материалов не рассматриваются.

Разработке и созданию принципиально новых методов химических превращений с целью направленного изменения поверхностных свойств оптических материалов посвящен ряд исследований<sup>18, 49–54</sup>. Представля-лось интересным синтезировать биоактивные пленки путем химической модификации стекла. При этом такие пленки должны удовлетворять следующим требованиям: а) обладать хорошей адгезией к стеклу и ме-ханической прочностью; б) быть стабильными при эксплуатации в за-данных климатических условиях; в) не ухудшать оптических свойств стекол; г) не воздействовать на материалы, входящие в конструкцию прибора или аппаратуры.

Для химической модификации поверхности стекла оказалось пер-спективным изучение кремнийорганических соединений типа  $R_nSiX_{4-n}$ . Интерес к этой группе веществ обусловлен тем, что в них имеется два типа реакционноспособных групп, из которых X (хлор или низшие алко-

ксигруппы) реагируют с OH-группами поверхности стекла, а R (органический радикал, содержащий функциональные группы) — со связующими. Благодаря этому на основе соединений такого вида можно проводить самые различные реакции в зависимости от типа и характера функциональных групп и реагирующих (связующих) веществ. Карбофункциональные кремнийорганические соединения нашли широкое применение для повышения адгезии полимерных смол к различным материалам<sup>38-48</sup> и особенно для повышения водостойкости стеклопластиков<sup>43, 48</sup>.

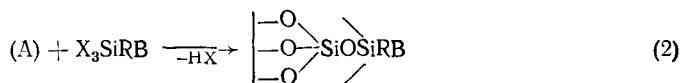
В работах<sup>18, 49-54</sup> показана возможность прививки биологически активных веществ к поверхности оптических материалов с помощью функциональных кремнийорганических соединений. Синтез биоактивных пленок проводился по схемам (1) и (2).



Здесь (А) — поверхность стекла, (Б) — модифицированная поверхность стекла, В — биоактивное соединение, ингибирующее развитие микроорганизмов.

По схеме (1) синтез пленок осуществляется двухстадийно — сначала на поверхность стекла наносят карбофункциональное кремнийорганическое соединение, а затем биоактивное вещество. Этим путем получены элементоорганизилсилоксановые пленки, предохраняющие поверхности оптических деталей от микробиологических обрастваний и повреждений<sup>49-52, 54</sup>.

Более перспективным и технологичным является синтез поверхностноактивных соединений по схеме (2), где биоактивные группировки уже содержатся в исходном кремнийорганическом соединении, т. е. в органическом радикале R<sup>53</sup>. Таким способом можно привить биологически активные соединения к поверхности стекла или других материалов в одну стадию:



Здесь R — органический радикал или радикал, содержащий функциональную группу; В — биоактивная группа (например, HgR', AsR<sub>2</sub>', SnR<sub>3</sub>', где R' — органический радикал или кислотный остаток); X = OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

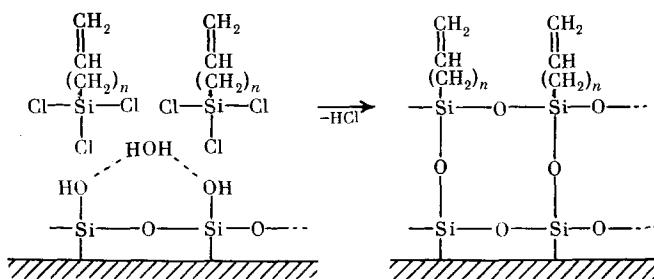
Схема (2) очень мало изучена, так как методы синтеза кремнийорганических соединений, содержащих биологически активные фрагменты, разработаны лишь в последнее время<sup>55-58</sup>. Модификация поверхности материалов элементоорганизилсилоксанами по схеме (2) с целью направленного изменения их поверхностных свойств, безусловно, представляет большой интерес.

Далее рассмотрены примеры прививки биологически активных соединений к поверхности оптических материалов по приведенным выше схемам.

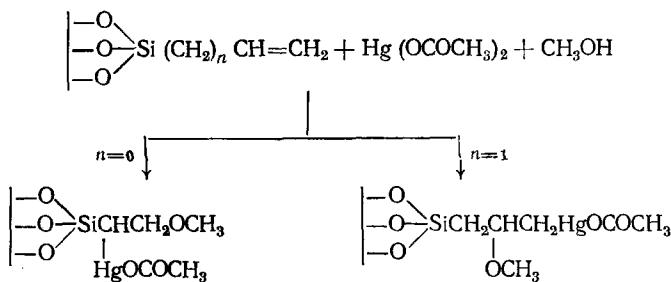
### III. ПРИВИВКА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ К ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

#### 1. Органилсилоксановые пленки, содержащие ртуть

Известно, что ртутьорганические соединения являются наиболее универсальными фунгицидами, эффективными против широкого круга микроорганизмов и активными при очень малых концентрациях<sup>59-62</sup>. Например, алкил(арил)меркурацетаты препятствуют росту различных микроорганизмов в разведении 1 : 8 · 10<sup>6</sup>, а некоторые из них — при разведении 1 : 2 · 10<sup>7</sup>. В<sup>49, 50, 51</sup> разработан двухстадийный метод синтеза ртутьорганилсилоксановых пленок на поверхности оптических стекол. Сначала оптические детали из различных марок силикатных стекол обрабатывают раствором винил- (или аллил)трихлорсилана в неполярном растворителе, или растворами винил-(аллил)триэтоксисилана в воде или спирте. При гидролизе алкенилтрихлор(этоxи)sиланов в реакции участвуют водная пленка и гидроксильные группы, имеющиеся на поверхности стекла. Реакцию алкенилсиланов с поверхностью стекла представляют следующей схемой<sup>38, 44, 50</sup>:



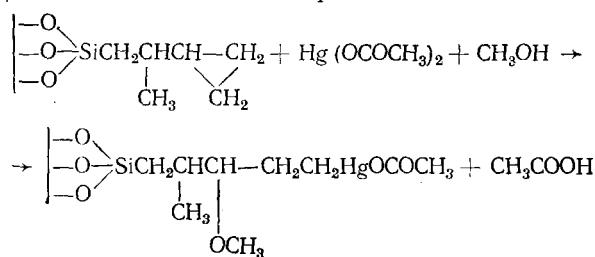
При этом на поверхности детали образуются гидрофобные алкенилсилоксановые пленки. Далее эти детали обрабатывают метанольным раствором ацетата ртути. Известно, что ацетат ртути в метанольном или водном растворах количественно присоединяется к этиленовой связи<sup>62-66</sup>. Реакцию алкенилсилоксановой пленки с ацетатом ртути можно представить следующей схемой:



В результате действия метанольного раствора ацетата ртути на стекло, обработанное винил- или аллилтрихлор(этоxи)sиланом, образуются молекулярные пленки соответственно β-метокси-α-ацетоксимеркурэтилсилоксана и 2-метокси-3-ацетоксимеркуропропилсилоксана. Присоединение ацетата ртути в метаноле к винилсилоксану протекает во-

преки правилу Марковникова, т. е. атом ртути с кислотным остатком образует связь с менее гидрогенизованным атомом углерода, что обусловлено электроположительностью атома кремния; присоединение к аллилсилоксану протекает в соответствии с правилом Марковникова. Правильность такого механизма реакции подтверждена модельным синтезом с винилтриметилсиланом<sup>67</sup>.

Предложен способ прививки на поверхность стекла ртутьорганического соединения с использованием 2-(циклогексил)пропилтрихлорсилана вместо алкенилхлорсиланов<sup>15</sup>. Соединения циклопропана способны подвергаться реакции размыкания цикла при взаимодействии с ацетатом ртути в метаноле<sup>68</sup>, а получаемые продукты обладают весьма высокой биоактивностью<sup>69</sup>. Образование ртутьорганического соединения на поверхности стекла можно представить схемой:



Реакция присоединения ацетата ртути к алкенилсилоксанным группам протекает в течение одного — двух часов (полное насыщение ртутью), к 2-(циклогексил)пропилсилоксанным группам — намного медленнее: полное насыщение наступает только через шесть суток, но полученная молекулярная пленка 2-метил-3-метокси-5-ацетоксимеркурамилсилоксана стабильна во времени<sup>18</sup>.

Реакция присоединения ацетата ртути контролировалась по изменению краевого угла смачивания водой органилсилоксанных пленок, по результатам определения количества ртути на поверхности стекла и по результатам микробиологических испытаний<sup>18, 50, 51</sup>.

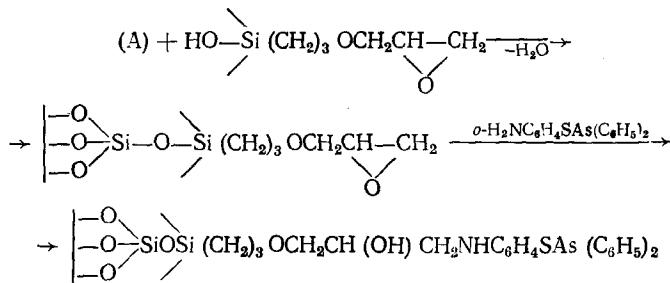
Показано<sup>18</sup>, что рассчитанная величина площади, приходящаяся на одну гидроксильную группу предельно гидратированной поверхности  $\text{SiO}_2$ , изменяется от 10,4 до 16,8 Å<sup>2</sup>. Установлено<sup>70</sup>, что для полированного кварца фактическая поверхность в 2,4 раза больше геометрической. Исходя из этих величин и рассчитывая на мономолекулярный слой, легко показать, что на 1 cm<sup>2</sup> обработанной поверхности стекла должно приходиться  $\sim 0,9 \cdot 10^{-6}$  г ртути (в работах<sup>18, 50</sup> найдено  $1,0 - 1,2 \cdot 10^{-6}$  г ртути на 1 cm<sup>2</sup>).

Микробиологическими испытаниями показано<sup>50, 51, 71, 72</sup>, что оптические стекла, имеющие ртутьорганилсилоксанные пленки, не поражаются плесневыми грибами при специальном заражении их агрессивными культурами грибов в условиях имитации влажных тропиков в течение полутора лет, в то время как контрольные стекла поражаются грибами через 10—15 дней. Эти результаты подтверждены специальным исследованием в натурных условиях субтропиков и влажных тропиков<sup>18, 50, 51</sup>. Необходимо отметить, что поверхность стекла, обработанная только органилсиланами или только метанольным раствором ацетата ртути, без предварительного нанесения алкенил- или циклопропилсилоксановой пленки, не препятствует развитию спор плесневых грибов или проявляет лишь очень слабую активность, исчезающую после первого месяца испытания.

Следует указать, что фунгицидные ртутьорганилсилоксановые пленки, толщина которых составляет 10—15 Å, не оказывают влияния на оптические свойства стекол<sup>50, 51</sup>. Образование этих пленок возможно на всех силикатных оптических материалах. Они также применимы и для несиликатных материалов, если на их поверхности нанесены просветляющие покрытия. Как правило, для просветления оптических материалов используются тугоплавкие окислы металлов (Ti, Zr, Hf, Si и др.). Просветляющие покрытия из этих окислов получают химическим методом или напылением в вакууме<sup>27</sup>, чаще всего в многослойных покрытиях последним слоем является окись кремния.

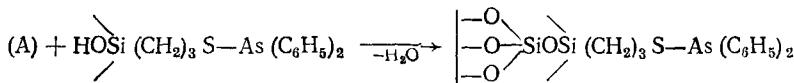
## 2. Органосилоксановые пленки, содержащие мышьяк

С целью получения фунгицидных пленок изучены некоторые арсино-органилсилоксаны. Они интересны тем, что сочетают известные свойства полисилоксанов со способностью препятствовать развитию различных микроорганизмов. Эти свойства позволяют использовать их и как гидрофобизаторы, и как фунгициды. Для этой цели, согласно схеме (1), стекла сначала обрабатывают этанольным раствором 2,3-эпоксипрокопоксипропилтриэтоксисилана, а затем толуольным раствором *o*-амино-бензотиодифениларсина<sup>18</sup>:



Оптические стекла, обработанные по этой схеме, не поражаются плесневыми грибами в условиях, имитирующих влажные тропики.

В последние годы разработаны методы получения триалкооксисилилалкиловых эфиров тиокарбоновых кислот трехвалентного мышьяка<sup>53, 54</sup>. Среди них выбрали наиболее активное соединение —  $\gamma$ - (дифениларсинотио)пропилтриэтилоксисилан, образующее на поверхности стекла тонкие прозрачные фунгицидные пленки<sup>53</sup>:



Пленка  $\gamma$ - (дифениларсинотио)пропилсилоксана механически прочна и не вымывается органическими растворителями. Оптические стекла, защищенные таким способом, устойчивы к микробиологическим обра-стиям<sup>85</sup>.

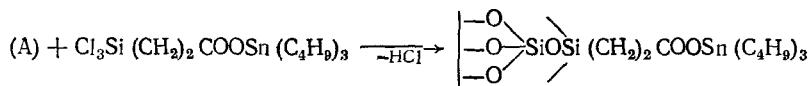
### 3. Пленки на основе олово(кремний)органических соединений

Установлено<sup>75, 76</sup>, что оловоорганические соединения типа  $R_3SnX$ , где R — алкил, а X — остаток органических или неорганических кислот, обладают весьма высокой фунгицидной активностью, сравнимой с активностью соединений ртути. В отличие от величины R, природа кислотного остатка существенного влияния на активность соединения не

оказывает. Показано<sup>76</sup>, что среди несимметричных триалкилацилстаннанов максимальная фунгитоксичность проявляется тогда, когда общее число углеродных атомов составляет 9—12, независимо от природы отдельных групп.

Оловоорганические соединения указанного выше типа нашли широкое применение для защиты самых различных материалов от микробиологических обрастваний<sup>77—83</sup>. Среди соединений этого класса наиболее интересным является триэтилметакрилоксистаннан (ТЭМС). Последний из спиртового раствора образует на поверхности стекла прозрачные, но механически непрочные пленки. Последний недостаток был устранен путем совмещения ТЭМС с тетраэтоксисиланом и полидиметилфосфоросилоксаном (ГСФ-3)<sup>84, 85</sup>. Пленки, получаемые из смеси растворов указанных соединений, механически прочны и хорошо защищают оптические детали из химически нестойких стекол (типа СТК, ТБФ, ТФК и других) от биоповреждений<sup>85</sup>. Кроме этого, ТЭМС в смеси с фторопластовым лаком на поверхности оптических деталей из кристаллов LiF образует пленку, которая не изменяет оптических свойств кристаллов и предохраняет их от влаги и биологических обрастваний<sup>86</sup>.

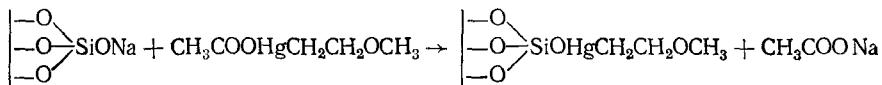
Эти пленки могут быть использованы для защиты силикатных и несиликатных материалов. Вместе с тем были предложены способы прививки олово(кремний)органических соединений путем обработки стекла растворами трихлорсилилацетата триалкилолова, например β-трихлорсилилпропионата трибутилолова<sup>87</sup>:



Пленка β-(трибутилстанилкарбокси)этилсилоксана гидролитически неустойчива, поэтому она только кратковременно предохраняет стекла от биообрастваний. Пленка с повышенной гидролитической устойчивостью получена на основе β-(триэтилстанилтио)этилтриэтоксисилана<sup>105</sup>.

#### 4. Пленки, содержащие группировку Si—O—M

Для защиты оптических деталей от поражения плесневыми грибами предложена обработка стекол этианольным раствором метоксиэтилмеркурацетата<sup>88, 89</sup>. В результате такой обработки предполагается образование фунгицидного покрытия — метоксиэтилмеркурсиликата — по схеме<sup>89</sup>:



При нанесении этил- или метилсиликоната натрия на текстильные ткани их поверхности становятся гидрофобными. Имеются указания<sup>90, 91</sup>, что если обработанные таким образом ткани погрузить в водный раствор медной соли, то ионы натрия замещаются ионами меди, и при этом ткань приобретает стойкость к плесневению. Исходя из этого и имея в виду использование олигодинамических свойств благородных металлов, представлялось интересным получить такие соединения на поверхности стекла. Для этой цели стекла сначала обрабатывали этил- или метилсиликонатом натрия, а затем растворами солей меди, серебра и платины; в результате такой обработки стекла не поражались грибами в течение двух месяцев<sup>18, 50</sup>.

Для защиты оптических деталей предложено нанесение покрытия из смеси спиртового раствора тетраэтооксисилана, уксуснокислого свинца и борной кислоты<sup>92</sup>. При термической обработке (при ~400°C) такого покрытия на поверхности стекла образуются окислы кремния, бора, свинца; последние задерживают развитие плесневых грибов, но быстро

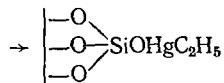
**Фунгицидная активность фтор (хлор)-органических пленок на поверхности стекла<sup>18, 50</sup>**

№ п.п.	Формула пленкообразующего соединения <sup>93</sup>	Грибоустойчивость стекла с пленкой •
1		—
2		—
3		—
4		—
5	Cl <sub>2</sub> CHSi(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	—
6	Cl <sub>2</sub> CHSi(CH <sub>3</sub> )(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—
7	Cl <sub>3</sub> CSiCl <sub>3</sub>	—
8	Cl <sub>3</sub> CSi(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	—
9	F <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	—
10	F <sub>2</sub> CHCF <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	—
11	CF <sub>2</sub> =CFSi(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sub>2</sub>	—
12	F <sub>2</sub> CHCF <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	—
13	[F <sub>2</sub> CHCF <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]SiCl <sub>2</sub>	—
14	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Si(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	—
15	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	+
16	(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	+
17	F <sub>2</sub> CH(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	+

\* Условные обозначения: «—» — негрибоустойчиво, «+» — грибоустойчиво.

мутнеют на поверхности стекла под действием влаги воздуха. Это покрытие напоминает по составу свинцовоборатные стекла (ПСЗ, ТС8 и др.), которые химически неустойчивы и требуют защиты от влаги воздуха.

Авторы патента<sup>93</sup> осаждали фунгицидное покрытие из гидролизующихся растворов эфиров кремневой и титановой кислот в присутствии растворимых соединений меди или ртути. Однако осаждение фунгицидных покрытий на поверхности стекла из гидролизующихся растворов тетраэтооксисилана с введением солей меди, серебра, ртути, свинца и некоторых органических фунгицидов — хлорфенолов, нитро(фтор)бензолов и других соединений — оказалось недостаточно эффективным против поражения плесневыми грибами<sup>18, 50, 94</sup>. В работе<sup>95</sup> предложен способ защиты оптических деталей по схеме:



Полученные таким образом фунгицидные покрытия лишь кратковременно (в течение 2–3 месяцев) задерживают развитие микроорганизмов. Это связано с тем, что соединения, содержащие группировку —Si—O—M (где M = Hg, Ag, Cu, Pb, B), легко гидролизуются под действием влаги воздуха, теряя свои фунгицидные свойства.

## 5. Галогенорганилсилоксановые пленки

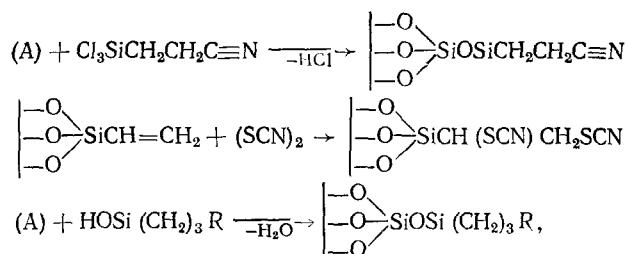
Представлялось интересным сравнительное изучение свойств хлор- и фторпроизводных органилсилоксанов на поверхности оптических стекол ввиду того, что в ряде случаев введение атома фтора вместо хлора или их совместное присутствие в составе органических молекул значительно повышает фунгицидное действие соединения. Исходя из этого, на поверхности стекла были получены пленки соединений типа  $R_nSiX_{4-n}$  ( $R$  — хлор(фтор)органический радикал), формулы которых приведены в таблице<sup>18, 50</sup>. Указанные соединения содержат активные хлорсилильные группы, химически взаимодействующие с поверхностью стекла, на которой имеются ковалентно связанные гидроксины и адсорбированные молекулы воды, и образующие тонкие галогенорганилсилоксановые пленки.

Хлорорганилсилоксановые пленки на поверхности стекла не препятствуют развитию плесневых грибов. Фторорганилсилоксановые пленки, полученные из соединений №№ 15—17 (см. таблицу), подавляют развитие спор плесневых грибов в течение трех-четырех месяцев, но в дальнейшем рост грибов усиливается. Остальные фторпроизводные силанов, приведенные в таблице, не предохраняют стекла от плесневых обрастаий<sup>18, 50</sup>.

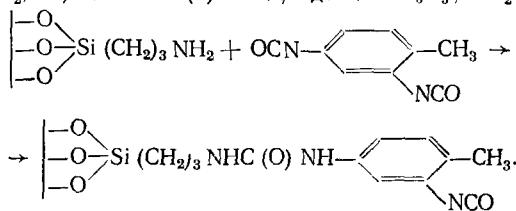
Иод и его соединения являются классическими антисептиками. Известно, что иод количественно присоединяется к непредельным органическим соединениям. Показано, что стекла с привитой винилсилоксановой пленкой, обработанные в парах или в хлорформенном растворе иода<sup>18, 52</sup>, не обрастают плесневыми грибами в течение пяти месяцев в условиях имитации тропиков. Однако иодорганилсилоксановые пленки на поверхности стекла имеют полосы поглощения в видимой области спектра и, кроме того, светонестойки.

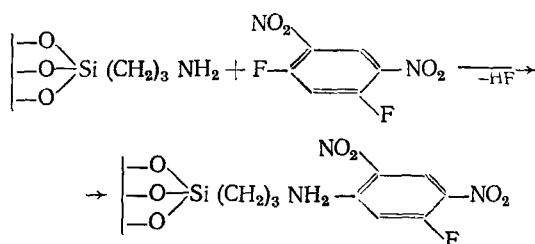
## 6. Азотсодержащие органилсилоксановые пленки

Поскольку азотсодержащие кремнийорганические соединения обла дают высокой биологической активностью<sup>55, 56, 97, 99</sup>, представлялось интересным попытаться использовать их для создания на поверхности стекла защитных пленок. Для этого на поверхности стекла (A) последовательно проводились следующие реакции<sup>18, 50, 98, 99</sup>:



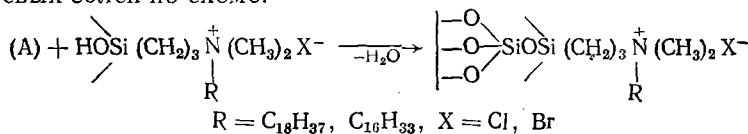
a)  $R = NH_2$ ; 6)  $R = NHC(S)NHR'$ , где  $R' = C_6H_5$ ,  $CH_2CH = CH_2$ .





Полученные на поверхности стекла пленки органилсилоксанов, содержащих циан-, родан-, амино- и фенил(аллил)тиомочевинные группы, не препятствуют развитию плесневых грибов. Фтор(нитро)фениламино-пропилсилоксановые пленки кратковременно задерживают рост грибов<sup>18,50</sup>.

В работе <sup>100</sup> показано, что поверхность материалов, в том числе и стекла, проявляет устойчивость против широкого круга микроорганизмов, если ее обработать раствором N,N-диметил-N-октадецилпропилтриметоксисилил-3-аммоний хлорида. В развитие этих данных, стекла затем были обработаны продуктами гидролиза кремнийорганических четвертичных аммониевых солей по схеме:



Пленки, полученные из указанных соединений и испытанные методикой, разработанной в работах<sup>71,72</sup>, предохраняли стекла от плесневых обрастваний кратковременно.

Следует отметить, что указанные выше кремнийорганические четвертичные аммониевые соединения, нанесенные на поверхность стекла, ориентируют нематические жидкые кристаллы гомогенно или гомеотропно в зависимости от функциональных групп органического радикала атома кремния и находят применение при создании жидкокристаллических устройств<sup>104</sup>.

#### IV. О МЕХАНИЗМЕ ФУНГИЦИДНОГО ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЛСИЛОКСАНОВЫХ ПЛЕНОК, ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Одной из проблем сегодняшнего дня является выяснение химического механизма действия фунгицидов, непосредственно связанного с их строением и реакционной способностью. Механизму действия фунгицидов посвящено большое количество работ, обобщенных в ряде обзоров и монографий<sup>61, 102-104</sup>.

Большинство известных фунгицидов открыты эмпирически. Хотя сложные биохимические и физико-химические механизмы действия фунгицидов на молекулярном уровне изучены недостаточно, однако определенное представление о них уже можно составить. Выделяют три основные направления действия фунгицидов <sup>102-104</sup>:

- 1) ингибиование биоэнергетических процессов (клеточное дыхание, окислительное фосфорилирование и др.);
  - 2) ингибиование процессов биосинтеза низкомолекулярных (аминокислоты, витамины и пр.) и высокомолекулярных соединений (белки, ДНК, РНК);
  - 3) нарушение проницаемости клеточных мембран (физико-химические нарушения клеточных структур).

В общем механизмы действия фунгицидов, химически связанных с поверхностью стекла, согласуются с указанными выше механизмами

действия обычных фунгицидов, но они могут иметь свои особенности, требующие дополнения и уточнения. Известно, что ферменты (как биокатализаторы) принимают участие во всех биохимических процессах клетки и тем самым способствуют ее росту и развитию. В связи с этим основную функцию химически связанных с поверхностью стекла органилсилоксановых пленок, содержащих в органическом радикале биоцидные группы, мы рассматриваем как антиферментную, т. е. пленки должны ингибировать или вывести из строя «транспортные», жизненно важные ферменты с сульфидрильными группами SH. Такую задачу могут решить органилсилоксановые пленки, содержащие в органическом радикале атомы тяжелых металлов, в частности Hg, Sn. Методы получения таких ртуть- и оловоорганилсилоксановых пленок на поверхности стекла и их свойства рассмотрены выше. Эти молекулярные пленки, обладая толщиной  $\sim 10-15 \text{ \AA}$  и не изменяя оптических свойств стекла, предохраняют его от плесневых обрастваний.

Далее следует остановиться на другом возможном механизме действия элементоорганилсилоксановых пленок на микроорганизмы. Большая часть клетки живого организма в той или иной мере приближается к кристаллическому состоянию. В клетке в «кристаллоподобном» состоянии находятся самые разнообразные типы молекул, занимающие более или менее фиксированное положение и определенным образом ориентированные. В связи с этим возможно, что некоторые элементоорганилсилоксановые пленки нарушают ориентацию молекул клетки по заданному направлению и тем самым нарушают ее нормальный метаболизм, что приводит к подавлению жизнедеятельности, т. е. пленки действуют фунгистатически. Например,  $\gamma$ -трифтормопропил- и бис( $\gamma$ -трифтормопропил)-силоксановые пленки препятствуют развитию грибов в течение трех-четырех месяцев при специальном заражении их спорами плесневых грибов<sup>18, 50</sup>. В то же время известно, что органилсилоксановые пленки, содержащие функциональные группы в органическом радикале, стабильно во времени ориентируют молекулы нематических жидкких кристаллов к поверхности стекла либо гомогенно, либо гомеотропно в зависимости от типа радикалов и их функциональных групп<sup>101</sup>.

На основании экспериментальных данных можно сделать вполне определенные выводы относительно принципов поиска и выбора высокоеффективных биологически активных соединений и их использования для создания молекулярных пленок на поверхности оптических деталей, не изменяющих оптические свойства стекол и предохраняющих их от микробиологических обрастваний и повреждений.

Очевидно, что, согласно предложенным рабочим схемам (1) и (2), можно создавать элементоорганилсилоксановые пленки, обладающие фунгицидными и другими полезными свойствами. Показано, что ртуть (олово)органилсилоксановые пленки в очень малых концентрациях проявляют длительное время фунгистатическое действие, что важно для сохранения заданных свойств материалов. Найдены новые высокоеффективные фунгициды — пленкообразующие соединения олова типа  $R_3SnX$ , где R — этил, бутил, а X — остаток ненасыщенной карбоновой кислоты (например, триэтилметакрилоксистанан).

В результате испытаний различных элементоорганилсилоксановых пленок на поверхности оптических материалов установлено следующее.

1. Если биоактивный атом или группа атомов связаны с органилсилоксановым фрагментом прочной ковалентной связью, то пленки не препятствуют развитию спор плесневых грибов.

2. Если биоактивный атом или группа атомов связаны с органилсилоксановым фрагментом ионной, координационной или полярной ковалент-

ной связью, то пленки предохраняют оптические детали от плесневых обрастаний. Продолжительность действия пленки зависит от характера химической связи атома или группы атомов; она возрастает в следующем ряду: ионная < координационная < полярная ковалентная связи.

В заключение заметим, что данные, изложенные выше, с достаточной убедительностью свидетельствуют о широкой возможности проведения самых различных реакций для создания на поверхности оптических материалов молекулярных пленок, обладающих полезными свойствами. Такие же реакции могут быть использованы для создания пленок на других твердых материалах, имеющих на поверхности ковалентно-связанные гидроксильные или иные реакционноспособные группы. По нашему мнению, на основе элементоорганических пленок на поверхности материалов можно создавать модели ферментов или антиферментных систем, белковых веществ, высокоэффективные лекарственные препараты с широким спектром длительного действия, селективные катализаторы, ингибиторы коррозии, ориентирующие покрытия для жидких кристаллов и других систем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Хозяинов, М. М. Иогансон, Оптико-механич. пром., 1935, № 3, 3.
2. J. S. Turner, E. McLennan, J. Rogers, E. Mathaei, Nature, 158, 469 (1946).
3. G. Greathouse, C. Wessel, Deterioration of Materials, N. Y., 1954.
4. L. Teitel, S. Berk, Ind. Eng. Chem., 44, 1088 (1952).
5. S. Berk, L. Teitel, Там же, 46, 778 (1954).
6. M. Rauschert, Zeitsch. Verein Deutsch. Ing., 96, 778 (1954).
7. А. Г. Самарцев, Оптико-механич. пром., 1957, № 1, 8.
8. В. И. Мордасов, Там же, 1957, № 1, 50.
9. A. Kaller, Feingerateftechnik, 8, 359 (1959).
10. A. Kaller, Там же, 9, 20 (1960).
11. A. Kaller, Там же, 11, 45 (1962).
12. S. Minár, Česná mechan. a optika, 1959, № 7, 235.
13. G. Polman, F. Oberlis, Glasstechn. Berichte, 35, 60 (1962).
14. B. V. Saxena, S. S. Nigam, S. R. Sengupta, Indian J. Technology, 1, 283 (1963).
15. М. Рихтера, Б. Бартакова, Тропикализация электрооборудования, пер. с чешского, Госэнергоиздат, М., 1962.
16. Р. Блаенник, В. Занова, Микробиологическая коррозия, пер. с чешского, «Химия», Л., 1965.
17. S. Nagamuttu, Intern. Biodeterior. Bull., 3, 25 (1967).
18. А. Байгожин, Канд. дисс., ГОИ, Л., 1969.
19. P. W. Baker, Intern. Biodeterior. Bull., 3, 59 (1967).
20. P. W. Baker, Там же, 4, 59 (1968).
21. А. Байгожин, М. С. Родионова, Е. И. Панфиленок, Л. В. Березниковская, Л. В. Сергеев, Т. Н. Нарышкина, В. Б. Гефлих, Авт. свид. СССР № 210561 (1966); Бюлл. изобр., 1968, № 6.
22. З. А. Роговин, Химические превращения и модификация целлюлозы, «Химия», М., 1967, стр. 135.
23. А. Д. Вирник, Э. М. Акобян, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Изв. вузов. Технол. текст. пром., 1968, № 4, 103.
24. А. Д. Вирник, Успехи химии, 42, 547 (1973).
25. И. В. Гребенщикова, Т. А. Фаворская, Труды ГОИ, 7, вып. 72 (1931).
26. И. В. Гребенщикова, А. Г. Власов, Б. С. Непорент, Н. В. Суйковская, Просветление оптики, Гостехиздат, 1946.
27. Н. В. Суйковская, Химические методы получения тонких прозрачных пленок, «Химия», Л., 1971, стр. 154, 172.
28. К. С. Евстропьев, В. С. Молчанов, Труды ГОИ, 31, 7 (1963).
29. А. Я. Кузнецов, Там же, 31, 87 (1963).
30. Н. В. Суйковская, Там же, 31, 40 (1963).
31. В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски, Силиконы, пер. с чешск. М., 1960, стр. 285.
32. А. А. Пашенко, М. Г. Воронков, Кремнийорганические покрытия, «Техника», Киев, 1969.
33. З. В. Широкшина, Оптико-механич. пром., 1974, № 9, 39.
34. А. П. Кулешов, Н. В. Суйковская, З. В. Широкшина, К. В. Сахарова, Авт. свид. № 550356 (1977); РЖХим, 1977, 24M169.
35. А. Я. Королев, в сб. Клей и технология склеивания, Оборонгиз, 1960, стр. 35.

36. Сб. Адгезия полимеров, ред. П. В. Козлов, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 3, 75, 99, 137.
37. W. A. Karel, K. Hoeselmann, E. PLueddemann, *Kunststoffe*, 65, 760 (1975).
38. J. Bjorksten, L. L. Yaeger, J. E. Henning, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1632 (1954).
39. L. F. Biefeld, T. E. Philipps, Там же, 45, 1281 (1953).
40. M. Iellinek, *Mod. Plastics*, 30, 150 (1952).
41. N. M. Trivisonno, L. Lee, S. Skinner, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 912 (1958).
42. H. Clark, E. Plueddemann, Там же, 40, 133 (1963).
43. Б. А. Киселев, Успехи химии, 27, 1101 (1958).
44. А. Байгожин, Л. В. Сергеев, Высокомол. соед., 4, 972 (1962).
45. Л. В. Сергеев, А. Байгожин, С. Г. Фаттахов, Там же, 4, 977 (1962).
46. А. Байгожин, Л. В. Сергеев, А. К. Дабагова, С. Г. Фаттахов, в сб. Адгезия полимеров, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 75.
47. S. Reichel, *Plastic und Kautschuk*, 15, 501 (1968).
48. А. И. Михальский, Успехи химии, 39, 2050 (1970).
49. А. Байгожин, А. Т. Троценко, Авт. свид. СССР № 116493 (1958); Бюлл. изобр., 1958, № 12.
50. А. Байгожин, М. С. Родионова, Л. В. Березниковская, Л. В. Сергеев, Оптико-механич. пром., 1963, № 7, 40.
51. А. Байгожин, М. С. Родионова, Л. В. Сергеев, Труды ГОИ, 31, 103 (1963).
52. А. Байгожин, Е. И. Панфиленок, М. С. Родионова, Л. В. Березниковская, Н. В. Суйковская, Авт. свид. СССР, № 233190 (1967); Бюлл. изобр., 1969, № 2.
53. А. Байгожин, Е. И. Панфиленок, М. С. Родионова, Л. В. Березниковская, Н. А. Чадаева, Авт. свид. СССР № 341771 (1970); Бюлл. изобр., 1972, № 19.
54. А. Байгожин, А. И. Свиридова, М. С. Родионова, Е. И. Панфиленок, Л. В. Березниковская, Авт. свид. СССР № 544626 (1977); Бюлл. изобр., 1977, № 4.
55. М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевич, Успехи химии, 38, 2173 (1969).
56. М. Г. Воронков, Г. И. Зелchan, Э. Я. Лукевич, Кремний и жизнь, «Зиннатне», Рига, 1978.
57. Н. Ф. Чернов, М. Г. Воронков, Ж. общ. химии, 47, 794 (1977).
58. Н. Ф. Чернов, Канд. дисс., Ириох СО АН СССР, Иркутск, 1977.
59. W. A. Sexton, *Chemische Konstitution und biologische Wirkung*, Stuttgart, 1958.
60. Н. Н. Мельников, И. Л. Владимира, С. Н. Иванова, Химические средства предохранения неметаллических материалов от разрушения микроорганизмами. Труды НИУИФ, М., 1959, вып. 165.
61. Д. Хорсфол, Фунгициды и их действие, ИЛ, М., 1948.
62. Ф. Уитмор, Органические соединения ртути, ОНТИ, Л., 1938.
63. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд-во АН СССР, М., 1945, стр. 59.
64. J. Chatt, *Chem. Rev.*, 1951, p. 7.
65. M. Das, *Anal. Chem.*, 26, 1086 (1954).
66. О. А. Ряутов, Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, 1964, стр. 266.
67. D. Seyferth, N. Kohlen, *Z. Naturforsch.*, 14, 137 (1959).
68. Р. Я. Левина, В. Н. Костин, Ж. общ. химии, 23, 1054 (1953).
69. М. Н. Лебедев, С. А. Ефремова, В. Н. Костин, Р. Я. Левина, Вестник МГУ, 1957, № 3, 149.
70. А. К. Погодин, Д. П. Добычин, Ж. физ. химии, 32, 2637 (1958).
71. М. С. Родионова, Оптико-механич. пром., 1962, № 7, 40.
72. А. Байгожин, М. С. Родионова, Л. В. Березниковская, Л. В. Сергеев, Там же, 1963, № 6, 46.
73. Н. А. Чадаева, К. А. Мамаков, Г. Х. Камай, Авт. свид. СССР № 364620 (1971); РЖХим., 1974, 2Н531.
74. Н. А. Чадаева, К. А. Мамаков, Г. Х. Камай, Авт. свид. СССР № 368276 (1971); РЖХим., 1973, 20Н514.
75. G. J. M. Van der Kerk, J. G. Luijten, *J. Appl. Chem.*, 6, 56 (1956).
76. G. J. M. Van der Kerk, J. G. Luijten, Там же, 4, 314 (1954).
77. M. N. Arnold, H. J. Clarke, *J. Oil and Colour Chem. Assoc.*, 39, 900 (1956).
78. A. A. Goldberg, H. S. Jefferies, *Paint Manuf.*, 27, 436 (1957).
79. H. J. Hueck, J. G. Luijten, *J. Soc. Dyers Colourists*, 74, 476 (1958).
80. Д. А. Кочкин, П. И. Зубов, Б. К. Флеров, З. М. Рзаев, И. В. Казанкова, И. С. Новодережкина, Н. А. Воронков, К. П. Заботин, В. В. Чеботарский, М. М. Ноткин, С. Л. Семенов, Л. А. Сухарева, П. А. Давиденко, Авт. свид. СССР № 210296 (1966); Бюлл. изобр., 1973, № 30.
81. Д. А. Кочкин, И. Н. Азарбаев, Олово- и свинецорганические мономеры, «Наука», Алма-Ата, 1968, стр. 175.
82. W. N. Neumann, *Der organische Chemie des Zinns*, Stuttgart, 1967.
83. Р. Г. Королева, Е. И. Фрост, Ю. П. Рожков, Лакокрасочн. материалы и их применение, 1975, № 4, 17.

84. А. Байгожин, Е. И. Панфиленок, И. В. Белова, М. С. Родионова, Л. В. Березниковская, Н. В. Суйковская, Авт. свид. СССР № 562525 (1975); Бюлл. изобр., 1977, № 23.
85. А. Байгожин, М. С. Родионова, Е. И. Панфиленок, Л. В. Березниковская, И. В. Белова, Оптико-механич. пром., 1977, № 7, 37.
86. М. С. Родионова, А. Байгожин, Л. В. Березниковская, И. В. Белова, Там же, 1977, № 4, 34.
87. А. Т. Троценко, Г. И. Пустошкин, Авт. свид. СССР № 134408 (1960); РЖХим., 1961, 20К268.
88. А. Т. Троценко, А. И. Свиридова, Авт. свид. СССР № 106455 (1956); Бюлл. изобр., 1957, № 5.
89. А. Т. Троценко, Химические средства предохранения неметаллических материалов от разрушения микроорганизмами. Труды НИУИФ, М., 1959, вып. 165, стр. 75.
90. Г. Ф. Пейн, Технология органических покрытий, Госхимиздат, М., 1959, стр. 667.
91. Г. Д. Насонова, Е. К. Погосянц, Г. Б. Маркова, К. П. Гриневич, Пласт. массы, 1962, № 1, 20.
92. Г. А. Александров, Авт. свид. СССР № 253320 (1969); Бюлл. изобр., 1970, № 13.
93. Пат. ФРГ 1032899 (1958); С. А., 54, 15882 (1960).
94. А. И. Свиридова, Н. В. Суйковская, Оптико-механич. пром., 1957, № 4, 61.
95. А. Kaller, Пат. ГДР 45885 (1966); С. А., 65, 9661 (1966).
96. В. А. Пономаренко, Докт. дисс., ИОХ АН СССР, М., 1962.
97. Э. Я. Лукевиц, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 216, 103 (1974).
98. А. Байгожин, Ж. общ. химии, 43, 1408 (1973).
99. А. Байгожин, И. В. Белова, Л. Н. Аркадьевна, Там же, 45, 2350 (1975).
100. A. J. Isquith, E. A. Abbott, P. A. Walters, J. Appl. Mikrobiology, 24, 859 (1972).
101. F. Kahn, Appl. Physics Letters, 22, 386 (1973).
102. R. J. Lunkens, Chemistry of Fungicidal Action, N. Y., 1971.
103. G. J. M. Van der Kerk, Bull. OEPP, 1973, № 10, р. 5.
104. Sistemfungizide, Internat. Symp. Reinhardtsbrunn, Berlin, 1974; РЖХим., 1976, 120332.
105. А. Байгожин, И. В. Белова, М. С. Родионова, Л. В. Березниковская, Л. Н. Кузнецова, М. Г. Воронков, Р. Г. Мирсков, О. С. Станкевич, Авт. свид. СССР № 638558, (1978); Бюлл. изобр., 1978, № 47, 62.