

ДВУМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ СИСТЕМЫ, ФОРМИРУЕМЫЕ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАВИТАНДАМИ КЛАССА КУКУРБИТУРИЛОВ

Е.В.Стенина¹, Л.Н.Свиридова¹, В.Ф.Стенин²

¹ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Химический факультет 2, Ленинские Горы, д.1 стр.3, 119991 Москва, Россия

²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул Профсоюзная, д.65, Москва, Россия

Супрамолекулярная химия является одной из стремительно развивающихся областей химии. Один из основателей этой области науки, Ж.-М.Лен, лауреат Нобелевской премии, которой он был удостоен в 1987г., дал определение супрамолекулярной химии как «химии молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей». Значительная часть супрамолекулярной химии обязана развитию во второй половине 60-х годов химии макроциклов, в частности макроциклических лигандов для катионов металлов (краун-эфиры, циклодекстрины, каликсарены, криптанды). В последние годы большое внимание исследователей привлекают макроциклические кавитанды (молекулы, обладающие внутримолекулярными полостями) ряда кукурбитурилов. Молекулы этих органических макроциклических кавитандов имеют форму полых бочонков, сформированных из n гликольурильных фрагментов, соединенных метиленовыми мостиками (таблица, рис. 1). Полученные в этой области результаты обобщены в нескольких обзорах и монографиях [1-4].

		CB[5]	CB[6]	CB[7]	CB[8]
outer diameter (Å)	a	13.1	14.4	16.0	17.5
cavity (Å)	b	4.4	5.8	7.3	8.8
	c	2.4	3.9	5.4	6.9
height (Å)	d	9.1	9.1	9.1	9.1
cavity volume (Å³)	-	82	164	279	479

В настоящее время синтезированы кукурбитурилы с n в интервале 5–8,10 (CB5–CB8,CB10). Благодаря большой гидрофобной внутримолекулярной полости этих кавитандов (0.82–4.79 нм³ для CB5–CB8), они могут выступать в роли “молекул-хозяев”, образуя соединения включения с

“молекулами-гостями” соответствующих размеров. Плоскости дна и крышки этих контейнеров представляют собой порталы, обрамленные карбонильными группами, что делает возможным образование комплексов с катионами металлов. Подобное уникальное сочетание свойств позволяет кукурбитурилам одновременно включать во внутреннюю гидрофобную полость органические молекулы или ионы и связывать катионы металлов. Эти особенности, а также структурная жесткость молекул кукурбитурилов, обеспечивающая высокую селективность при комплексообразовании, делают эти вещества перспективными для создания разнообразных супрамолекулярных соединений и на их основе – новых гибридных органо-неорганических материалов. Таким образом, кукурбитурилы представляют собой важные “строительные блоки” для супрамолекулярной химии. Особый интерес в этом ряду представляют инклюзивные комплексы типа «гость-хозяин», образуемые кавитандами ряда кукурбитурилов с органическими красителями в связи с перспективой их использования в лазерных и информационных технологиях, в биологии, медицине и других областях науки и техники. С использованием супрамолекулярных комплексов макроциклических лигандов, в том числе кукурбитурилов, с молекулами хромофоров и редокс-активных соединений в настоящее время развивается новая стратегия функционализации межфазных границ. Применение супрамолекулярных комплексов этого типа позволяет иммобилизовать на межфазной границе частицы «гостя», которые не адсорбируются на ней непосредственно, и в целом оптимизировать работу такой гибридной системы. Подобные новые системы на основе молекулярных контейнеров должны найти применение в таких прикладных областях как сенсоры, солнечные батареи, электрохромные окна. Отдельное направление в этой области связано с изучением свойств коллоидных систем (коллоиды золота, серебра) в присутствии СВп. В единичных работах установлен факт адсорбции соединений этого ряда на золоте, серебре, палладии и некоторых окислах (TiO_2 , Fe_2O_3).

Для установления закономерностей функционирования таких систем необходимо изучение адсорбционных явлений на межфазных границах в этих системах, однако такие данные в литературе отсутствуют. Лишь в последние годы на кафедре электрохимии МГУ начаты систематические исследования свойств адсорбционных слоев ряда кукурбитурилов на межфазных границах, в том числе на границе электрод/раствор. В работах этой кафедры разработаны методы исследования адсорбции поверхностно-активных органических соединений (ПАОВ) на границе электрод/раствор и создана теория этих явлений. В последние годы здесь создан регрессионный метод, позволяющий находить комплекс значений параметров, характеризующих свойства адсорбатов. Важнейшими параметрами адсорбции являются константа адсорбционного равновесия, характеризующая выигрыш энергии при адсорбции молекулы ПАОВ на поверхности электрода, и безразмерный параметр α , характеризующий

интенсивность межмолекулярного (латерального) взаимодействия в адсорбционном слое. При значениях $a/2$ изотерма адсорбции приобретает S-образную форму, что предопределяет возможность реализации в слое адсорбата двумерных фазовых переходов и, соответственно, появления двумерных конденсированных адсорбционных слоев (ДКС) и возникновение неравновесных состояний слоя адсорбата. Установлено, что на подвижной границе жидкий электрод/раствор возникновение таких неравновесных состояний приводит к повышению пограничного натяжения на этих участках. В условиях неполного заполнения поверхности это приводит к относительной устойчивости островков монослоя на границе и возникновению гидродинамической неустойчивости границы вследствие значительных градиентов пограничного натяжения (эффект Марангони, полярнографические максимумы третьего рода). Было показано, что подобные необычные явления возникают при адсорбции органических соединений с жесткой каркасной структурой молекул (камфара, борнеол, производные адамантана) [5].

Молекулы кукурбитурилов также обладают жесткой, симметричной по форме структурой, что позволяет предположить возможность формирования ими достаточно плотных слоев адсорбата. В настоящее время на модельном Hg-электроде методом импедансметрии исследована адсорбция CB5 – CB8 из раствора 0.1 M Na₂SO₄ [6]. В этом фоновом растворе эти лиганды формируют комплексы с катионом натрия, наиболее прочный комплекс образует CB6. Типичные зависимости дифференциальной емкости (C) от потенциала (E) для этих систем приведены на рис.1.

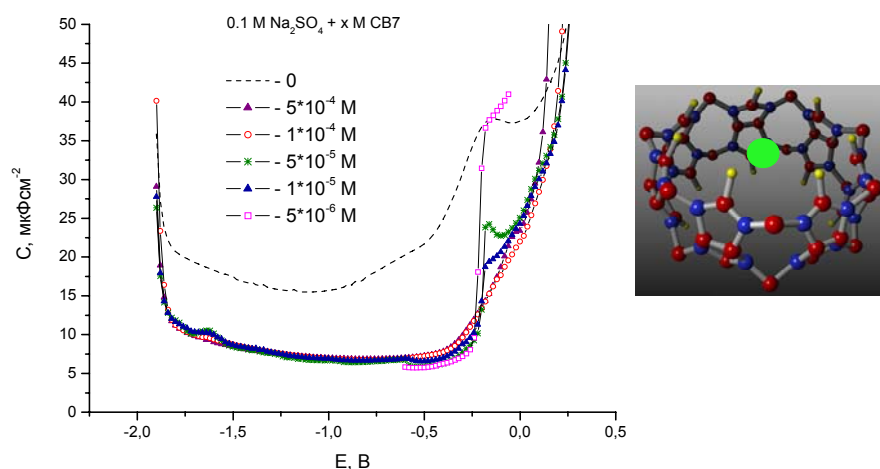


Рис.1 C - E -зависимости для системы 0.1 M Na₂SO₄+CB7

Эти данные, полученные для системы $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{CB7}$, свидетельствуют об очень высокой поверхностной активности адсорбирующихся на электроде соединений, о чем говорит достижение предельных заполнений поверхности при очень низких концентрациях СВп в растворах (10^{-4} – 10^{-5} M). Полученные данные свидетельствуют также о необычно широкой (-2 В) области потенциалов адсорбции исследованных соединений (для обычных ПАОВ эта область не превышает 1 В). Следует отметить наличие на C, E -зависимостях двух участков, относящихся к противоположным зарядам поверхности электрода. Для участка, относящегося к области положительных зарядов поверхности электрода, характерны более высокие значения C и значительно более медленное формирование адсорбционного слоя. Эти особенности адсорбционного поведения были объяснены различной природой частиц, адсорбирующихся в этих интервалах потенциалов: в области отрицательных зарядов электрода адсорбируются комплексы CB7Na^+ , а при положительных зарядах адсорбционный слой формируется из нейтральных молекул лиганда.

Параметры слоев адсорбата, отвечающих противоположным по знаку зарядам поверхности электрода, сильно различаются. Положительное значение параметра φ_N (характеризующего сдвиг точки нулевого заряда при адсорбции) для области отрицательных зарядов поверхности электрода свидетельствует об адсорбции катионов, а противоположный знак этого параметра для области положительных зарядов поверхности – об адсорбции молекул лиганда при ориентации их карбонильными группами к поверхности электрода. Положительное значение параметра a при адсорбции комплексного катиона говорит о притягательном межмолекулярном взаимодействии частиц адсорбата. При положительных зарядах поверхности электрода это взаимодействие становится отталкивательным. Значение параметра Γ_m в области отрицательных зарядов поверхности практически в 2 раза больше, чем при положительных зарядах, что вероятно можно объяснить формированием бислойной структуры адсорбционного слоя. Образованию таких структур благоприятствует комплексообразование с неорганическими катионами, поскольку один катион может одновременно взаимодействовать с карбонильными портами двух лигандов. Очень интересным является обнаруженный факт практического совпадения хода зависимостей параметров адсорбции и констант прочности комплексов от размера молекулы кавитанда (числа гликольурильных фрагментов) (рис.2). Подобное соответствие свидетельствует о глубокой связи свойств изучаемых макроциклических комплексов с особенностями их адсорбционного поведения.

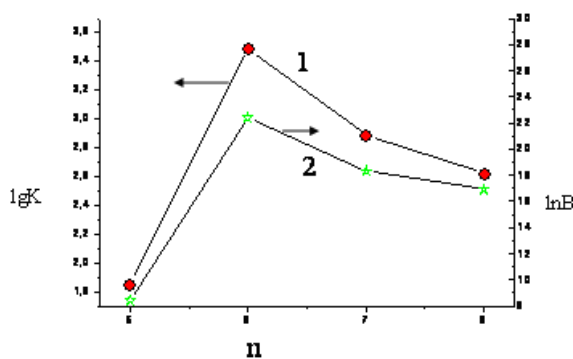


Рис.2 Зависимости параметров $\lg K(1)$ и $\ln B(2)$ от размеров молекулы СВ

Большой интерес исследователей в последние годы привлекают коллоидные системы из металлических наночастиц, в частности из золота и серебра. Такие системы перспективны для использования в медицине и нанотехнологии. Большой проблемой при их использовании является повышение устойчивости подобных систем. Установлено, что в присутствии СВ n удастся достичь значительного увеличения времени жизни этих систем. Нами методом флуоресцентной спектроскопии было исследовано поведение комплекса СВ6 со стирильным красителем в системах, содержащих наночастицы серебра. Обнаружен эффект тушения флуоресценции флуорофора, адсорбированного на наночастицах серебра, что объяснено влиянием поверхностного плазмонного резонанса. Эти данные позволяют найти количество адсорбированного на поверхности наночастиц серебра комплекса СВ7 с красителем и оценить параметры адсорбции этого комплекса. Некоторые из этих параметров оказались близки к найденным для случая адсорбции на идеально гладком Hg-электроде, однако значение параметра a значительно ниже, что может быть объяснено существенным различием морфологии этих электродов. Шероховатость поверхности наночастиц может препятствовать формированию максимально упорядоченного адсорбционного слоя.

В данном исследовании впервые получены фундаментальные характеристики двумерных композитных систем, формируемых на межфазных границах представителями нового класса макроциклических кавитандов –кукурбитурилов.

Литература

1. Lehn J.M.// *Pure & Appl. Chem.*- 1980.- V.52,-P. 2303-2319.
2. Дж.В.Стид, Дж.Л.Этвуд *Супрамолекулярная химия. В двух томах.* Москва. ИКЦ «Академкнига». 2007.
3. J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim and K. Kim // *Acc.Chem. Res.*- 2003.-V. 36.-P. 621-630.
4. Masson, E., Ling, X., Joseph, R., Kyeremeh-Mensah, L., Lu, X.//*RSC Advances.*- 2012.- V. 2.-P.1213-1247.
- 5.Frumkin A.N., Fedorovich N.V., Damaskin B.B., Stenina E.V., Krylov V.S.// *Journal of Electroanalytical Chemistry, Elsevier Sequoia.*- 1974.- V. 50. –P.103-111.

6.Стенина Е.В., Свиридова Л.Н., Петров Н.Х.// Электрохимия.- 2017.- Т.53. - С.103-109.