

СОЛЕВЫЕ РАСТВОРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНТЕЙНЕРОВ КУКУРБИТУРИЛОВ: СВЯЗЬ ХАРАКТЕРИСТИК КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ И СЛОЕВ АДсорБАТА С ИХ УЧАСТИЕМ

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

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, стр.3, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: slanan@mail.ru, estenina@yandex.ru

²Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, Профсоюзная ул., д.65, стр.6, Москва, Российская Федерация, 117342

E-mail: valery8008@mail.ru

Проведен анализ данных импеданса для межфазной границы Hg-электрод/солевые растворы молекулярных контейнеров кукурбитурилов, содержащие их супрамолекулярные катионные комплексы. Необходимость исследования свойств подобных систем определяется их практическим использованием в области супрамолекулярной химии, медицины, биохимии, нанотехнологии. Было установлено формирование двух типов адсорбционных слоев и существенное изменение адсорбционного поведения при изменении исходных концентраций компонентов системы и потенциала электрода. Показано, что наблюдаемые изменения обусловлены изменением концентрации не участвующих в комплексообразовании свободных молекул кукурбитурилов. Обнаруженная таким образом высокая чувствительность данных импедансметрии к этому параметру позволила устанавливать соответствующие количественные зависимости для систем с известными значениями констант прочности для комплексов неорганических катионов с кукурбитурилами. Было показано, что для близких по природе систем это открывает возможность нахождения неизвестных ранее констант прочности катионных комплексов кукурбитурилов при анализе данных импедансметрии. Показана применимость предложенного метода определения констант прочности супрамолекулярных катионных комплексов кукурбитурилов, который может быть альтернативой более сложным и трудоемким методам.

Ключевые слова: кукурбитурилы, катионные комплексы, константы стабильности

SALT SOLUTIONS OF MOLECULAR CONTAINERS CUCURBITURILS: RELATIONSHIP BETWEEN THE CHARACTERISTICS OF CATIONIC COMPLEXES AND ADSORBATE LAYERS WITH THEIR PARTICIPATION

E.V. Stenina¹, L.N. Sviridova¹, V.F. Stenin²

¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russian Federation, 19991

E-mail: slanan@mail.ru, estenina@yandex.ru

²Interdepartment Center of Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences (MZAI RAN), ul. Profsouznaia 65 str. 6, Moscow, Russian Federation, 117342

E-mail: valery8008@mail.ru

An analysis of the impedance data for the Hg-electrode/salt solutions of molecular containers of cucurbiturils containing their supramolecular cationic complexes was carried out. The need to study the properties of such systems is determined by their practical use in the field of supramolecular chemistry, medicine, biochemistry, and nanotechnology. The formation of two types of adsorption layers and a significant change in the adsorption behavior with a change in the initial

concentrations of the system components and the electrode potential were established. It was shown that the observed changes are due to a change in the concentration of free molecules of cucurbiturils not involved in complex formation. The high sensitivity of the impedance measurement data to this parameter found in this way made it possible to establish the corresponding quantitative dependences for systems with known values of the strength constants for complexes of inorganic cations with cucurbiturils. It was shown that for systems close in nature, this opens up the possibility of finding previously unknown strength constants of cationic cucurbiturils complexes when analyzing impedance measurement data. The work showed the applicability of the proposed method for determining the strength constants of supramolecular cationic cucurbiturils complexes, which can be an alternative to more complex and time-consuming methods.

Key words: cucurbiturils, cationic complexes, stability constants

Для цитирования:

Стенина Е.В., Свиридова Л.Н., Стенин В.Ф. Солевые растворы молекулярных контейнеров кукурбитурилов: связь характеристик катионных комплексов и слоев адсорбата с их участием. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 4. С. 70–74. DOI: 10.6060/R CJ.2023674.13.

For citation:

Stenina E.V., Sviridova L.N., Stenin V.F. Salt solutions of molecular containers cucurbiturils: relationship between the characteristics of cationic complexes and adsorbate layers with their participation. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 70–74. DOI: 10.6060/R CJ.2023674.13.

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные контейнеры ряда кукурбитурилов (CB_n) представляют собой относительно новый класс макроциклических кавитандов. Первый член этого гомологического ряда был синтезирован в 1905 г. [1], однако строение этих макроциклов было установлено лишь в 1981 г. Эти молекулы сформированы из *n* гликольурильных фрагментов и обладают гидрофобной полостью с двумя порталами, обрамленными карбонильными группами. Это уникальное сочетание позволяет одновременное комплексообразование как с органическими соединениями путем их включения в гидрофобную полость, так и с взаимодействующими с группами порталов неорганическими катионами. Изучение этих макроциклов представляет интерес как для фундаментальной науки, так и для различных прикладных направлений в области супрамолекулярной химии, медицины, биохимии, нанотехнологии [2]. Системы на их основе находят применение в таких прикладных областях как сенсоры, солнечные батареи, электрохромные окна, фармакология. Для полной характеристики и оптимизации работы практически важных систем, содержащих иммобилизованные на поверхности макроциклы и/или их комплексы, например, поверхности металлических электродов, окислов (TiO₂), необходимы данные о свойствах слоев этих адсорбатов. С другой стороны, эти данные могут быть использованы для ха-

рактеристики свойств растворов, из которых происходит адсорбция CB_n. Эти свойства определяются, в частности, прочностью формируемых ими комплексов. При одновременном комплексообразовании как с органическим, так и с неорганическим катионами имеет место конкуренция. Это приводит к снижению концентрации инклюзивного комплекса и уменьшению его константы стабильности. Подобная ситуация реализуется, например, в солевых растворах макроциклических комплексов флуоресцентных красителей интенсивность флуоресценции и время жизни которых существенно снижаются в присутствии в растворе конкурирующего неорганического катиона [3]. Комплексы лекарственных соединений с CB7 и CB8 широко используются в настоящее время в фармакологической практике благодаря тому, что эти макроциклы практически безвредны, а включение молекул лекарственного соединения в полость макроцикла защищает их от разрушения и обеспечивает более надежную доставку лекарств к нужному объекту. Влияние содержащихся в этих системах солей приводит к изменению состава раствора и свойств лекарственных комплексов что проявляется тем сильнее, чем выше концентрация конкурирующего агента и прочнее образуемый им комплекс. Количественная оценка этих эффектов возможна только при наличии данных по константам прочности комплексов компонентов системы, полученных в отсутствие конкурентного комплек-

сообразования [4]. Одними из важнейших являются данные для комплексов CBn_3 с неорганическими катионами. К настоящему времени имеются только единичные данные для комплексов первых двух членов гомологического ряда CB5 и CB6 [4]. Для наиболее широко используемых в практике, в том числе фармакологической, CB7 и CB8 эти данные получены только для катиона натрия [5]. Цель настоящей работы – выявление закономерностей, связывающих адсорбционные явления в солевых растворах кукурбитурилов с их свойствами и установление связи наблюдаемых изменений с прочностью их катионных комплексов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения дифференциальной емкости C как функции потенциала E (при частоте $f = 370$ Гц и амплитуде переменного напряжения 1 мВ проводили с помощью потенциостата-гальваностата Autolab/FRA Netherlands. Измерения проводились в стандартной трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служила висючая капля ртути с площадью 0.018 см². Капля ртути формировалась на конце конического капилляра с внутренним диаметром 80 мкм с помощью специального приспособления, входящего в состав полярографического анализатора ПА-3 (Чехословакия). Потенциалы электродов приведены относительно Ag/AgCl -электрода. Кукурбит[7]урил (чистота > 98%, Aldrich) и кукурбит[6]урил (чистота > 97%, Fluka) использовали без дополнительной очистки. Na_2SO_4 был дважды перекристаллизован и прокален при 500 °С, вода очищалась на установке Simplicity/Millipore. Растворы деаэрировали аргонem высокой чистоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Единственным систематическим исследованием адсорбционного поведения данной группы макроциклов является цикл работ [6–8]. Типичные для этих систем C, E -зависимости приведены на рис. 1, 2. Следует отметить чрезвычайно высокую поверхностную активность исследуемых соединений (достижение предельного заполнения поверхности электрода адсорбатом при очень низких концентрациях 10^{-4} – 10^{-6} М) и необычно широкую (~ 2 В) область потенциалов адсорбции нетипичную для обычных органических соединений (~ 1 В). Также необходимо отметить значительное смещение этой области в сторону положительных потенциалов, иногда до 700 мВ относительно потенциала нулевого заряда электрода (ПНЗ) (-0,44 В отн.нас.к.э.). Вызванная этим сдвигом реорганизация адсорбционного слоя приводит к изменениям

C, E -зависимостей и появлению двух участков области адсорбции отрицательнее и положительнее ПНЗ (I и II, рис. 1). Участку I отвечает адсорбционный слой из комплексов Me^{+*}CBn . Предполагается, что при потенциалах положительнее ПНЗ (II) в формировании адсорбционного слоя участвуют свободные молекулы лиганда. Их концентрация $[\text{CBn}]^f$ зависит от начальных концентраций компонентов реакции комплексообразования и стабильности комплекса. Изменения состава системы должны отражаться на свойствах смешанного адсорбционного слоя и C, E -зависимостях. Можно предположить, что анализ этих данных может использоваться для нахождения констант стабильности, K , катионных комплексов.

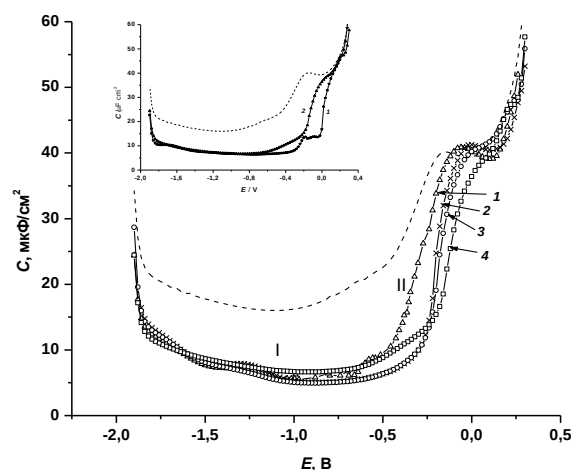


Рис. 1. Экспериментальные C, E -зависимости в 0.1 М Na_2SO_4 в присутствии CB6 в концентрации, М: 1 – 10^{-5} , 2 – $5 \cdot 10^{-5}$, 3 – 10^{-4} , 4 – $2.5 \cdot 10^{-4}$, полученные при сканировании потенциала от положительных значений к отрицательным. На врезке: C, E -зависимости в растворе $2.5 \cdot 10^{-4}$ М CB6 + 0.1 М Na_2SO_4 , полученные при сканировании потенциала (1) от отрицательных значений к положительным и (2) от положительных к отрицательным значениям E

Согласно данным рис. 1 и 2 рост исходной концентрации CB6 при неизменной концентрации электролита приводит к расширению области потенциалов адсорбции вследствие увеличения $[\text{CB6}]^f$ и, наоборот, увеличение концентрации электролита приводит к сужению области адсорбции из-за снижения $[\text{CB6}]^f$. Эти данные иллюстрируют также различия полученных в одинаковых условиях C, E -зависимостей для систем с комплексами $\text{Na}^{+*}\text{CB6}$ и $\text{K}^{+*}\text{CB6}$. Na^{+} образует наиболее прочный комплекс с CB6 ($\lg K = 3.49$) [4]. Это определяет более низкие значения $[\text{CB6}]^f$ и менее благоприятные условия для формирования смешанного

адсорбционного слоя, чем в случае K^{+} *CB6 ($\lg K=2.85$). Гистерезис для растворов с Na^{+} *CB6 (врезки на рис. 1и 2) выражен сильнее что дает возможность качественной оценки прочности подобных катионных комплексов.

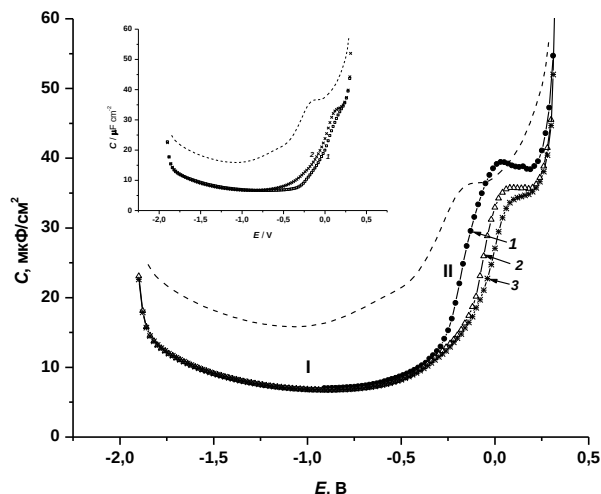


Рис. 2. Экспериментальные C, E -зависимости в 0.1 М K_2SO_4 в присутствии CB6 в концентрации: 1 – $5 \cdot 10^{-5}$, 2 – 10^{-4} , 3 – $2.5 \cdot 10^{-4}$, полученные при сканировании потенциала от положительных значений к отрицательным. На врезке: C, E -зависимости в растворе $2.5 \cdot 10^{-4}$ М CB6 + 0.1 М K_2SO_4 , полученные при сканировании потенциала (1) от отрицательных значений к положительным и (2) от положительных к отрицательным значениям E

Обнаруженное существенное влияние $[CBn]^f$ на измеряемые C, E -зависимости открывает возможность установления соответствующих количественных связей. Оно проявляется при постоянной исходной концентрации одного из компонентов системы в смещении потенциала, ΔE_C при $C=\text{const}$, и в изменении значения емкости, C_E , при $E=\text{const}$. Это позволяет для систем с известным значением K для катионного комплекса с использованием C, E -зависимостей, измеренных для различных исходных концентраций CBn, получать массивы данных $C_E(\Delta E_C) - [CBn]^f$ для различных $E(C)$. Сделаю предположение, что эти массивы являются общими для близких солевых систем (например, сульфаты, нитраты и т.д. однозарядных катионов) данного лиганда и могут быть использованы для нахождения значений $[CBn]^f$ и, соответственно, K для других катионных комплексов этого лиганда в близких системах. Для этого из соответствующих C, E -данных для различных исходных концентраций CBn определяются $C_E(\Delta E_C)$ при заданных значениях $E(C)$. Далее с использованием взятых для

тех же значений $E(C)$ зависимостей $C_E(\Delta E_C) - [CBn]^f$ для известной системы определяются значения $[CBn]^f$ (а, следовательно, и K) для новой системы.

Проверка предлагаемого метода нахождения констант стабильности супрамолекулярных катионных комплексов была проведена с использованием данных для объектов с известными значениями этих параметров. С этой целью были использованы системы хМ CB6+0.1 М Na_2SO_4 ($\lg K=3.49 - 0.02$ для Na^{+} *CB6) и хМ CB6 + 0.1 М K_2SO_4 ($\lg K=2.85 - 0.02$ для K^{+} *CB6) [4]. Для этих систем, как описано выше, были получены зависимости $C_E - [CBn]^f$. Примеры таких зависимостей приведены на рис.3. Предполагая, что для одной из систем значение K неизвестно, оно находилось с использованием $C_E - [CBn]^f$ данных для другой системы. Этот метод привел для комплексов Na^{+} *CB6 и K^{+} *CB6 к значениям 3.55 и 2.78, соответственно. Эти значения отклоняются от данных, полученных в [4] не более чем на 1-2%.

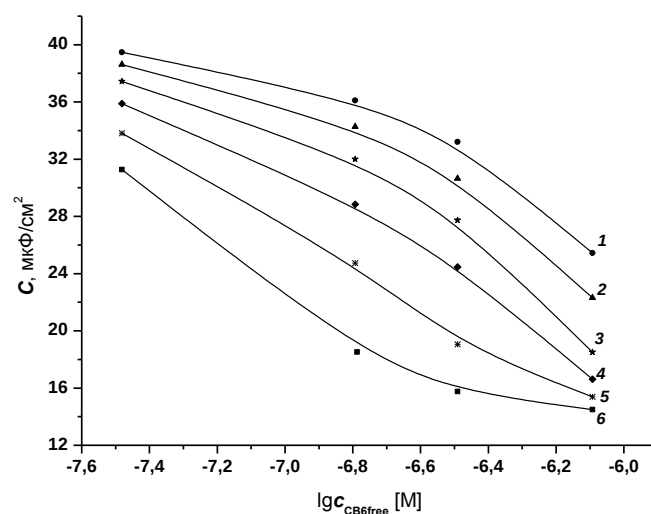


Рис. 3. Зависимости дифференциальной емкости C в растворах х М CB6 + 0.1 М Na_2SO_4 от концентрации свободного CB6 при значениях потенциала E, V : -0.12 (1), -0.14 (2), -0.16 (3), -0.18 (4), -0.20 (5), -0.22 (6). При расчетах использовались C, E -зависимости, полученные при сканировании потенциала от положительных значений E к отрицательным

Затем были найдены неизвестные ранее K в системах хМ CB7 + 0.1 М Me_2SO_4 ($Me^{+} - Cs^{+}$ или K^{+}) с использованием данных $C_E - [CBn]^f$ для системы хМ CB7+0.1 М Na_2SO_4 , содержащей комплекс Na^{+} *CB7 с известным $\lg K=2.89$ [5]. Для K^{+} *CB7 и Cs^{+} *CB7 были получены $\lg K=2.50$ и $\lg K=1.84$, соответственно.

ВЫВОДЫ

Результаты по изучению адсорбционных явлений в системе $\text{CВn}_5 + \text{Me}_2\text{SO}_4$ свидетельствуют об участии в формировании слоя адсорбата при положительных зарядах поверхности электрода нейтральных молекул лиганда наряду с катионными комплексами. Установлена высокая чувствительность данных импедансметрии к изменениям адсорбционного слоя, обусловленным изменениями состава солевых растворов кукурбитурилов, связанными, в частности с прочностью катионных комплексов. Для систем с известными константами стабильности катионных комплексов кукурбитурилов это позволяет устанавливать соответствующие количественные соотношения. Показано, что они могут быть использованы для получения неизвестных констант стабильности других катионных комплексов данного лиганда в близких солевых системах. Этот относительно простой метод может быть альтернативой более сложным и трудоемким методам.

Работа выполнена при поддержке Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, НИР No. AAAA-A21-121011590088-4.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Behrend R., Meyer E., Rusche F. Justus Liebigs Ann. Chem. 1905. V. 339. P. 1–37. DOI: 10.1002/jlac.19053390102.
2. Assaf Kh. I., Nau W.M. Chem. Soc. Rev. 2015. V. 244. P. 394–418. DOI: 10.1039/C4CS00273C.
3. Крюков И.В., Свирида А.Д., Шандаров Ю.А., Иванов Д.А., Авакян В.Г., Петров Н.Х., Александрова Н.А., Громов С.П., Стенина Е.В., Свиридова Л.Н. Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 6. С. 443–454. DOI: 10.31857/S0023119320060108.
4. Buschmann H.-J., Cleve E., Mutihac L., Schollmeyer E. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2009. V. 65. P. 293–297. DOI: 10.1007/s10847-009-9580-3.
5. Lu X., Masson A.E. Langmuir. 2011. V. 27. N 6. P. 3051–3058. DOI: 10.1021/la104729j.
6. Стенина Е.В., Свиридова Л.Н., Петров Н.Х. Электрохимия. 2017. Т. 53. № 1. С. 114–121. DOI: 10.7868/S0424857017010133.
7. Stenina E.V., Sviridova L.N. J. Electroanal. Chem. 2019. V. 833. P. 47–53. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.10.059.
8. Стенина Е.В., Свиридова Л.Н. Электрохимия. 2020. Т. 56. № 4. С. 325–335. DOI: 10.31857/S042485702211010X.

REFERENCES

1. Behrend R., Meyer E., Rusche F. Justus Liebigs Ann. Chem. 1905. V. 339. P. 1–37. DOI: 10.1002/jlac.19053390102.
2. Assaf Kh. I., Nau W.M. Chem. Soc. Rev. 2015. V. 244. P. 394–418. DOI: 10.1039/C4CS00273C.
3. Kryukov I.V., Svirida A.D., Shandarov Y.A., Ivanov D.A., Avakyan V.G., Petrov N.K., Aleksandrova N.A., Gromov S.P., Stenina E.V., Sviridova L.N. High Energy Chemistry. 2020. V. 54. N 6. P. 443–454. DOI: 10.31857/S0023119320060108.
4. Buschmann H.-J., Cleve E., Mutihac L., Schollmeyer E. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2009. V. 65. P. 293–297. DOI: 10.1007/s10847-009-9580-3.
5. Lu X., Masson A.E. Langmuir. 2011. V. 27. N 6. P. 3051–3058. DOI: 10.1021/la104729j.
6. Stenina E.V., Sviridova L.N., Petrov N.K. Russian Journal of Electrochemistry. 2017. V. 53. N 1. P. 114–121. DOI: 10.7868/S0424857017010133.
7. Stenina E.V., Sviridova L.N. J. Electroanal. Chem. 2019. V. 833. P. 47–53. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.10.059.
8. Stenina E.V., Sviridova L.N. Russian Journal of Electrochemistry. 2020. V. 56. N 4. P. 325–335. DOI: 10.31857/S042485702211010X.

Поступила в редакцию 05.06.2023

Принята к опубликованию 05.08.2023

Received 05.06.2023

Accepted 05.08.2023