

УДК 541.57,546.3

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОЛАНА И ЕГО СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ И СИЛИКАТНОМ ГИДРОГЕЛЕ

© 2024 г. Г. О. Новицкий^{a, *}, А. А. Медведева^a, А. В. Кошкин^a,
А. И. Ведерников^a, Н. А. Лобова^{a, b}

^aНИИЦ “Курчатовский институт”, ул. Новаторов, 7А-1, Москва, 119421 Россия

^bМосковский физико-технический институт (НИУ), ул. Институтская, 9, Долгопрудный, 141701 Россия

*e-mail: georg.nov97@gmail.com

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 22.01.2024 г.

Принята к публикации 23.01.2024 г.

Исследован процесс комплексообразования толана и α -циклодекстрина в воде, водно-этанольном растворе и силикатном гидрогеле на основе *тетракис*(2-гидроксиэтил)ортосиликата. Методами электронной и ^1H ЯМР-спектроскопии подтверждено образование комплекса в растворах, с помощью спектрофлуориметрического титрования определена константа устойчивости комплекса ($\lg K_{1:1} = 1.5$). Методом электронной спектроскопии подтверждено сохранение комплекса включения при получении геля.

Ключевые слова: толан, α -циклодекстрин, комплексы включения, флуоресценция, комплексообразование в воде, супрамолекулярные гели, константа устойчивости комплекса, электронная спектроскопия, спектроскопия ^1H ЯМР

DOI: 10.31857/S0044457X24040087, EDN: ZYHXKG

ВВЕДЕНИЕ

Супрамолекулярные образования характеризуются пространственным расположением своих компонентов, их архитектурой, “супраструктурой”, а также типами межмолекулярных взаимодействий, удерживающих компоненты вместе. Межмолекулярные взаимодействия являются более слабыми по сравнению с ковалентными связями, поэтому супрамолекулярные ассоциаты термодинамически менее стабильны, кинетически более лабильны и динамически более гибкие, чем молекулы [1].

Кавитанды создают для “гостя” устойчивое локальное микроокружение, что позволяет путем подбора кавитанда и растворителя варьировать свойства кавитата (супрамолекулярного комплекса включения), в том числе спектральные [2, 3].

В качестве перспективных соединений для исследований мы рассматриваем циклодекстрины, которые представляют собой органические макрогетероциклы. Их можно использовать как для изучения самосборки светочувствительных супрамолекулярных систем с участием фотоактивных молекул, так и для направленного синтеза

оптических молекулярных сенсоров, в основе функционирования которых лежит взаимодействие комплексов типа “гость-хозяин” между молекулой-кавитандом и подходящей по размеру молекулой-“гостем”. Свойства циклодекстринов зависят от размера макроциклической молекулы. С ростом числа глюкопиранозных фрагментов увеличивается размер внутренней полости молекулы-“хозяина”, что приводит к образованию комплексов “гость-хозяин” либо с большим числом малых молекул-“гостей”, либо с “гостями” большего размера [4]. Разнообразие компонентов и стехиометрических композиций комплексов на основе циклодекстринов обеспечивает возможность создания супрамолекулярных систем с заданными свойствами.

Ранее было обнаружено, что образование комплексов включения оказывает значительное влияние на спектральные и люминесцентные свойства молекулы кавитата, в некоторых случаях приводя к значительному разгоранию флуоресценции [5].

Толан (дифенилацетилен) является органическим сцинтиллятором [6], сцинтилляционные свойства его производных продолжают изучаться [7],

некоторые производные толана являются люминофорами и служат компонентами молекулярной электроники [8]. Максимумы поглощения и флуоресценции толана приходятся на ближнюю УФ-область спектра.

Супрамолекулярные комплексы и их спектральные свойства достаточно хорошо изучены для полярных [9, 10] либо заряженных [11] красителей, имеющих максимум поглощения или флуоресценции в видимой области. Подробное исследование неполярных люминофоров как компонентов супрамолекулярных систем не проводилось, что вызвало наш интерес к изучению комплексов толана.

Силикатные гидрогели в последние годы широко исследуются в роли перспективной матрицы для включения органических молекул, в том числе для создания новых лекарственных форм [12]. Вопросы сохранения и образования комплексов в силикатных гидрогелях изучаются экспериментальными и расчетными методами [13].

Благодаря условно жесткой структуре и способности к образованию димеров и тримеров без ковалентной сшивки циклодекстрины находят применение в модификации материалов, в том числе гелей [14]. Интерес вызывает вопрос сохранения супрамолекулярных органических комплексов в матрице гидрогеля и влияния гидрогеля на спектральные свойства “молекулы-гостя”.

Цель настоящей работы — изучение комплексообразования толана с α -циклодекстрином в растворах и силикатном гидрогеле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вещества и оборудование

Толан (дифенилацетилен, Sigma-Aldrich), α -циклодекстрин (Sigma-Aldrich), деионизированную воду (Honeywell), D_2O (Sigma-Aldrich), спектрально чистый MeCN (Biosolve) и тетраакис(2-гидроксиэтил)ортосиликат (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Водородный показатель измеряли на pH-метре Mettler Toledo S20

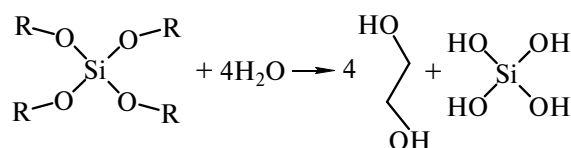


Рис. 1. Гидролиз THEOS.

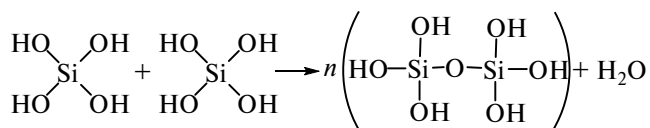


Рис. 2. Реакция поликонденсации.

SevenEasy с электродом XEROLYT. Спектры поглощения и флуоресценции измеряли на спектрофотометре Shimadzu 3101 PC и спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC в кварцевых кюветах со спектральным диапазоном 190–2500 нм (JVLAB) и длиной оптического пути 1 см в диапазоне 200–800 нм с шагом 1 нм при комнатной температуре. Спектры ПМР записывали на ЯМР-спектрометре Bruker Avance DRX-500.

Объекты и методы

Концентрация толана в D_2O составляла $\sim 5.0 \times 10^{-6}$ моль/л, в присутствии α -циклодекстрина (α -ЦД) — $\sim 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л. Контроль за концентрацией проводили методом УФ-спектрофотометрии.

С целью получения достаточной концентрации компонентов системы в жидкой фазе для спектральных исследований осуществляли подбор системы растворителей: H_2O , H_2O –EtOH (30–70 об. %).

Константы устойчивости комплексов определяли с помощью спектрофлуориметрического титрования. В процессе титрования в смеси H_2O –EtOH (30–70 об. %) концентрацию толана в растворах поддерживали равной $\sim 5.5 \times 10^{-5}$ моль/л,

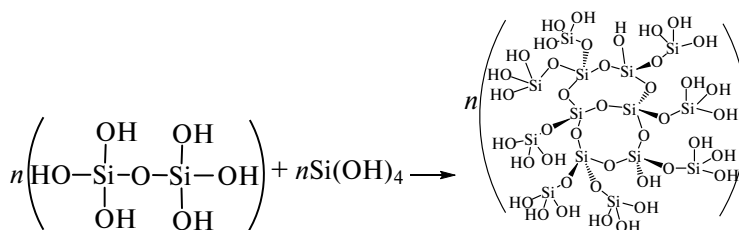
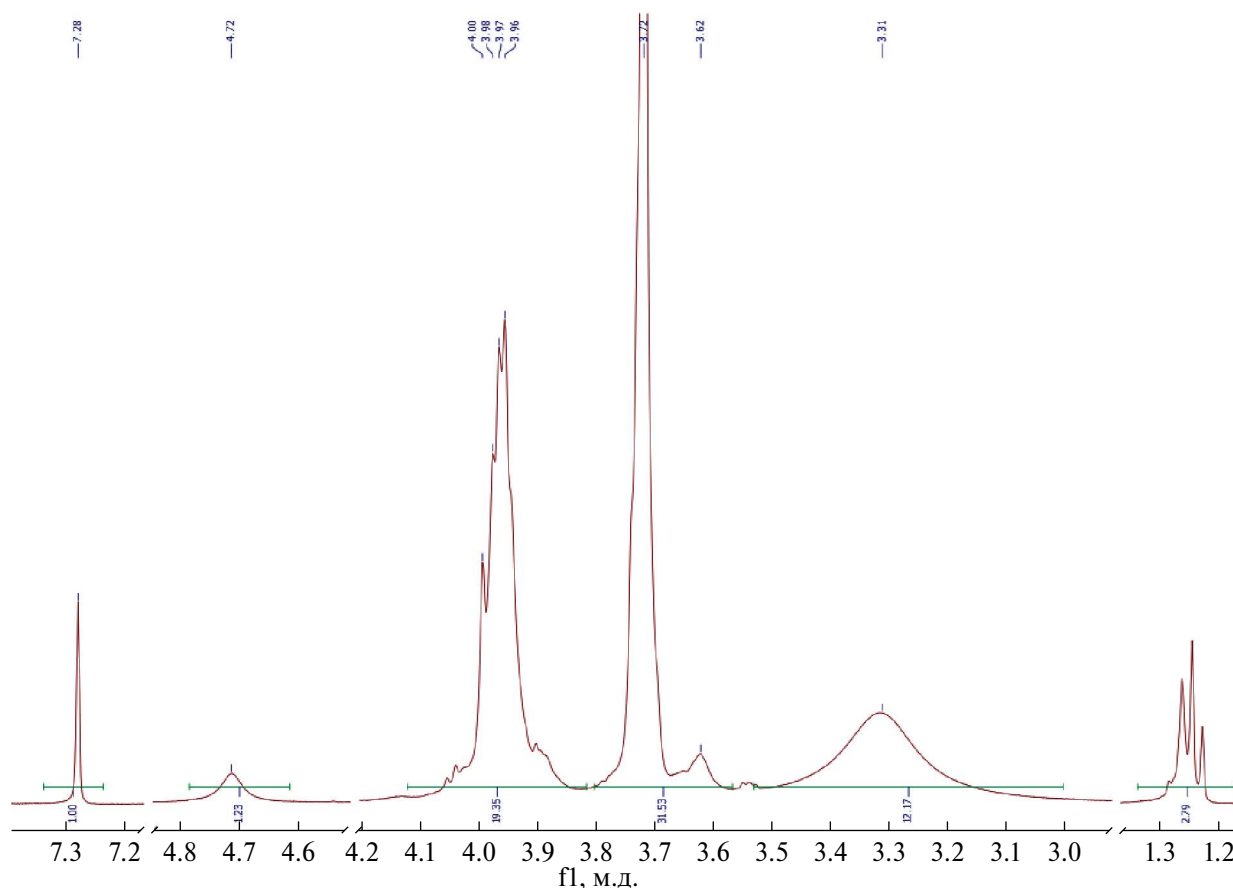


Рис. 3. Образование трехмерной матрицы геля.

Рис. 4. ^1H ЯМР-спектр THEOS.

концентрацию α -циклодекстрина варьировали от 0 до 3.41×10^{-3} моль/л.

Для создания материалов на основе комплексов толана с α -ЦД использовали матрицы силикатных гидрогелей на основе прекурсора (исходного соединения) *тетракис*(2-гидроксиэтил)ортосиликата (THEOS). Синтез трехмерной матрицы геля осуществляли по известной методике [15] согласно схеме (рис. 1–3).

Добавку толана и α -ЦД (соответствующий избыток) осуществляли на первой стадии процесса. Концентрация толана в пересчете на конечный объем геля составляла 5.62×10^{-5} моль/л, концентрация α -ЦД — 5.7×10^{-3} моль/л.

Методика синтеза THEOS

Синтез THEOS проводили в соответствии с методом, описанным в работе [16]. Смесь тетраэтоксисилана (TEOS) и этиленгликоля в мольном соотношении 1 : 4 перемешивали в течение 20 ч при нагревании до 140°C в атмосфере аргона.

Контроль процесса осуществляли по измерению количества этилового спирта, выделившегося в процессе реакции. Остатки этилового спирта удаляли из реакционной смеси перегонкой под вакуумом. Чистоту продукта определяли с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии (рис. 4).

Получение гидрогелей

Получение гидрогелей проводили в закрытых парафинном стандартных пластиковых флуориметрических кюветах при температуре 23°C без перемешивания в процессе золь-гель синтеза. Спектральные характеристики полученных гелей измеряли через 8 и 200 ч после смешивания прекурсоров.

Для получения всех исследованных гелей в качестве прекурсора использовали THEOS, объем которого составлял 1/6 от объема смеси.

Для получения гелей в раствор, содержащий толан (1/100 от конечного объема), добавляли растворитель либо раствор циклодекстрина

(до 1/2 от конечного объема), воду или буферный раствор (до 5/6 от конечного объема), затем TNEOS и перемешивали.

Оптически прозрачные силикатные гидрогели в диапазоне 350–800 нм получали с использованием на предпоследней стадии буферного раствора с концентрацией $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 1 \times 10^{-6}$ моль/л и pH 9.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образование супрамолекулярной структуры в виде комплекса включения сопровождается переходом молекулы толана (рис. 5) из раствора в полость молекулы-кавитанда за счет гидрофобных взаимодействий. Оптимальные условия для получения комплекса включения наблюдаются

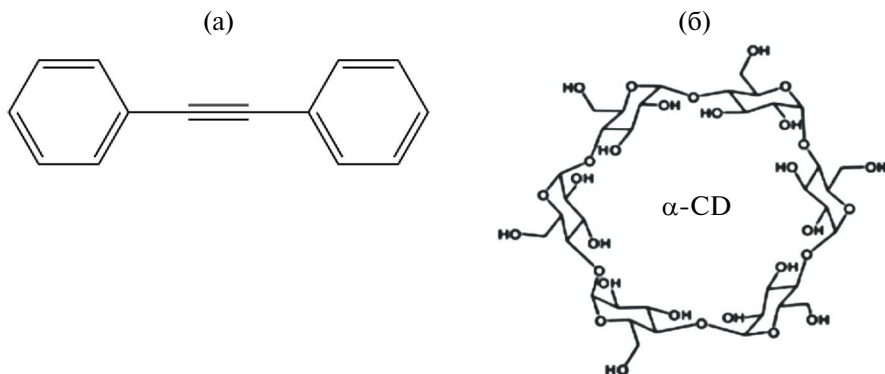


Рис. 5. Структурные формулы молекулы толана (а) и α -циклодекстрина (б).

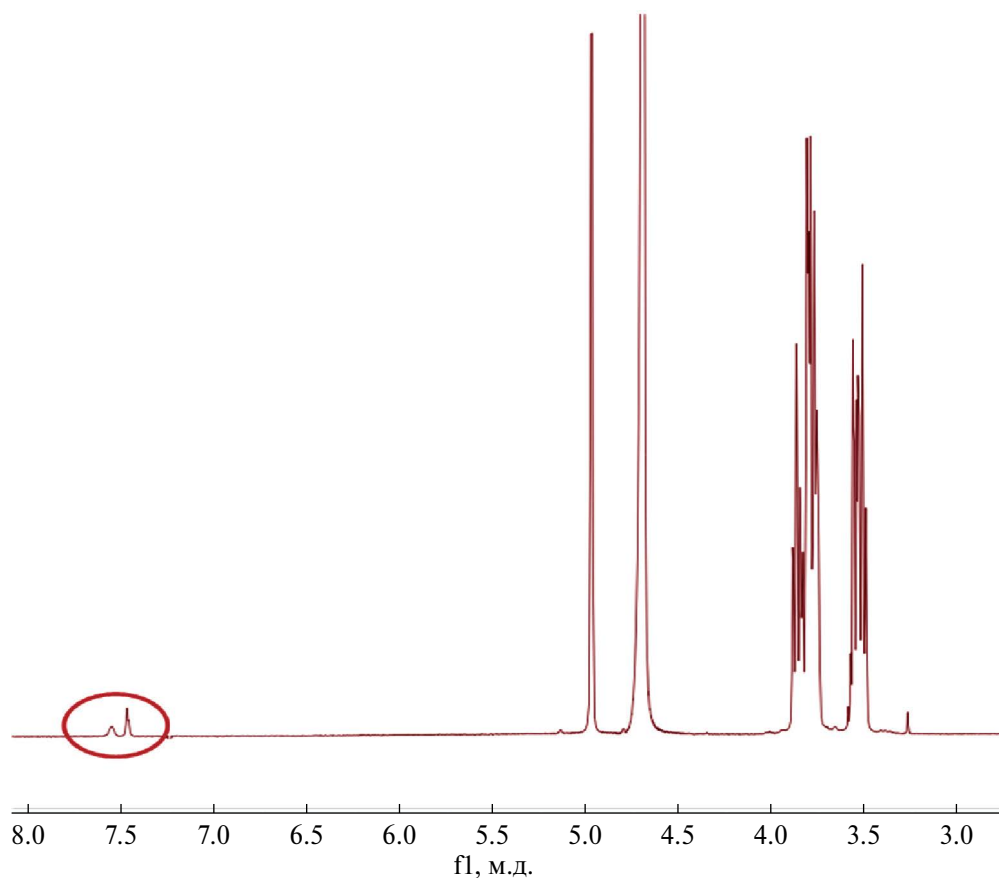


Рис. 6. Спектр ПМР смеси толан– α -циклодекстрин в D_2O , нарастание значимых пиков в ароматической области спектра.

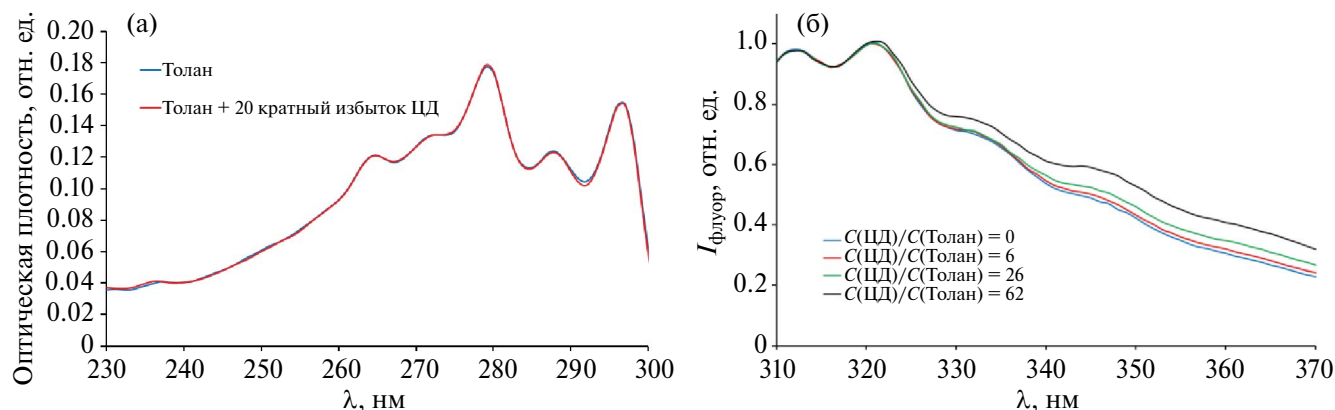


Рис. 7. Изменения спектров поглощения (а) и флуоресценции (б, $\lambda_{\text{ex}} = 295$ нм) при титровании толана раствором α -циклодекстрина.

при сравнительно высокой растворимости обоих компонентов системы и отсутствии конкуренции за комплексообразование (например, растворителя, сходного по диэлектрической проницаемости со значением для полости циклодекстрина). В водном растворе молекулы толана склонны к агрегации, поэтому в качестве кавитанда был выбран хорошо растворимый α -циклодекстрин, оптимально подходящий по размеру полости для образования комплекса включения стехиометрического состава 1 : 1.

Исследование методом ^1H ЯМР-спектроскопии

Исследования растворов толана и смеси толан– α -циклодекстрин в соотношении 1 : 100 в D_2O проводили в одинаковых условиях. В случае свободного толана спектрально значимой концентрации достичь не удалось, поэтому сигналы протонов толана в ароматической части спектра отсутствовали (контроль концентрации осуществляли методом электронной спектроскопии), в то время как в смеси с кавитандом концентрация толана, по данным электронной спектроскопии, возрастала на порядок (рис. 6), что может свидетельствовать об образовании комплекса включения.

На фоне сигналов α -ЦД в алифатической области спектра наблюдаются две группы сигналов протонов толана в ароматической области: уширенные при $\delta = 7.54\text{--}7.59$ м.д., соответствующие сигналам протонов фенильного кольца, расположенным в *орто*-положении к заместителю, и при $\delta = 7.47\text{--}7.49$ м.д., соответствующие сигналам протонов, расположенных

в *мета*- и *пара*-положениях. Подобную картину сигналов протонов, характерных для толана, наблюдали ранее в хлороформе [17].

Спектрофотометрическое и спектрофлуориметрическое титрование

Согласно данным [18, 19], коэффициент экстинкции толана в органических неполярных растворителях достигает $\sim 3 \times 10^4$ л/(моль см) (гептан). Для исследования процесса комплексообразования методом электронной спектроскопии необходима концентрация толана $\sim 3 \times 10^{-5}$ моль/л. Для достижения такой концентрации растворимость должна составлять $\sim 6 \times 10^{-3}$ г/л. Поскольку растворимость толана в чистой воде не достигает значения 1×10^{-5} М, нами была подобрана система растворителей H_2O – EtOH (30–70 об. %) как наиболее удачная с точки зрения растворимости обоих компонентов супрамолекулярной системы и не являющаяся конкурентной комплексообразованию.

В ходе спектрофотометрического титрования при достижении 20-кратного мольного избытка не наблюдалось существенных изменений спектра поглощения (рис. 7а).

При спектрофлуориметрическом титровании фиксируется постепенное увеличение интенсивности флуоресценции преимущественно в длинноволновой части спектра (рис. 7б, $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 321$ нм), что свидетельствует об увеличении доли толана, находящегося в форме комплекса включения.

Образование комплекса стехиометрии 1 : 1, в котором молекула углеводорода погружена в гидрофобный карман молекулы-кавитанда,

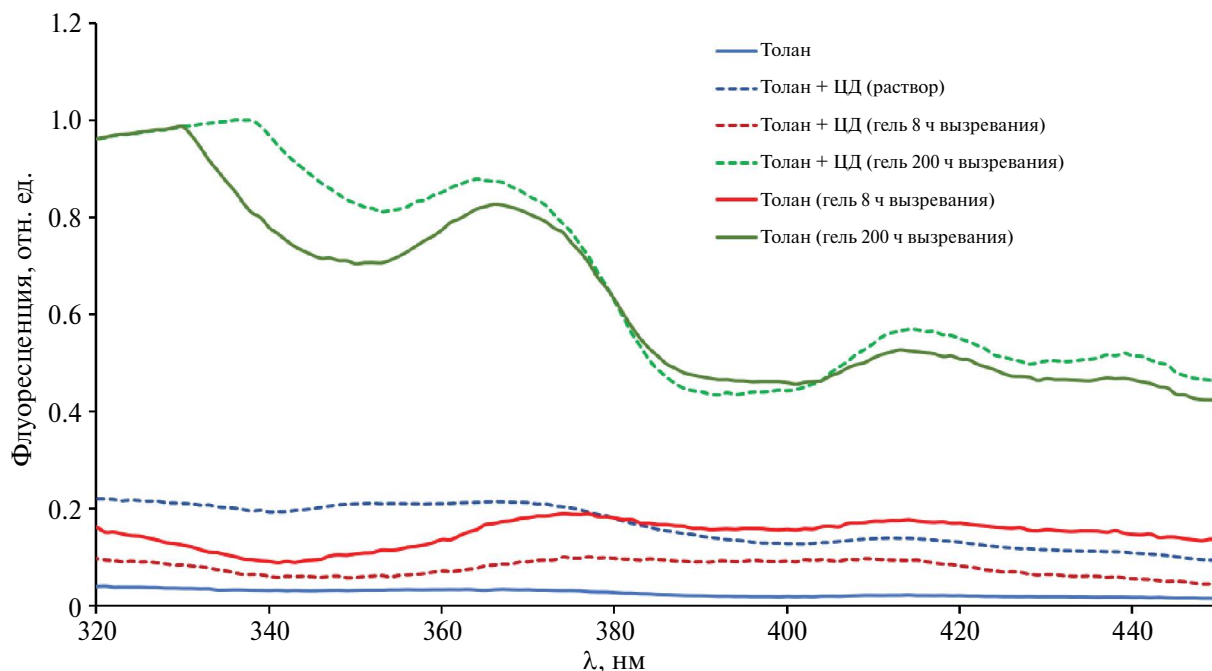


Рис. 8. Спектры флуоресценции $\lambda_{\text{ex}} = 295$ нм толана и его комплексов в растворе и геле.

не сопровождается критическими спектральными изменениями, тем не менее зависимость изменений в спектрах флуоресценции от изменения концентрации α -циклодекстрина (α -ЦД) можно описать реакционной моделью, учитывающей одно равновесие (схема 1):

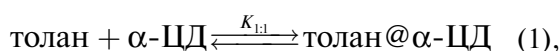


Схема 1. Равновесие при образовании комплекса. K – константа устойчивости комплекса состава 1 : 1, л/моль (измерена с точностью $\pm 30\%$).

Значение константы устойчивости комплекса [20] составило $\lg K_{1:1} = 1.5$. Полученное значение характерно для супрамолекулярных систем гость@циклодекстрин.

Получение гелей, содержащих комплекс включения

Известно, что супрамолекулярные комплексы, состоящие из кавитанда и заряженного красителя и внесенные в начальный момент золь-гель синтеза, в гелях на основе THEOS способны сохранять свою супраструктуру [15, 21]. Это связано с тем, что THEOS является водорастворимым и не требует кислотных или щелочных катализаторов в процессе золь-гель синтеза [22], поскольку изменение pH среды способно оказывать

значительное влияние на фотофизические свойства флуорофоров и сохранность их супрамолекулярных комплексов. Основными факторами, способными влиять на изменение фотофизических свойств толана в комплексе α -ЦД в данных матрицах, можно считать:

- образование твердой силикатной матрицы (средство молекулы углеводорода к поверхности геля может оказаться выше, чем к полости кавитанда);

- изменение сольватной оболочки супрамолекулярного комплекса из-за появления этиленгликоля, выделяющегося в процессе гидролиза (добавление к смеси двухатомного спирта теоретически может повлиять на значение константы устойчивости комплекса) [23].

По-видимому, комплексы включения углеводород@циклодекстрин способны сохранять свою супрамолекулярную структуру в геле, несмотря на сравнительно невысокие значения их констант комплексообразования.

Рассеяние в гидрогелях на основе THEOS (рис. 8), полученных по методике [13], не позволяет проводить исследование спектров поглощения, так как область рассеяния находится в области поглощения толана, поэтому были получены гели при pH 9.2, которые обладают высоким показателем прозрачности. Поскольку толан

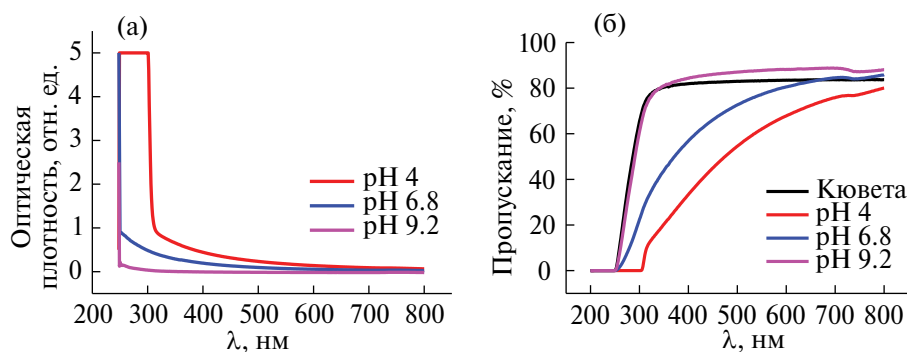


Рис. 9. Базовая линия по спектру поглощения (а) гидрогеля, полученному по улучшенной методике, и значения пропускания (б) гидрогелей, полученных при различных pH.

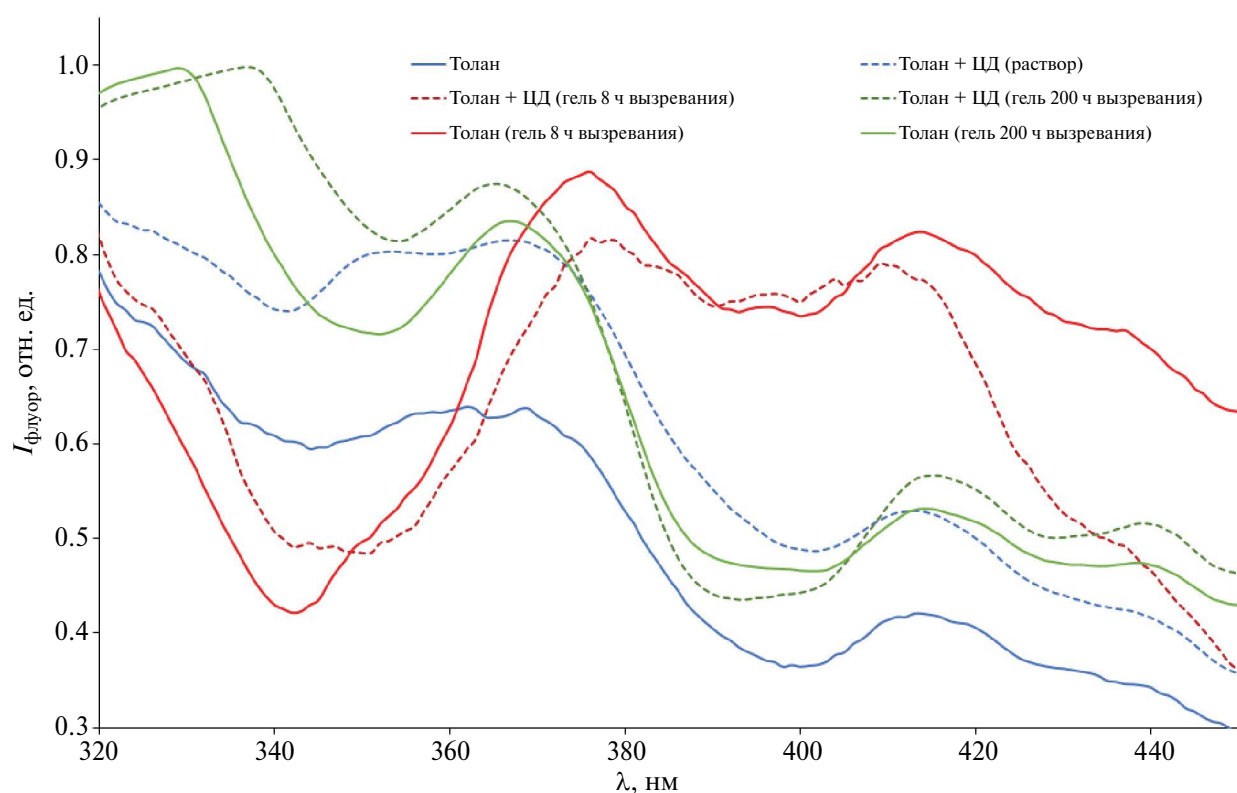


Рис. 10. Спектры флуоресценции $\lambda_{\text{ex}} = 295$ нм толана и его комплексов в растворе и геле, нормированные на значения максимумов.

не имеет основных и кислотных центров, кислотность среды не оказывает влияния на его спектральные характеристики.

При рассмотрении полученной спектральной картины видно (рис. 9а), что происходит разгорание флуоресценции ($\lambda_{\text{ex}} = 295$ нм) в ряду раствор толана < раствор комплекса толана < гель, содержащий комплекс толана < вызревший гель, содержащий комплекс, что можно отнести

к увеличению в этом ряду жесткости локального микроокружения и уменьшению безызлучательного рассеяния энергии.

Форма спектров флуоресценции претерпевает существенные изменения (рис. 10) как при образовании комплекса, так и при увеличении вязкости среды в ряду раствор < гель < вызревший гель, что позволяет говорить о сохранении комплекса включения толан@ЦД в геле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано комплексообразование супрамолекулярной системы толан– α -циклодекстрин в воде, водно-этанольной смеси и гелях на основе THEOS. Образование комплекса включения доказано совокупностью спектральных методов, определена константа устойчивости комплекса, значение которой находится в диапазоне, характерном для систем “органический гость”–циклодекстрин. Впервые обнаружено, что подобные комплексы включения сохраняются в структуре геля, что является признаком устойчивости микроокружения молекулы–“гостя”, сформированного посредством слабых взаимодействий.

Полученные системы могут использоваться для исследования структурно неупорядоченных и создания сенсорных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проведения работ по государственному заданию НИЦ “Курчатовский институт”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilson A. J. // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. 2007. V. 103. P. 174.
<https://doi.org/10.1039/b614407c>
2. Pistolis G., Balomenou I. // J. Phys. Chem. B 2006. V. 110. № 33. P. 16428.
<https://doi.org/10.1021/jp062003p>
3. Tian T., Wang Y., Zhang W. et al. // ACS Photonics 2020. V. 7. № 8. P. 2132.
<https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c00602>
4. Connors K.A. // Chem. Rev. 1997. V. 97. № 5. P. 1325.
<https://doi.org/10.1021/cr960371r>
5. Dodziuk H. // Molecules with Holes – Cyclodextrins, 2006.
<https://doi.org/10.1002/3527608982.ch1>
6. Walter G., Coche A. // Nucl. Instruments Methods 1963. V. 23. № C. P. 147.
[https://doi.org/10.1016/0029-554X\(63\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0029-554X(63)90027-2)
7. Aurisicchio C., Ventura B., Bonifazi D. et al. // J. Phys. Chem. C 2009. V. 113. № 41. P. 17927.
<https://doi.org/10.1021/jp9053988>
8. Menning S., Kra M., Coombs B.A. et al. // J Am Chem Soc 2013. V. 135. P. 2160.
<https://doi.org/10.1021/ja400416r>
9. Saifi A., Joseph J.P., Singh A.P. et al. // ACS Omega 2021. V. 6. № 7. P. 4776.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05684>
10. Asiri A.M., El-Daly S.A., Khan S.A. // Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2012. V. 95. P. 679.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.04.077>
11. Al-Sherbini E.S.A.M. // Microporous Mesoporous Mater. 2005. V. 85. № 1–2. P. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.06.016>
12. Dolinina E.S., Parfenyuk E.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 3. P. 401.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622030068>
13. Buslaeva T.M., Ehrlich, G.V., Volchkova E.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1191.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080058>
14. Ooya T., Kobayashi N., Ichi T. et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2003. V. 4. № 1. P. 39.
[https://doi.org/10.1016/S1468-6996\(03\)00003-2](https://doi.org/10.1016/S1468-6996(03)00003-2)
15. Koshkin A.V., Aleksandrova N.A., Ivanov D.A. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. V. 81. № 1. P. 303.
<https://doi.org/10.1007/s10971-016-4183-0>
16. Brandhuber D., Torma V., Raab C. et al. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 3. P. 4262.
<https://doi.org/10.1021/cm048483j>
17. Castellano S., Lorenc J. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 10. P. 3552.
<https://doi.org/10.1021/j100894a051>
18. Armitage J.B., Entwistle N., Jones E.R.H.W.M.C. // J. Chem. Soc. 1954. V. 147. № 111. P. 147.
<https://doi.org/10.1039/JR9540000147>
19. Du H., Fuh R.C.A., Li J. et al. // Photochem. Photobiol. 1998. V. 68. № 2. P. 141.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1998.tb02480.x>
20. Gans P., Sabatini A., Vacca A. // Talanta 1996. V. 43. № 10. P. 1739.
[https://doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01958-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(96)01958-3)
21. Li Z., Sun S., Liu F. et al. // Dye. Pigment. 2012. V. 93. № 1–3. P. 1401.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.10.005>
22. Shchipunov Y.A., Karpenko T.Y., Bakunina I.Y. et al. // J. Biochem. Biophys. Methods 2004. V. 58. № 1. P. 25.
[https://doi.org/10.1016/S0165-022X\(03\)00108-8](https://doi.org/10.1016/S0165-022X(03)00108-8)
23. Koshkin A.V., Medvedeva A.A., Lobova N.A. // High Energy Chem. 2019. V. 53. № 6. P. 444.
<https://doi.org/10.1134/S0018143919060110>

**SPECTRAL PROPERTIES OF TOLAN
AND ITS SUPRAMOLECULAR COMPLEXES IN SOLUTION
AND SILICATE HYDROGEL**

**G. O. Novitskii^{a, *}, A. A. Medvedeva^a,
A. V. Koshkin^a, A. I. Vedernikov^a, N. A. Lobova^{a, b}**

^a*Photochemistry Center of the Russian Academy of Sciences, Federal Research Center "Crystallography and Photonics" – National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 119421 Russia*

^b*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia*

**e-mail: georg.nov97@gmail.com*

The complexation process of tolane and α -cyclodextrin in water, aqueous-ethanol solution and silicate hydrogel based on tetrakis(2 hydroxyethyl)orthosilicate was studied. The complex formation in solutions were confirmed by electron and ^1H NMR spectroscopy, and the stability constant of the complex was determined using spectrofluorimetric titration ($\lg K_{1:1} = 1.5$). The preservation of the inclusion complex during the preparation of the gel was confirmed by electron spectroscopy.

Keywords: tolane, α -cyclodextrin, inclusion complexes, fluorescence, complexation in water, supramolecular gels, complex stability constant, electron spectroscopy, ^1H NMR spectroscopy