

УДК 544.77,544.52

УСТОЙЧИВОСТЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ β-ЦИКЛОДЕКСТРИН–ПИРЕН В МАТРИЦЕ СИЛИКАТНОГО ГИДРОГЕЛЯ

© 2024 г. А. В. Кондакова^а, *, А. А. Медведева^а, А. В. Кошкин^а

^аЦентр фотохимии РАН, ул. Новаторов, 7а, Москва, 119421 Россия

*e-mail: anv.kond@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 25.01.2024 г.

Принята к публикации 31.01.2024 г.

С целью использования комплекса β-циклодекстрин–пирен в качестве флуоресцентного рецепторного центра исследована его устойчивость в твердой фазе водорастворимого силикатного геля. Для этого разработана методика получения силикатной матрицы с высоким содержанием супрамолекулярных комплексов и исследована температурная устойчивость полученного материала. Выявлены оптимальные условия для работы с комплексами в матрице силикагеля. Методом флуоресцентной спектроскопии проведено сравнительное исследование спектров флуоресценции комплексов в жидкой и твердой фазах. В результате проделанной работы определены основные закономерности поведения супрамолекулярного комплекса в составе матрицы силикатного гидрогеля и сделан вывод о влиянии структуры матрицы на его устойчивость.

Ключевые слова: силикатные гидрогели, супрамолекулярный комплекс, комплекс β-циклодекстрин–пирен, функциональные материалы, устойчивость

DOI: 10.31857/S0044457X24040122, **EDN:** ZXSNCU

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач на сегодняшний день является создание высокоэффективных функциональных материалов [1–3]. Комплекс пирена с β-циклодекстрином (Py–2β-CD) (рис. 1) является примером удачной реализации построения рецепторного центра сенсорного материала на основе органического флуорофора [4]. Одной из ключевых особенностей работы рецепторного центра на основе супрамолекулярного комплекса пирен–β-циклодекстрин является способность образования тройных комплексов пирен–β-циклодекстрин–аналит [5]. Особенности строения циклодекстрина, а именно наличие гидрофобной полости [6], позволяют создавать высокочувствительные материалы для определения неполярных аналитов как в газовой, так и в жидкой фазе [7]. Детектирование аналитов, не имеющих полярных групп, представляет большую сложность для материалов, основанных на других принципах работы, обычно вследствие малых констант устойчивости комплексов рецептор–аналит. В отличие от большинства хемосенсорных материалов на основе флуоресцентных молекул, в которых используется эффект изменения интенсивности или положения

максимума полосы флуоресценции [8], детектирование присутствия третьего компонента в случае Py–2β-CD происходит по изменению отношения сигналов колебательных полос спектра флуоресценции при изменении диэлектрической проницаемости ближнего окружения молекулы пирена в составе комплекса [9, 10]. Таким образом устраняются проблемы, связанные с деградацией материала в процессе использования, и обеспечивается высокая чувствительность рецепторного центра.

Подавляющее большинство исследований рецепторных центров, пригодных для построения сенсорных материалов, проводили в жидкой фазе [5], что накладывает существенные ограничения на области реального применения. В работе [11] в качестве основы для построения материалов были рассмотрены продукты золь–гель синтеза. Благодаря особенностям золь–гель технологии переход от раствора к гелям имеет ряд преимуществ, таких как возможность контроля размера пор, совместимость с биологическими объектами и возможность тонкой подстройки свойств получаемого материала за счет синергетического эффекта рецептор–матрица [12, 13]. Одним из недостатков твердофазных материалов является неоднородность

окружения рецепторных молекул. Оптические свойства органических флуорофоров в значительной степени зависят от свойств микроокружения [14–16], в случае твердофазных материалов это может приводить к существенным изменениям в чувствительности системы вплоть до полного отсутствия откликов на целевые аналиты. Включение в силикатные матрицы супрамолекулярных систем $\text{Py}-2\beta\text{-CD}$ (рис. 1) дает возможность благодаря контролю локального окружения молекул флуорофора, проводить синтез, обеспечивая стабильность и воспроизводимость сенсорных свойств материала [17–20]. Кроме того, высокая пористость материалов, полученных с помощью золь-гель синтеза, позволяет сравнительно крупным анализам легко диффундировать к рецепторным центрам. В настоящей работе для получения силикатных материалов был выбран водорастворимый *тетракис*(2-гидроксиэтил)ортосиликат, поскольку для протекания его гидролиза не требуется использования катализаторов, что позволяет устранить влияние добавок на свойства материала. Еще одной особенностью выбранного исходного соединения является эффективное протекание процесса захвата примесных молекул в объем твердой фазы образующегося материала, что устраняет десорбцию рецепторных центров из материала в случае работы в жидкой фазе [21, 22].

Исследования, проведенные в рамках настоящей работы, направлены на более детальное рассмотрение возможности использования комплекса β -циклодекстрин–пирен состава 2 : 1, заключенного в матрицу водорастворимого силикатного геля, в качестве флуоресцентного химического датчика.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения супрамолекулярных комплексов использовали пирен (Aldrich), β -циклодекстрин (Aldrich), этанол (Химмед) без предварительной очистки, в качестве основного растворителя при синтезе силикатной матрицы – дистиллированную воду.

Матрицы силикатного гидрогеля получали из водорастворимого *тетракис*(2-гидроксиэтил)ортосиликата (THEOS). Синтез прекурсора и последующий процесс золь-гель синтеза осуществляли при pH 6.8 в соответствии с методикой, описанной в [23].

Исходный раствор β -циклодекстрина готовили из навески массой 65.3 мг, которую растворяли в 10 мл H_2O , концентрация $\beta\text{-CD}$ составляла 5×10^{-3} моль/л. Исходный раствор

пирена получали растворением 0.1 мг пирена в 5 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, концентрация исходного раствора составляла 10^{-4} моль/л.

Для оценки воспроизводимости результатов были получены четыре идентичных образца объемом 3 мл на основе водного раствора комплексов $\text{Py}-2\beta\text{-CD}$. Реакционную смесь объемом 3 мл готовили разбавлением исходных растворов, доли компонентов по объему для итоговой смеси составляли 40 : 0.2 : 59 : 0.8 для исходного раствора $\beta\text{-CD}$, исходного раствора пирена, H_2O и этанола. Пирен вводили в кювету под прямым углом к поверхности раствора строго в центр без перемешивания. Итоговые

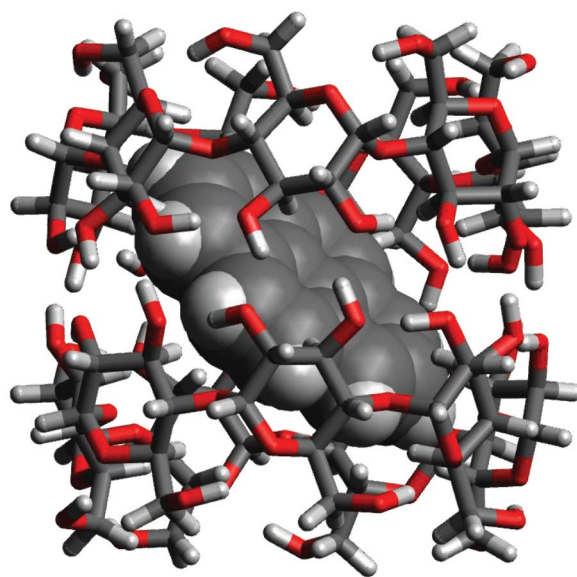


Рис. 1. Структура супрамолекулярного комплекса $\text{Py}-2\beta\text{-CD}$ [4].

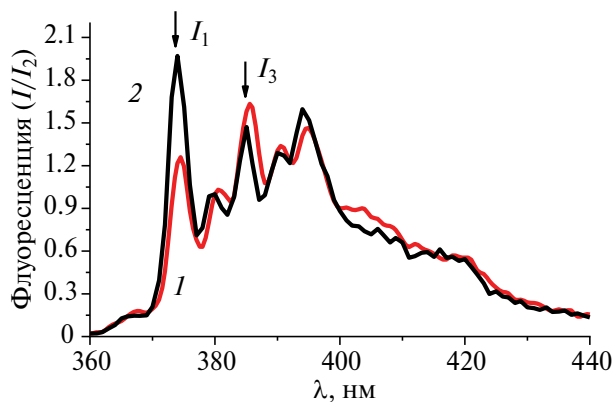


Рис. 2. Спектры флуоресценции комплекса $\text{Py}-2\beta\text{-CD}$ (1) и водного раствора пирена (2), нормированные на интенсивность второй колебательной полосы.

концентрации пирена и β -циклодекстрина в реакционной смеси составляли: $C_{\text{Py}} = 2 \times 10^{-7}$ моль/л и $C_{\beta\text{-CD}} = 2 \times 10^{-3}$ моль/л.

Образцы для исследования влияния pH были приготовлены по аналогичной методике с добавлением к двум образцам вместо воды 1.2 мл буфера для поддержания pH системы 9.18.

Влияние температуры на агрегатный состав исследовали на четырех образцах, выдержанных в течение реакции гелеобразования в следующих температурных режимах: 23°C с буфером (1) и без буфера (2); 0°C с буфером (3) и без буфера (4).

Спектры флуоресценции образцов получены на спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse с использованием стандартных одноразовых пластиковых кювет с длиной хода луча 1 см (пропускание от 260 нм). Полученные спектры флуоресценции для удобства анализа нормировали по второй колебательной полосе спектра флуоресценции пирена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образование комплексов $\text{Py}-2\beta\text{-CD}$ в водном растворе можно зафиксировать по росту интенсивности и изменению вибронной структуры флуоресценции [4]. Для пирена, относительная интенсивность колебательных полос которого в спектрах флуоресценции сильно зависит от природы растворителя, отношение интенсивности перехода на вибронный уровень при $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ основного состояния к интенсивности линии флуоресценции перехода $0-0$ I_3/I_1 используется в качестве основной характеристики флуоресцентного зонда. Изменения люминесцентных свойств также наблюдаются при добавлении к водному раствору комплексов различных спиртов [24, 25] и перемешивании готового или промежуточного раствора [26]. Поэтому при разработке оптимальной рецептуры особое внимание уделяли стабильности комплексов $\text{Py}-2\beta\text{-CD}$. Добавление в водный раствор комплекса небольшого количества этилового спирта приводит к увеличению интенсивности флуоресценции за счет повышения концентрации пирена в жидкой фазе и повышению концентрации супрамолекулярного комплекса. Для спектра раствора пирена в воде характерно соотношение колебательных полос $I_3 : I_1 \sim 0.53$ (рис. 2, кривая 2). Нами достигнуто устойчивое значение 1.29 со стандартным отклонением 0.02 (рис. 2, кривая 1). Для комплексов в матрице гидрогеля первоначальное содержание комплексов

Таблица 1. Результаты приготовления образцов для исследования

№ образца	$t_{\text{гелеобраз.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	pH	I_3/I_1
1	23	9.18	1.40
2		6.8	1.24
3	0	9.18	1.66
4		6.8	1.63

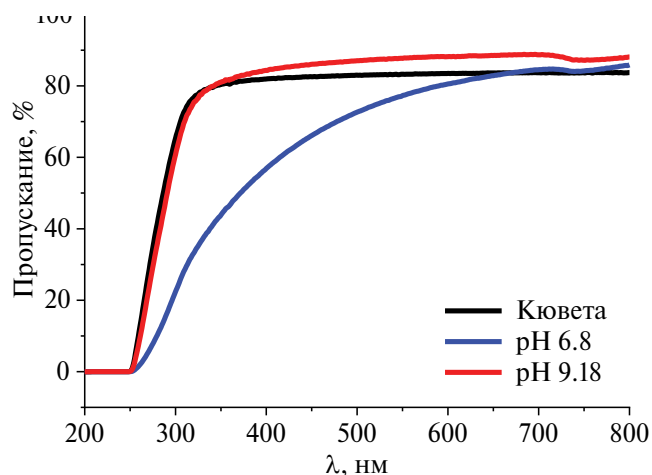


Рис. 3. Пропускание гелей на основе THEOS, полученных при разных значениях pH.

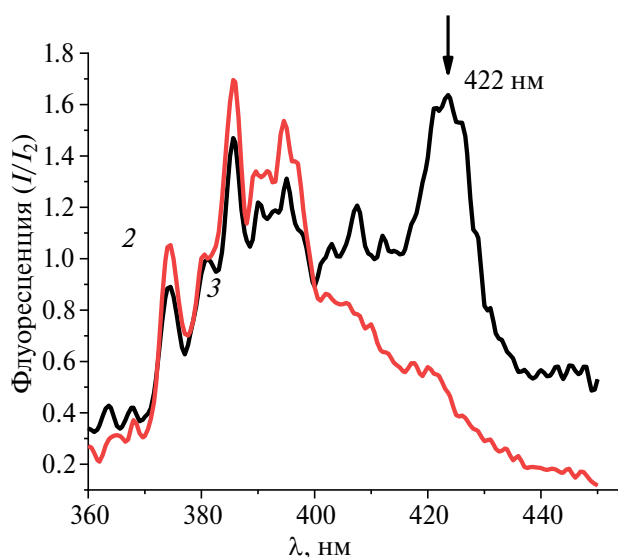


Рис. 4. Спектры флуоресценции образцов после окончания процесса гелеобразования, выдержанных при 0°C с буфером при pH 9.18 (1) и без буфера (2), нормированные на интенсивность второй колебательной полосы.

оценивали аналогичным образом, результаты приведены в табл. 1.

Полученные данные могут свидетельствовать о сохранности и продолжении образования комплексов в каждом образце в ходе гелеобразования. При пониженной температуре значения соотношения колебательных полос существенно выше, что связано со смещением равновесия в сторону образования комплексов при уменьшении температуры [27].

Изменение pH реакционной смеси вносит существенные изменения в морфологию твердой фазы силикатных гидрогелей. Из литературы известно, что $\text{pH} < 6.8$ способствует образованию структур из фрагментов размером 2–4 нм, $\text{pH} > 6.8$ приводит к размерам от 10 до 100 нм [27]. Таким образом, можно оптимизировать оптические свойства получаемых материалов в процессе золь-гель синтеза. Для устранения рассеяния на длине волны поглощения пирена была проведена серия экспериментов, в ходе которых получены гидрогели на основе TNEOS при различных значениях pH. Результаты представлены на рис. 3. При этом стоит отметить, что изменение pH не влияет на константу устойчивости комплекса, поскольку конкурентного комплексообразования с заряженными ионами не происходит. Соответственно, изменение внешнего окружения циклодекстрина не влияет на диэлектрическую проницаемость внутри полости комплекса, и соотношение колебательных полос в спектре флуоресценции остается постоянным.

Из представленных данных видно, что гидрогели, полученные при pH 9.18, обладают низким рассеянием в области поглощения пирена. Светопропускание такого материала $>80\%$, что сопоставимо с пропусканием пустой одноразовой флуориметрической кюветы. Полученные с использованием основного гидролиза гидрогели позволили провести более аккуратное сравнение спектральных свойств образцов, содержащих супрамолекулярные комплексы пирена. При этом необходимо отметить, что время гелеобразования для образцов с различными значениями pH также различается (реакцию гелеобразования продолжали 5 ч для образца с pH 9.18 и 10 ч для образца с pH 6.8), что соответствует кинетическим закономерностям протекания реакции гелеобразования для TNEOS [28].

Для пирена характерно образование комплексов возбужденного состояния, проявляющихся в спектрах флуоресценции в виде широкой полосы испускания при 450–470 нм. Спектры силикатного материала не содержат полос в этой области, однако можно отметить наличие широкой спектральной

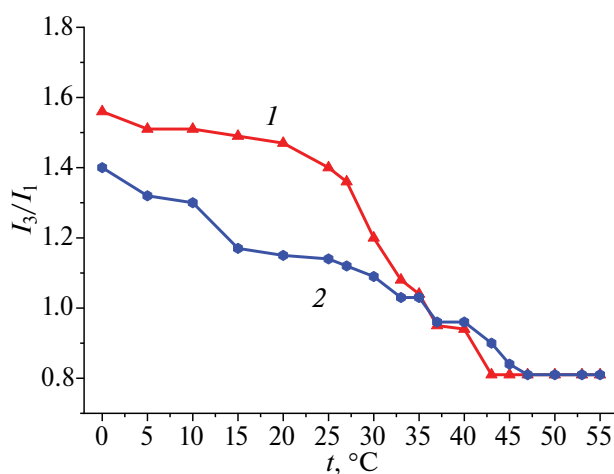


Рис. 5. Температурная зависимость флуоресценции комплекса Ru–2β-CD в геле, где 1 – процесс нагревания, 2 – процесс охлаждения.

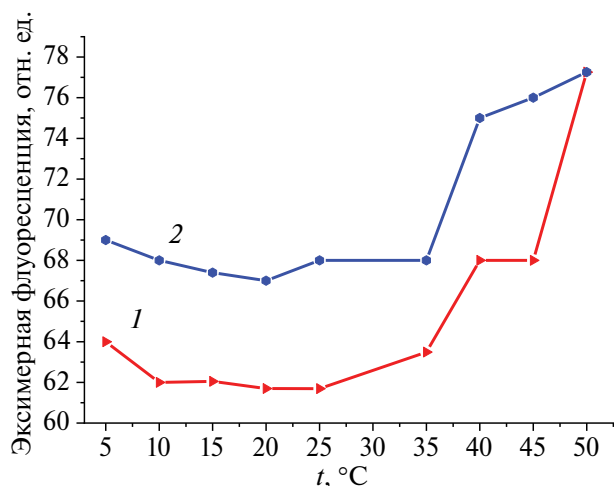


Рис. 6. Зависимость флуоресценции эксимеров на длине волны 422 нм от температуры, где 1 – процесс нагревания, 2 – процесс охлаждения.

полосы с максимумом при 422 нм для образцов с нейтральным значением pH (рис. 4). Из литературы известно, что появление полосы с максимумом при 422 нм характерно для ассоциатов пирена (высокоэнергетических эксимеров) сэндвичевой конфигурации [29, 30]. Отсутствие этой полосы испускания в случае образцов 1 и 3 можно связать с более плотной структурой гидрогелей, полученных при pH 6.8, что влияло на доступный пирену свободный объем пор.

При получении образцов отмечена существенная зависимость соотношения колебательных полос комплекса и свободного пирена

от температуры окружающей среды. Проанализирована зависимость соотношения колебательных полос от температуры при нагревании и охлаждении образцов гидрогелей (рис. 5). Для каждого образца при понижении температуры до 0°C равновесие смещается в сторону образования комплексов. При последующем нагреве с шагом 5°C соотношение вибрационных полос сохраняется вплоть до 10°C. Начиная с 15°C при дальнейшем нагревании наблюдается быстрое разрушение комплексов до практически полного их исчезновения при температуре 40°C. Однако при охлаждении нами отмечено восстановление структуры комплексов, при этом для некоторых образцов наблюдаются соотношения колебательных полос спектров флуоресценции, соответствующие начальным значениям. Это говорит о том, что при разрушении комплексов его компоненты остаются в непосредственной близости, что, в свою очередь, может свидетельствовать о захвате комплексов в объем твердой фазы гидрогеля. Причем в случае образцов **2** и **4** процесс сборки супрамолекулярного комплекса проходит значительно быстрее.

Из температурной зависимости интенсивности присутствующего в некоторых образцах эксимера можно судить о том, что с повышением температуры в образце становится все больше пирена в свободном состоянии (рис. 6). На отметке 50°C для всех образцов зафиксированы минимальные значения I_3 к I_1 при максимальном значении I_{ex} . При повторном охлаждении вся система возвращается в исходное равновесное состояние, поэтому с уверенностью можно говорить о том, что процесс разрушения комплексов вследствие изменения температуры является обратимым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена температурная устойчивость супрамолекулярного комплекса $\text{Py}-2\beta\text{-CD}$ в трехмерной силикатной матрице *тетраakis*(2-гидроксиэтил)ортосиликата. Исследование зависимости соотношения интенсивности колебательных полос от температуры окружающей среды позволило определить оптимальные условия реакции гелеобразования водорастворимого исходного соединения и определить температурный диапазон, в котором могут сохраняться сенсорные свойства полученного материала. Установлено, что в условиях пониженной температуры (до 0°C) наблюдается самое высокое значение I_3/I_1 . При повышении температуры зафиксировано обратимое разрушение комплекса, при этом инкапсуляция в твердую

фазу препятствует свободной диффузии пирена, и при понижении температуры наблюдается протекание обратного процесса. Скорость реакции сборки комплекса зависит от морфологии твердой фазы силикагеля, что было показано с помощью изменения структуры силикатной матрицы путем варьирования pH среды в процессе гелеобразования. Наблюдаемые изменения интенсивности спектра флуоресценции в процессе гелеобразования позволили сделать вывод о сохранности комплексов $\text{Py}-2\beta\text{-CD}$ и проанализировать влияние температуры на спектральные свойства и агрегатный состав полученных материалов. Таким образом, в результате проделанной работы доказана возможность получения флуоресцентных сенсорных материалов на основе силикатных гидрогелей, рецепторными центрами в которых выступают комплексы $\text{Py}-2\beta\text{-CD}$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Odinokov A., Alfimov M.* // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 667. P. 108.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.11.054>
2. *Yan H., He L., Zhao W. et al.* // Anal. Chem. 2014. V. 86. № 22. P. 11440.
<https://doi.org/10.1021/ac503546r>
3. *Xie Y., Wang N., Li Y. et al.* // Anal. Chim. Acta. 2019. V. 1088. P. 137.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.08.059>
4. *Avakyan V.G., Nazarov V.B., Koshkin A.V. et al.* // High. Energy Chem. 2015. V. 49. № 3. P. 177.
<https://doi.org/10.1134/S0018143915030030>
5. *Avakyan V.G., Nazarov V.B., Odinokov A.V. et al.* // J. Lumin. 2016. V. 180. P. 328.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.051>
6. *Ogoshi T., Harada A.* // Sensors. 2008. V. 8. № 8. P. 4961.
<https://doi.org/10.3390/s8084961>
7. *Oborina E.N., Adamovich S.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 12. P. 2424.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221120100>
8. *Bender M.L., Komiyama M.* Cyclodextrin Chem. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin, Heidelberg, 1978.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-66842-5>
9. *Dong D.C., Winnik M.A.* // Photochem. Photobiol. 1982. V. 35. № 1. P. 17.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1982.tb03805.x>
10. *Nakajima A.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971. V. 44. № 12. P. 3272.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.44.3272>

11. Matsui K. // *Langmuir*. 1992. V. 8. № 2. P. 673.
<https://doi.org/10.1021/la00038a061>
12. Matsui K., Tominaga M., Arai Y. et al. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1994. V. 169. № 3. P. 295.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90325-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90325-5)
13. Kaufman V.R., Avnir D. // *Langmuir*. 1986. V. 2. № 6. P. 717.
<https://doi.org/10.1021/la00072a008>
14. Kalyanasundaram K., Thomas J.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. № 7. P. 2039.
<https://doi.org/10.1021/ja00449a004>
15. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н. и др. // *Физика и химия стекла*. 2021. V. 47. № 4. P. 428.
<https://doi.org/10.31857/S0132665121040077>
16. Girsova M.A., Kurilenko L.N., Anfimova I.N. // *Glass Phys. Chem.* 2021. V. 47. № 1. P. 62.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621010053>
17. Tegge G. // *Starch – Stärke*. 1982. V. 34. № 11. P. 395.
<https://doi.org/10.1002/star.19820341113>
18. Rekhsarsky M.V., Inoue Y. // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. № 5. P. 1875.
<https://doi.org/10.1021/cr970015o>
19. Harata K. // *ChemInform*. 2010. V. 29. № 39.
<https://doi.org/10.1002/chin.199839315>
20. Saenger W., Jacob J., Gessler K. et al. // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. № 5. P. 1787.
<https://doi.org/10.1021/cr9700181>
21. Medvedeva A., Dubinets N., Koshkin A. et al. // *J. Mol. Liq.* 2024. V. 393. P. 123651.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123651>
22. Ionova I.V., Medvedeva A.A., Koshkin A.V. et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2022. V. 101. № 2. P. 335.
<https://doi.org/10.1007/s10971-021-05696-7>
23. 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>
24. Munoz de la Pena A., Ndou T.T., Zung J.B. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 5. P. 1572.
<https://doi.org/10.1021/ja00005a019>
25. Nelson Gregory., Patonay Gabor., Warner I.M. // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. № 3. P. 274.
<https://doi.org/10.1021/ac00154a018>
26. Messner M., Kurkov S.V., Palazón M.M. et al. // *Int. J. Pharm.* 2011. V. 419. № 1–2. P. 322.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.07.041>
27. Connors K.A. // *Chem Rev.* 1997. V. 97. № 5. P. 1325.
<https://doi.org/10.1021/cr960371r>
28. Айлер Р.К. // *Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия*. М.: Мир, 1982.
<https://books.google.ru/books?id=Dc0RAQAIAAJ> (accessed October 16, 2023).
29. Yamanaka T., Takahashi Y., Kitamura T. et al. // *J. Lumin.* 1991. V. 48–49. P. 265.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(91\)90119-G](https://doi.org/10.1016/0022-2313(91)90119-G)
30. Barashkov N.N., Sakhno T.V., Nurmukhametov R.N. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 1993. V. 62. № 6. P. 539.
<https://doi.org/10.1070/RC1993v062n06ABEH000032>

STABILITY OF SUPRAMOLECULAR β-CYCLODEXTRIN-PYRENE COMPLEXES IN A SILICATE HYDROGEL MATRIX

A. V. Kondakova^{a,*}, A. A. Medvedeva^a, A. V. Koshkin^a

^aCenter of Photochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119421 Russia

*e-mail: anv.kond@yandex.ru

In order to use the β-cyclodextrin-pyrene complex as a fluorescent receptor center, its stability in the solid phase of a water-soluble silicate gel was investigated. For this purpose, a technique for obtaining a silicate matrix with a high content of supramolecular complexes was developed and the temperature stability of the resulting material was investigated. Optimal conditions for working with complexes in the silica gel matrix have been identified. Comparative studies of the fluorescence spectra of complexes in liquid and solid phases were carried out by the method of fluorescence spectroscopy. As a result of the work done, it was possible to determine the main patterns of behavior of the supramolecular complex in the silicate hydrogel matrix and to conclude about the influence of the matrix structure on its stability.

Keywords: silicate hydrogels, supramolecular complex, beta-cyclodextrin-pyrene complex, functional materials, stability