

На правах рукописи

Нугаева

НУГАЕВА ЗУЛЕЙХА ТАГИРОВНА

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ
И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ
КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНЫ: СОСТОЯНИЕ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПО
ОТНОШЕНИЮ К АЗОТСОДЕРЖАЩИМ КАТИОНАМ**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2003

Работа выполнена в Казанском государственном университете.

Научный руководитель: кандидат химических наук,
доцент Амиров Рустэм Рафаэльевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Штыков Сергей Николаевич
доктор химических наук,
профессор Кузнецов Андрей Михайлович

Ведущая организация: Казанский физико-технический институт
им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН

Защита диссертации состоится « 23 » декабря 2003 г.
в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.03 при
Казанском государственном технологическом университете по адресу:
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68 (Зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского
государственного технологического университета.

Автореферат разослан « 22 » ноября 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Третьякова А.Я.

2003-А
18906

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Молекулярное распознавание является одной из составных частей новой области химии – супрамолекулярной химии. Многие биологически важные процессы, такие как мембранный транспорт ионов и молекул, металлоферментный катализ и другие происходят в водном окружении. Поэтому поиск новых рецепторов, способных к селективному связыванию различных субстратов в водных средах имеет особую актуальность. Одним из путей решения данной проблемы является модификация известных рецепторов, в частности, каликсаренов и каликсрезорцинаренов. Их π -основная полость способна к эффективному взаимодействию с различными органическими катионами с образованием комплексов включения.

Для изменения кислотно-основных и комплексообразующих свойств многих веществ используются солюбилизация их мицеллами поверхностно-активных веществ или ассоциация с ионами металлов. Однако подобные способы в отношении каликсрезорцинаренов до настоящего времени не получили заметного распространения.

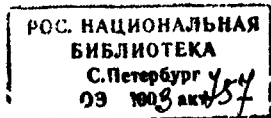
Целью настоящей работы является выяснение возможностей модификации каликс[4]резорцинаренов различного строения путем солюбилизации неионными мицеллами или связыванием с многозарядными ионами металлов в водных растворах.

Научная новизна работы. Впервые показана применимость метода ядерной магнитной релаксации с парамагнитными зондами (ионами Mn^{2+} и Gd^{3+}) для исследования процессов агрегации и связывания в многокомпонентных водных растворах, содержащих ионы металлов и смеси амфифильных веществ. Выявлена роль различных факторов (электростатических и гидрофобных взаимодействий, заряда и концентрации иона металла-зонда, общего и относительного содержания анионов и катионов ПАВ, присутствия неионных мицелл) в образовании агрегатов разных типов (смешанных мицелл, везикул, катионных ПАВ).

Впервые предложено использовать метод парамагнитного ЯМР-зондирования для изучения взаимодействия сульфатметилированных каликс[4]резорцинаренов с катионами металлов. Обнаружено существенное различие в ассоциации с ионами металлов каликсрезорцинаренна с изменением длины алкильных заместителей R на нижней ободке, заключающееся в ступенчатом связывании для $R = CH_3$ и кооперативной агрегации при $R = C_5H_{11}$, что подтверждено данными кондуктометрии.

Зафиксировано образование агрегированных тройных комплексов ион зонда - тетрапентильный сульфокаликсрезорцинарен - субстрат для ряда азотсодержащих катионов. Выявлена эффективность взаимодействия агрегированных каликс[4]резорцинаренов, связанных с ионами зонда, с различными азотсодержащими органическими катионами. Эффект образования высокопрочных тройных ассоциатов обнаружен для холина и карнитина, содержащих в своем составе триметиламмонийную группу.

Изучена солюбилизация каликс[4]резорцинаренов водными мицеллярными растворами неионных ПАВ. Проведен анализ роли длины алкильных заместите-



лей каликс[4]резорцинарена и природы НПAB в кислотно-основных и комплексообразующих свойствах выбранных рецепторов.

Практическая ценность. Результаты работы важны для развития координационной, супрамолекулярной, аналитической и физической химии, поскольку иллюстрируют возможности применения метода ядерной магнитной релаксации при исследовании процессов ассоциации и комплексообразования в многокомпонентных водных растворах, содержащих ионы металлов, поверхностно-активные вещества и разнообразные лиганды.

Проведенные исследования впервые создали основу для разработки на базе парамагнитного ЯМР-зондирования методики молекулярного распознавания биологически важных субстратов макроциклическими молекулами, модифицированными катионами металлов, в водных растворах.

Полученные сведения о связывании катионов металлов с разнообразными агрегатами на основе ПАВ позволяют прогнозировать распределение реагентов, в зависимости от их содержания в растворе, между свободными и ассоциированными формами. Подобная информация необходима, в частности, для совершенствования методов анализа, разделения и концентрирования ионов металлов и поверхностно-активных веществ в различных аналитических методиках.

На защиту выносятся:

- 1) Результаты магнитно-релаксационного исследования состояния ионов Mn^{2+} и Gd^{3+} в смешанных растворах амфифильных анионов и некоторых катионогенных ПАВ. Анализ роли строения ПАВ, природы головной группы, типа амфифильного противоиона, заряда иона зонда в характере концентрационных зависимостей скорости спин-решеточной релаксации протонов, отнесенных к различным типам образующихся агрегатов.
- 2) Данные о сольубилизации тетраалкилированных производных мицеллярно-связанных каликс[4]резорцинаренов водными мицеллярными растворами неионогенных ПАВ. Характеристика кислотно-основных свойств тетраалкилированных каликс[4]резорцинаренов и способности их анионов к образованию комплексов с различными катионами-гостями по данным рН-метрического титрования в растворах НПAB.
- 3) Результаты изучения методами парамагнитного ЯМР-зондирования и кондуктометрии состояния сульфатометилированных каликс[4]резорцинаренов с разной длиной заместителей на нижнем ободке (CH_3 и C_3H_7) в присутствии ионов зондов.
- 4) Данные о комплексообразовании модифицированных ионами металлов сульфатокаликсрезорцинаренов с рядом азотсодержащих катионов. Анализ роли состава ряда метиламмонийных катионов, и соединений, содержащих триметиламмонийный фрагмент (соли тетраметиламмония, холин, карнитин), на силу их связывания и релаксационные параметры образующихся тройных ассоциатов с участием агрегатов тетрапентильного производного сульфатокаликсрезорцинарена с адсорбированными катионами Gd^{3+} .

5) Сведения о конкурентном вытеснении ионов металлов-зондов из ассоциатов с сульфonatoкаликсрезорцинаренами азотсодержащими катионами типа NR_4^+ (с R выше CH_3) и $RN(CH_3)_3^+$ и $RNPu^+$ (с R от $C_{10}H_{21}$ и выше) как следствии эффективного гидрофобного взаимодействия в комплексах гость-хозяин.

Личный вклад автора заключался в экспериментальном исследовании методами ЯМР-релаксации, ЯМР высокого разрешения, pH-метрического титрования и кондуктометрии процессов агрегации и связывания противоионов в многокомпонентных системах, включающих поверхностно-активные вещества различной природы, а также некоторые каликсарены и каликсрезорцинарены; в математической обработке, обсуждении и обобщении полученных результатов; в написании статей и тезисов докладов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на X конференции "ПАВ и сырье для их пр-ва" (Белгород, 2000); VIII Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Иваново, 2001); XX (Ростов-на-Дону, 2001) и XXI (Киев, 2003) Международной Чугаевской конференции по координационной химии; II Международном симпозиуме «Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных структур» (Казань, 2002); II и III Научных конференциях молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2001 и 2003); III и IV Всероссийских конференциях молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2001 и 2003); X Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2003).

Публикации по работе. По теме диссертации опубликовано 15 научных работ: 3 статьи, 12 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), трех глав экспериментальной части, выводов и библиографического списка. Работа изложена на 178 страницах, содержит 64 рисунка, 6 схем и 5 таблиц. Список литературы насчитывает 139 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 рассмотрены основные закономерности комплексообразования каликсаренов и каликсрезорцинаренов с неорганическими и органическими субстратами, влияние ионов металлов на свойства каликсаренов, в том, числе, на агрегацию их в водных растворах. Описаны особенности парамагнитного зондирования систем, содержащих амфифильные соединения.

Для достижения обозначенной цели были поставлены следующие задачи (глава 2):

- изучить состояние водорастворимых производных каликс[4]резорцинарена в водных растворах;
- исследовать возможность соллобилизации алкилированных производных каликсрезорцинарена мицеллами неионогенных ПАВ;
- изучить комплексообразующую способность связанных с катионами металла сульфонатметилированных производных каликс[4]резорцинарена по отношению к ряду органических субстратов (ионам алкиламмония, алкилпиридиния, аминокислотам) в водных средах;

- исследовать взаимодействия в системах, содержащих одновременно анионогенные и катионогенные ПАВ и катионы металлов.

В качестве основного инструмента исследования выбран метод ядерной магнитной релаксации (ЯМР-релаксации) с использованием парамагнитных зондов. Измерения времен спин-решеточной релаксации T_1 методом спинового эхо проводились на импульсном когерентном ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 15.006 МГц.

Для проверки полученных данных были привлечены также методы рН-метрического титрования, кондуктометрии и ЯМР высокого разрешения.

Обработку экспериментальных данных с использованием математического моделирования проводили на ЭВМ по программе "CPRESSP".

Возможности метода парамагнитного зондирования в многокомпонентных системах, включающих процессы агрегации и связывания (глава 3), были изучены на примере образования смешанных агрегатов амфифильных анионов (моноалкилсульфатов, диалкилпроизводных тиокислот фосфора) с гидрофобными противоионами - катионами моно- и тетраалкилпроизводных аммония и пиридиния (Рис.1).

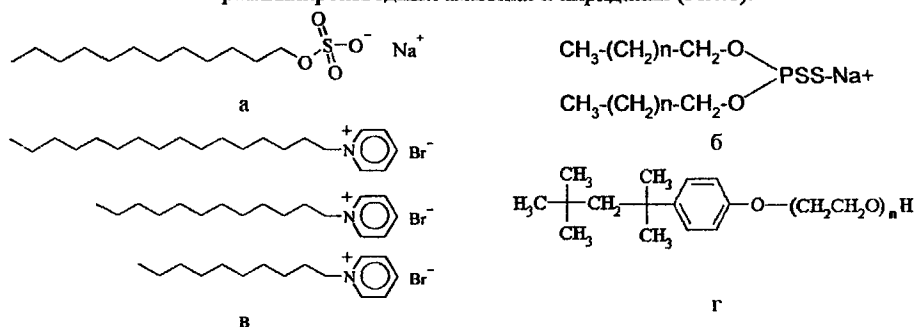


Рис. 1. а) додецилсульфат натрия (SDS); б) диалкилдитиофосфаты натрия (D6DTP, n = 4; D7DTP, n = 5; D8DTP, n = 6); в) бромиды алкилпиридиния (RPу, R = C_nH_{2n+1}, n = 10, 12, 16); г) неионогенные ПАВ (TX): Triton X-100 (\bar{n} = 9.5), Triton X-405 (\bar{n} = 40)

Одноцепочечные ПАВ. На основании ранее проведенных экспериментов по парамагнитному ЯМР-зондированию смесей анионогенных и неионогенных ПАВ (Коллоидн. ж. 1994. 56. С. 160, Коллоидн. ж. 1999. 61. С. 467) этот метод был использован нами для изучения смесей противоположно заряженных анионогенных и катионогенных ПАВ.

Известно, что смешение катионогенного (КПАВ) и анионогенного ПАВ (АПАВ) в эквимольных количествах приводит к образованию малорастворимой соли катионного ПАВ. В избытке одного из компонентов эта соль растворяется в воде с образованием везикул или смешанных мицелл. Связывание парамагнитных зондов с отрицательно заряженной поверхностью смешанных агрегатов должно приводить к изменению скорости их вращения, и, как следствие, к росту скорости спин-решеточной релаксации. Изомольные кривые для разного общего содержания смеси SDS и КПАВ (хлоридов децил- (DePyC) или цетилпиридиния (CPyC)), приведенные

на рис. 2 и 3, показывают, что в избытке анионов DS^- образуются смешанные отрицательно заряженные агрегаты, связывающие ионы зонда.

Подробное изучение данных систем и сравнение с литературными данными позволило отнести обнаруженные изменения скорости релаксации к связыванию ионов зонда со смешанными мицеллами и везикулами, соответственно.

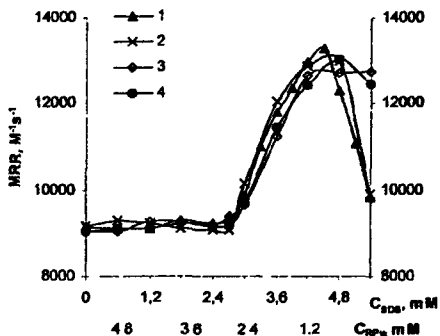


Рис. 2. $C_{Mn} = 0.5$ mM, 1,3 – DePyC; 2, 4 – CPyC; 3,4 – $C_{Triton\ X-405} = 3.6$ mM.

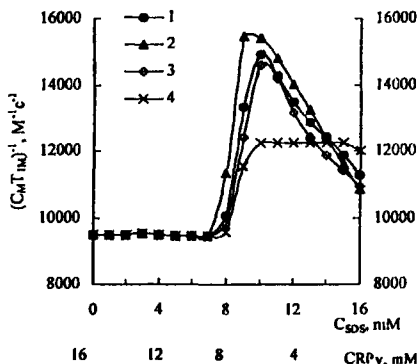


Рис. 3. $C_{Mn} = 0.2$ (3), 0.5 mM (1,2,4). 1, 3, 4 – DePyC, 2 – CPyC; 4 – $C_{Triton\ X-405} = 3.6$ mM

Рис. 2 и 3. Изомолярные кривые изменения молярной скорости релаксации MRR от содержания SDS и катионогенного ПАВ в отсутствие и в присутствии неионогенного ПАВ Triton X-405.

Двухцепочечные ПАВ. Рост скорости релаксации при увеличении в растворе концентрации дигептил- и диоктилдитиофосфат-ионов демонстрирует связывание ионов зонда с заряженной поверхностью образующихся агрегатов двухцепочечных анионов (рис. 4). В случае дигексилдитиофосфат-ионов (кривая 1) подобного эффекта

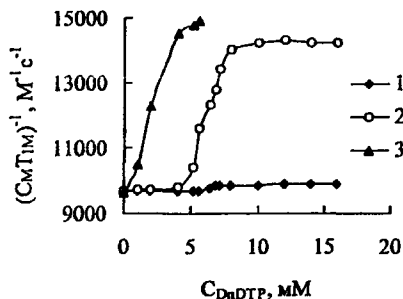


Рис.4. Зависимость скорости релаксации от концентрации ионов дитиофосфатов в системе Mn(II)-DnDTP. $C_{Mn} = 0.5$ mM, DnDTP = D6DTP (1), D7DTP (2), D8DTP (3).

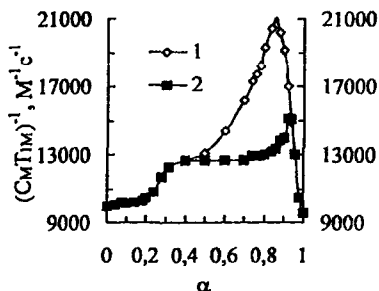


Рис. 5. Изомолярные кривые в системе Mn(II)-D7DTP -TX. $C_{Mn} = 0.5$ (1), 0.2 (2) mM, $C_{D7DTP} + C_{TX} = 5$ mM, α - мольная доля дитиофосфата.

в изученном диапазоне концентраций не обнаружено. В отличие от моноалкилсульфатных систем, в случае смесей дигептилдитиофосфат-ионов и других ПАВ была обнаружена зависимость наблюдаемой скорости релаксации от концентрации ионов металла (рис. 5). В итоге была выбрана модель, включающая равновесия связывания ионов Mn^{2+} со смешанными мицеллами дигептилдитиофосфат-ионов и Triton X-100, а также образования полядерного комплекса с соотношением $Mn:D7DTP:TX = 3:3:2$. Выявленные равновесия были подтверждены методом конкурентных реакций с участием нитрилтриуксусной кислоты.

Сопоставление полученных данных для дигексил-, дигептил- и диоктилдитиофосфат-ионов показало, что увеличение длины алкильных радикалов на 1 метиленовую группу приводит к существенному изменению возможностей образования агрегатов, включая состав ближайшего окружения ионов зонда.

Проверка влияния гидрофобных катионов RPu^+ на связывание Mn^{2+} с агрегатами на основе диалкилдитиофосфат-ионов выявила немонотонное изменение скорости релаксации (рис. 6), обусловленное образованием нового типа тройных агрегатов с иным окружением ионов зонда.

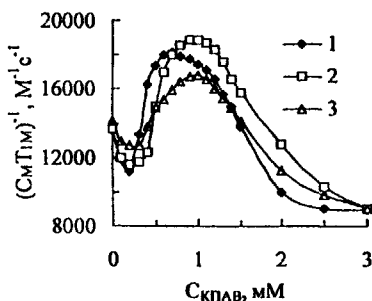


Рис. 6. Зависимость скорости релаксации в системе $Mn(II)-D7DTP - TX - КПАВ$ от концентрации КПАВ: $DePyC$ (1); $DPyB$ (2); $CPyC$ (3). $C_{Mn} = 0.5$ мМ, $C_{D7DTP} = 3$ мМ, $C_{TX} = 3$ мМ.

Таким образом, исследование смесей одно- и двухцепочечных ПАВ показало, что связывание парамагнитных акваионов-зондов ($Gd(H_2O)_9^{3+}$, $Mn(H_2O)_6^{2+}$ и др.) с простыми и смешанными агрегатами анионогенных ПАВ приводит к заметному росту наблюдаемой скорости релаксации. Последнее, в свою очередь, дает возможность использовать метод ядерной магнитной релаксации для детектирования образования амфифильными молекулами агрегатов в воде.

Для повышения растворимости и модификации свойств каликсрезорцинаренов практически не используются мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ и связывание с ионами металлов. Между тем, солюбилизация макроциклов агрегатами ПАВ должна изменять их кислотно-основные и комплексообразующие свойства. В главе 4 представлены результаты изучения состояния и свойств солюбилизированных тетраалкилкаликс[4]резорцинаренов в зависимости от строения макроцикла и ПАВ.

Тетраалкилированные каликс[4]резорцинарены. Структура выбранных каликс[4]резорцинаренов с варьируемым размером гидрофобного радикала приведена на рис. 7. Для солюбилизации нерастворимых в воде тетраалкилированных каликс[4]резорцинаренов были взяты неионогенные ПАВ Triton X-100 и Triton X-405 с разной длиной оксиэтильной цепи (см. рис.1).

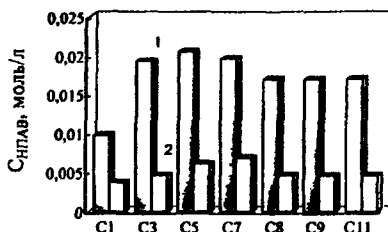
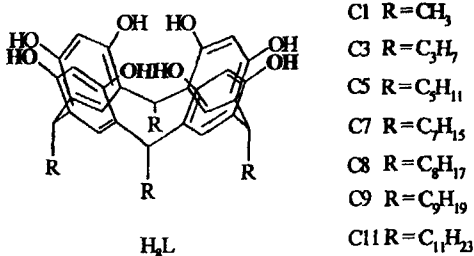


Рис.7. Тетраалкилированные каликс[4]резорцинарены H₈L.

Рис. 8. Зависимость содержания НПAB, необходимого для создания концентрации 2 мМ H₈L с разной длиной гидрофобного радикала R. 1 - TX100, 2 - TX405.

Как видно из рис.8, увеличение размера полярного слоя мицелл TX405 по сравнению с TX100 благоприятствует диспергированию макроциклов.

В щелочных средах каликс[4]резорцинарены диссоциируют с образованием моно-, ди-, три- и тетраанионов по схеме 1:



Полученные константы диссоциации резорциновых протонов для мицеллярных сред практически совпали с аналогичными величинами для водно-органических растворов и для водорастворимого резорцинарена (табл. 1). Анализ аналогичных данных для солюбилизированных каликсрезорцинаренов с увеличивающейся длиной алкиль-

Таблица 1.

Величины ступенчатых констант диссоциации каликс[4]резорцинаренов H₈X и C1 в водных, водно-изопропанольных и мицеллярных средах.

H ₈ X ⁴⁺ в H ₂ O	C1 + ПАВ в H ₂ O				C1 в 79 % -ном i-PrOH
	16.5 ммоль/л TX100	8.7 ммоль/л TX405	17.5 ммоль/л TX405	6.0 ммоль/л Brij35	
pK ₁	9.0	9.7	8.8	8.6	9.2
pK ₂	9.3	10.6	10.7	10.3	10.2
pK ₃	10.8	pK _{3,4} ** = 44.1	9.9	10.5	pK _{2,3} ** = 21.2
pK ₄	10.6		10.6	10.9	11.2

* Накопление аниона составляет менее 10%.

** pK_{2,3} = pK₂ + pK₃, pK_{3,4} = pK₃ + pK₄.

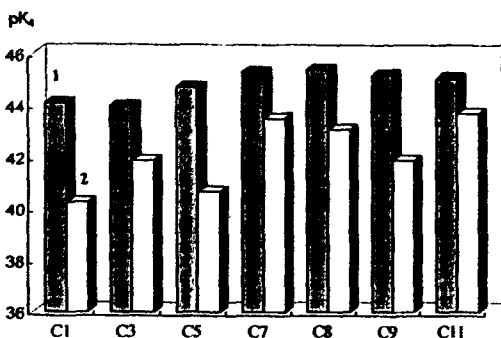


Рис.9. Зависимость общих констант диссоциации $pK_{1,4}$ соединений C1-C11 от длины их гидрофобных радикалов R в растворах НП АВ. $C_{НПАВ} = 17$ мМ.

1 - TX-100

2 - TX-405

ных цепей C3-C11 показал, что их кислотность независимо от объема радикалов выше в растворе TX405 (рис.9).

При исследовании рН-метрическим методом комплексообразующей способности каликстрезорциариенов, солюбилизированных неионогенными ПАВ, в качестве гостя использовали ион тетраметиламмония. Расчет проводили для схем с образованием комплексов состава 1:1 (ур.2).



$$\lg \beta = pK_n - pK_n^* \quad (4)$$

Количественную оценку (β) образования комплекса гость-хозяин по уравнению (3) с учетом полученных констант диссоциации каликстрезорциариенов проводили по соотношению (4), где K_n и K_n^* - значения кажущихся констант депротонирования резорциарена (1) и равновесия (2).

Как видно из табл. 2, константы равновесия образования комплексов гость-хозяин зависят от природы и концентрации НП АВ. Наиболее эффективное комплексообразование каликс[4]резорциарена с ионами ТМА, ТЕА, N-MePy и $[Co(En)_2(C_2O_4)]^+$ реализуется в мицеллярных растворах TX100.

Наиболее интересной особенностью комплексообразования в мицеллярных растворах является возникновение селективности комплексообразования, в частности, связывание ТМА становится существенно эффективнее взаимодействия анионов резорциарена с более объемными катионами ТЕА, N-MePy и $[Co(En)_2(C_2O_4)]^+$. На это указывает возрастание величин $\lg(\beta_{ТМА}/\beta_i)$, где β_i - константа комплексообразования анионов C1 с ионами-гостями.

Анализ кажущихся констант равновесия (2), полученных для комплексов алкилированных резорциариенов, показывает, что их кислотность в растворах ПАВ возрастает в присутствии ТМА. На основании полученных данных сделан вывод о том, что более протяженный полярный слой агрегатов TX405 позволяет удерживать более гидрофобные анионы $[H_4L]^{4-}$ без понижения их ионофорных свойств.

Табл. 2. Величины $\lg\beta_{11n}$ в мицеллярных, водных и водно-изопропанольных средах.

Среда	Гость	$\lg\beta_{111}\pm\delta$	$\lg\beta_{112}\pm\delta$	$\lg\beta_{113}\pm\delta$	$\lg\beta_{114}\pm\delta$
С1 + НП АВ в H ₂ O					
16.5 ммоль/л ТХ100	1**	3.1±0.1	*	5.7±0.3	6.2±0.3
	2**	2.9±0.2	3.6±0.1	4.8±0.2	4.8±0.2
	3**	2.9±0.1	*	5.6±0.1	*
	4**	3.4±0.1	*	4.8±0.7	4.8±0.2
8.7 ммоль/л ТХ405	1**	2.7±0.1	*	4.6±0.2	5.6±0.2
	2**	*	*	*	3.3±0.1
	3**	*	*	3.8±0.4	4.7±0.3
	4**	*	*	*	4.1±0.4
17.5 ммоль/л ТХ405	1**	*	*	3.9±0.2	4.9±0.2
	2**	*	*	*	2.7±0.3
	3**	*	*	3.5±0.2	4.6±0.1
	4**	*	*	*	3.1±0.2
6.0 ммоль/л Вгij35	1**	2.3±0.1	*	4.9±0.1	5.6±0.1
	2**	*	*	3.9±0.1	4.4±0.1
	3**	2.3±0.1	*	4.6±0.1	5.6±0.1
	4**	2.4±0.2	*	3.9±0.2	5.4±0.2
H ₂ X					
H ₂ O	1**	4.55±0.06	5.20±0.05	4.95±0.20	5.47±0.10
	2**	4.22±0.08	4.71±0.15	4.95±0.60	5.00±0.13
	3**	4.40±0.06	5.11±0.09	*	5.03±0.15
	4**	3.60±0.04	4.50±0.02	4.60±0.18	5.10±0.07
С1					
79 %-ный <i>i</i> -PrOH	1**	3.6±0.1	5.2±0.1	5.8±0.1	6.6±0.1
	2**	3.2±0.1	4.3±0.1	4.1±0.2	*
	3**	*	2.7±0.1	4.3±0.1	4.4±0.1
	4**	3.8±0.1	5.4±0.1	*	5.7±0.1

* - накопление данной комплексной частицы составляет менее 15 %.

** 1 - ТМА, 2 - ТЕА, 3 - N-MePy, 4 - [Co(En)₂(C₂O₄)]⁺.

Тетраметиленсульфонатокаликс[4]резорцинарены. Результаты экспериментов по магнитно-релаксационному зондированию растворов ПАВ, показавшие возможность детектирования агрегатов, образованных амфифильными моно- и диалкильными анионами, позволили нам впервые провести подобные исследования в системах, содержащих более сложноорганизованные амфифильные макроциклические соединения (глава 4). В качестве объектов исследования нами были выбраны тетраметиленсульфонатокаликс[4]резорцинарены, молекулы которых содержат в своем составе гидрофильные (сульфонатные группы) и гидрофобные (ароматические кольца и алкильные радикалы) фрагменты (рис. 10). Такие лиганды в некоторой степени напоминают поверхность мицелл алкилсульфат-ионов, и можно ожидать эффективного взаимодействия их с парамагнитными ионами-зондами. В качестве примера рассмотрены данные, полученные с использованием ионов гадолиния (рис. 11).

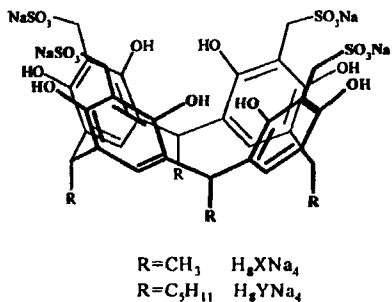


Рис. 10. Структура тетраметилсульфонатокаликс[4]резорцинаренов

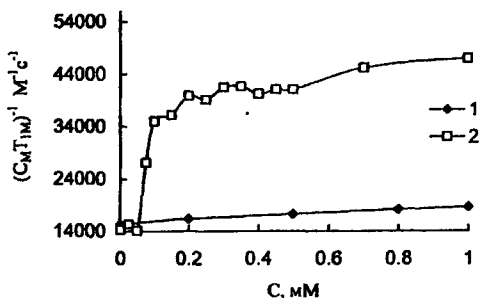


Рис. 11. Зависимость скорости релаксации в системах $\text{Gd}^{3+} - \text{H}_8\text{XNa}_4$ (1) и $\text{Gd}^{3+} - \text{H}_8\text{YNa}_4$ (2) от концентрации каликс[4]резорцинарена. $C_{\text{Gd}^{3+}} = 0.1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 2$.

Как и в случае алкилсульфатов, ассоциация иона зонда с сульфонатными группами не приводит к вытеснению молекул воды из его первой координационной сферы, а лишь изменяет скорость вращения этих ионов и, соответственно, скорость релаксации протонов молекул воды вблизи ионов зонда.

Постепенный рост скорости релаксации в растворе, содержащем тетраметильный каликсрезорцинарен, был описан ассоциацией по схеме (5).



Полученное значение $\lg \beta$ занимает промежуточное положение между значениями константы устойчивости лантанидных комплексов с сульфат-ионами (2.5-3.5) и сульфonatoкаликс[4]арсеном (3.8-4.2).

В случае тетраметильного резорцинарена уже при его низких концентрациях наблюдалось резкое увеличение скорости релаксации. Форма кривой релаксационной зависимости для H_8YNa_4 демонстрирует очевидное сходство с показанными выше зависимостями скорости релаксации от концентрации одно- и двухцепочечных амфифильных анионов (рис. 4). Проведенное кондуктометрическое исследование подтвердило связывание ионов обоих макроциклов с катионами гадолиния.

Характер изменения скорости релаксации для более гидрофобного тетрапентильного производного указывает на то, что его ассоциация с $\text{Gd}(\text{III})$, по-видимому, имеет характер кооперативного связывания с поверхностью агрегатов резорцинарена.

Добавление ионов Na^+ и NH_4^+ к растворам, содержащим Gd^{3+} и резорцинарены, практически не влияет на скорость релаксации, что обусловлено их крайне слабым взаимодействием с сульфонатными группами (рис. 12). Влияние добавок додецилсульфата натрия и НПАВ Triton X-100 к агрегатам гадолиния с тетрапентильным резорцинареном показало образование новых смешанных частиц, связанных с ионами зонда.

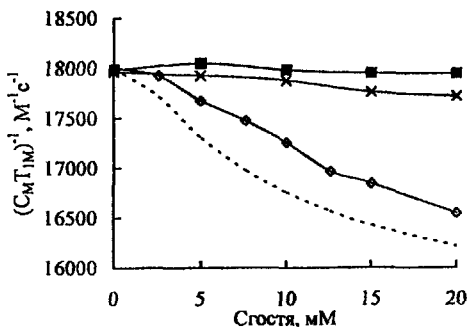


Рис. 12. Зависимость скорости релаксации в системе $H_8XNa_4-Gd^{3+}$ -гость от концентрации гостя (С). $C_{Gd} = 0.1 \text{ mM}$; $C_{H_8XNa_4} = 1 \text{ mM}$; $pH = 2$.

Гости
 Na^+ (■)
 NH_4^+ (×)
 TMA (○)

Для проверки роли строения лиганда с сульфогруппами по ободку полости на связывание с многозарядными ионами металлов также впервые нами было проведено парамагнитное зондирование растворов тетрасульфонатотиакаликсарена (H_4ZNa_4), фенольные кольца которого связаны сульфидными мостиками (Рис.13).

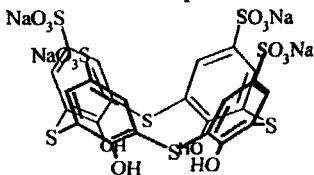


Рис.13. Структура

тетрасульфонатотиакаликс[4]арена

Как видно из рис. 14, в кислой области скорость релаксации в присутствии разных количеств тиакаликсарена (кривые 2,3) постоянна, что отличает данную систему от рассмотренных выше с резорцинаренами (рис. 11).

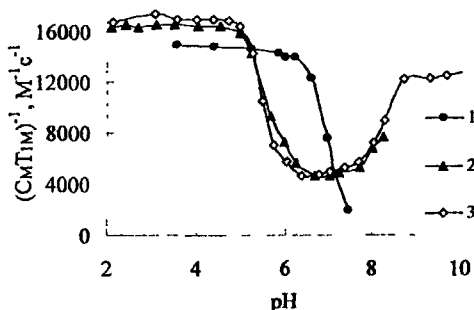
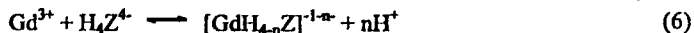


Рис.14. Зависимость скорости релаксации $(C_M T_{1M})^{-1}$ для раствора Gd^{3+} (1) и в системе $Gd^{3+} - H_4ZNa_4$ (2,3) от кислотности среды.

$C_{Gd} = 0.1 \text{ mM}$;

$C_{H_4ZNa_4} = 0.5$ (2), 2.5 (3) mM .

В результате математической обработки полученных данных предложена модель, включающая образование ряда ассоциатов и комплексов ионов гадолиния и тиакаликсарена общего вида



Рассчитанные с учетом констант диссоциации H_4Z^{4-} ($\text{pK}_{1,1} = 3.14$, $\text{pK}_{1,2} = 12.2$ и $\text{pK}_{1,3} = 23.3$) константы устойчивости ассоциата $[\text{GdH}_4\text{Z}]$ и комплексов $[\text{GdH}_3\text{Z}]^{2-}$ и $[\text{GdH}_2\text{Z}]^{3-}$ составили ($\lg\beta$): 3.5, 3.8, 7.6. Учитывая, что в области $\text{pH} > 7$ происходит гидролиз ионов гадолиния (кривая 1, рис. 14), отрыв протона в щелочной среде, вероятно, происходит от молекулы воды, связанной с ионом гадолиния.

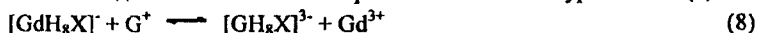
Таким образом, для координации ионов Gd^{3+} с H_4ZNa_4 предпочтительным является наличие более основных фенольных оксигрупп на нижнем ободке.

Связывание многозарядных ионов зондов с анионными группами сульфонатных каликс[4]резорцинаренов, несомненно, должно влиять на конформационные, и, следовательно, комплексообразующие свойства макроциклов. С другой стороны, образование комплексов гость-хозяин между сульфонатными каликс[4]резорцинаренами и органическими катионами способно изменять микроокружение зондов, находящихся на верхнем заряженном ободке макроциклов, влияя, таким образом, на измеряемую скорость релаксации, что позволило использовать метод парамагнитного зондирования для изучения образующихся комплексов.

Полученные данные ЯМР высокого разрешения для систем Lu^{3+} – тетраметильный сульфonatoкаликсрезорцинарен – G^+ ($\text{G} = \text{TMA}$ или N-MePy), свидетельствуют о том, что ионы тетраметиламмония (и метилпиридиния) входят в полость хозяина, который остается связанным с ионом металла с образованием тройных частиц по реакции:



Исследование тройной системы $\text{Gd}(\text{III}) - \text{H}_8\text{XNa}_4 - \text{TMA}$ показало наличие спада скорости релаксации (рис. 12), который был проанализирован с учетом возможности вытеснения ионов гадолиния катионами тетраметиламмония по уравнению (8):



С учетом связывания резорцинаренов с ионами Gd^{3+} (ур. 5) и TMA по схеме



было установлено, что в этом случае изменение скорости релаксации должно было происходить, как показано пунктирной линией на рис.12. Расхождение расчетной и экспериментальной кривых было интерпретировано как подтверждение образования тройных частиц.

Таким образом, методами ЯМР ВР и ЯМР-релаксации установлено, что благодаря большей гидрофобности ионы TMA и N-MePy могут входить в полость сульфonatoкаликсрезорцинарена даже при координации последнего с ионами металлов через сульфогруппы на верхнем ободке.

Учитывая, что тетрапентильный сульфonatoкаликсрезорцинарен образует агрегаты, связанные с ионами гадолиния, взаимодействие с гостем должно заметно сказаться на магнитно-релаксационных характеристиках образованных комплексов.

Из рис. 15 видно, что релаксационные зависимости, полученные для растворов, содержащих тетрапентильный каликсрезорцинарен и Gd^{3+} , в присутствии солей тетраметил- (ТМА), тетраэтил- (ТЕА) и тетрабутиламмония (ТВА) сильно различаются.

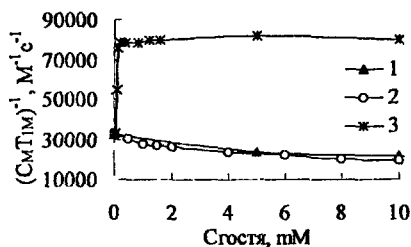
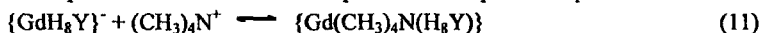


Рис. 15. Зависимость скорости релаксации в системе Gd^{3+} - H_8YNa_4 - гость от концентрации гостя: ТЕА (1), ТВА (2), ТМА (3). $C_{Gd^{3+}} = 0.1$ мМ, $C_{H_8YNa_4} = 0.2$ мМ; pH = 2.

В случае ТЕА и ТВА наблюдается уменьшение скорости релаксации до КРЭ акваионов гадолиния, что можно объяснить вытеснением ионов зонда с поверхности агрегатов в водное окружение по ур. (10):



Резкий подъем скорости релаксации и выход ее на предельное значение уже при концентрации ионов ТМА, эквивалентной исходной концентрации макроцикла, свидетельствует об образовании в этой системе чрезвычайно прочных тройных частиц:



Обнаруженная чрезвычайно высокая селективность к ионам ТМА в ряду катионов R_4N^+ обусловлена их связыванием с агрегированным тетрапентильным резорцинареном, модифицированным ионами Gd^{3+} . Чтобы определить структурные особенности гостей, способных к высокоселективному связыванию, были проверены аммонийные катионы, содержащие разное число метильных заместителей (рис. 16). Сравнивая данные для три- и тетраметиламмонийного катионов, можно предположить, что для высокоселективного взаимодействия H_8YNa_4 с аммонийными катионами в данных условиях необходимо наличие в триметиламмонийном катионе более гидрофобного заместителя, чем атома водорода.

Для проверки этого предположения нами было проведено исследование системы, содержащей агрегаты хозяина, связанные с ионами зонда, с добавлением в качестве гостей более объемных органических катионов, содержащих в своем составе триметиламмонийную группу (холин, карнитин) (Рис. 17). Резкий рост и высокие предельные значения скорости релаксации в присутствии холина и карнитина, как и в случае ионов ТМА, подтверждают, что наличие в катионах гостей, кроме триметиламмонийной группы, объемного заместителя обуславливает чрезвычайно высокую чувствительность к ним пентильного сульфonatoкаликс[4]резорцинарена, модифицированного ионами гадолиния(III).

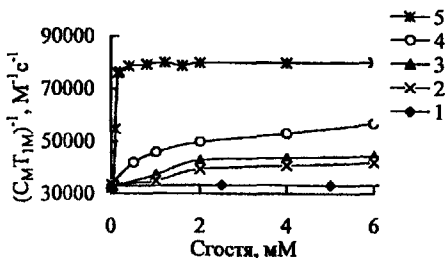


Рис.16. Зависимость $(C_M T_{1M})^{-1}$ в системе $Gd^{3+} - H_8YN a_4 - G$ от концентрации гостя. $C_{Gd^{3+}} = 0.1$ mM, $C_{H_8YN a_4} = 0.2$ mM; pH = 2. 1 - NH_4^+ , 2 - $(CH_3)NH_3^+$, 3 - $(CH_3)_2NH_2^+$, 4 - $(CH_3)_3NH^+$, 5 - $(CH_3)_4N^+$

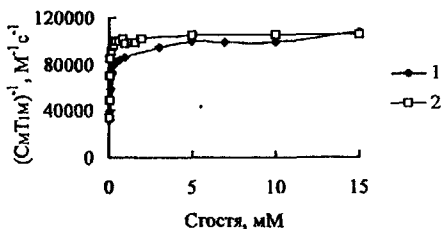


Рис. 17. Зависимость скорости релаксации в системе $Gd^{3+} - H_8YN a_4 -$ гость от концентрации гостя. $C_{Gd^{3+}} = 0.1$ mM, $C_{H_8YN a_4} = 0.2$ mM; pH = 2. 1 - карнитин; 2 - холин

ВЫВОДЫ

1. Впервые показана применимость метода ЯМР релаксации с парамагнитными зондами (Mn^{2+} и Gd^{3+}) для исследования состояния в воде многокомпонентных смесей амфифильных веществ, включая образование агрегатов типа смешанных мицелл, везикул, катионных ПАВ (в том числе в присутствии неионогенных ПАВ) между амфифильными анионами и катионами. Полученные результаты позволяют прогнозировать распределение ионов металлов между водной фазой и простыми и смешанными агрегатами различного типа с участием ПАВ.
2. Ассоциация сульфатометилированных каликс[4]резорцинаренов с катионами металлов в воде, выявленная методом ЯМР-релаксации и подтвержденная кондуктометрически, существенно различается с изменением длины алкильных заместителей R на нижнем ободке и состоит в ступенчатом связывании для $R = CH_3$ (H_8XNa_4) и кооперативной агрегации при $R = C_3H_7$ (H_8YNa_4). Тетрасульфатотиакаликсарен (H_4ZNa_4) при переходе из кислой области в щелочную последовательно образует внешнесферный ассоциат GdH_4Z^+ , комплексы $[GdH_3Z]^{2-}$ и $[GdH_2Z]^{3-}$, и смешанный гидроксокомплекс $[GdH_2Z(OH)]^{4-}$.
3. Установлено, что катионы NR_4^+ (с R выше CH_3) и $RN(CH_3)_3^+$ и RPu^+ (с R от $C_{10}H_{21}$ и выше) являются конкурентами ионам металлов в связывании с изученными сульфатометилированными каликсрезорцинаренами вследствие более эффективного гидрофобного взаимодействия. Для ряда азотсодержащих катионов обнаружено образование тройных комплексов ион зонда – сульфатометилированный каликсрезорцинарен – субстрат, где ион металла связан с сульфогруппами H_8XNa_4 , а гость входит в полость.
4. Агрегированное состояние в случае H_8YNa_4 и Gd^{3+} сохраняется и для тройных комплексов. Сила связывания субстратов и предельные значения скорости ре-

лаксации ассоциатов возрастают в ряду $\text{NH}_3(\text{CH}_3)^+ < \text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+ < \text{NH}(\text{CH}_3)_3^+ < \text{N}(\text{CH}_3)_4^+$. Самые высокопрочные тройные ассоциаты, имеющие и самые высокие значения коэффициента спин-решеточной релаксационной эффективности ($80000\text{--}105000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) обнаружены для субстратов, содержащих замещенную триметиламмонийную группу (тетраметиламмоний, холин, карнитин). Полученные данные могут быть использованы для разработки методики высокоселективного распознавания холина и карнитина.

5. Впервые исследована солубилизация тетраалкилированных каликс[4]резорцинаренов неионными мицеллами. Константы диссоциации изученных резорцинаренов не зависят от строения ПАВ и близки к величинам таких констант для водно-органических сред или для водорастворимых резорцинаренов. Солубилизованные анионы алкилированных резорцинаренов показали небольшую селективность по отношению к катионам тетраметиламмония.
6. Установлено, что растворимость, кислотно-основные свойства и комплексообразующая способность каликс[4]резорцинаренов различного строения могут быть модифицированы путем встраивания их в организованные структуры поверхностно-активных веществ (ПАВ) или ассоциации с многозарядными катионами металлов.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Амиров Р.Р. Образование смешанных агрегатов неионных ПАВ и амфифильных анионов по данным ЯМР-релаксации / Р.Р. Амиров, З.Т. Нугаева, З.З. Ибрагимова, Е.А. Скворцова // X Конф. "ПАВ и сырье для их пр-ва". Тез. докл., Белгород. – 2000. – С. 17.
2. Амиров Р.Р. Комплексообразующие свойства тетрасульфонатметилкаликс[4]резорцинарена по отношению к некоторым субстратам по данным ЯМР высокого разрешения и ЯМР-релаксации / Р.Р. Амиров, А.Р. Мустафина, С.В. Федоренко, З.Т. Нугаева, Э.Х. Казакова // XX Междунар. Чугаевск. конф. по координац. химии.- Тез. докл.: Ростов-на-Дону, 2001. - С. 120-121.
3. Амиров Р.Р. Взаимодействие диизоамилмонотиофосфинат-ионов с неионным ПАВ в водных растворах по данным магнитно-релаксационного зондирования ионами гадолиния(III) / Р.Р. Амиров, З.З. Ибрагимова, У.В. Матюгичева, З.Т. Нугаева, З.А. Сапрыкова // VIII Международная конференция "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" – Тез. докл. - Иваново, 2001. – С.79.
4. Амиров Р.Р. Состояние диизоамилмонотиофосфинат-ионов в водных растворах ПАВ по данным магнитно-релаксационного зондирования ионами гадолиния(III) / Р.Р. Амиров, З.З. Ибрагимова, У.В. Матюгичева, З.Т. Нугаева, З.А. Сапрыкова, Е.А. Скворцова, Н.А. Улахович // В сб.: "Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, применение" Тверь, 2001. С. 86-91.
5. Амиров Р.Р. Магнитно-релаксационное зондирование состояния дигептилдитиофосфат-ионов в воде и водных растворах Triton X-100 / Р.Р. Амиров, З.А. Сапрыкова, Е.А. Скворцова, З.Т. Нугаева, Н.А. Улахович // Коллоидн. ж. – 2001. – Т. 62, № 6. – С. 725-727.

6. Заиров Р.Р. Роль длины оксизтильной цепи в образовании смешанных мицелл анионных и неионных ПАВ в водных растворах по данным ЯМР релаксации / Р.Р. Заиров, З.Т. Нугаева, Р.Р. Амиров // III Всероссийская конференция молодых ученых. – Тезисы докладов. Саратов, 2001. – С. 27.
7. Нугаева З.Т. Детектирование комплексов тетрасульфонатметилкаликс[4]резорцинарена с рядом субстратов методами ЯМР-релаксации и ЯМР высокого разрешения / З.Т. Нугаева, Е.А. Скворцова, С.В. Федоренко, А.Р. Мустафина, Р.Р. Амиров // II Научн. конф. молод. уч., асп. и студ. НОЦ КГУ «Матер. и технолог. XXI века». – Тез. докл. – Казань.- 2001. – С. 69.
8. Nugaeva Z.T. NMR-relaxation probing of complexation ability of water-soluble sulfonated methylated calix[4]resorcinarenes / Z.T. Nugaeva, R.R. Zairov, R.R. Amirov // II Intern. Symp. "Molecular Design & Synth. Supramol. Architect.". Abstr. - Kazan, 2002. P. 124.
9. Мустафина А.Р. Растворимость, кислотно-основные и комплексообразующие свойства каликс[4]резорцинарена в водных растворах неионогенных ПАВ / А.Р. Мустафина, Р.Р. Амиров, Ю.Г. Елистратова, В.В. Скрипачева, З.Т. Нугаева, Э.Х. Казакова // Коллоидн. ж. – 2002 Т. 63, N 6. С. 811-816.
10. Нугаева З.Т. Самоагрегация молекул ПАВ и супрамолекул и некоторые комплексообразующие свойства макроциклов по данным метода ЯМР-релаксации / З.Т. Нугаева, Р.Р. Заиров, Р.Р. Амиров // III Научн. конф. молод. уч., асп. и студ. НОЦ КГУ «Матер. и технолог. XXI века». – Тез. докл. – Казань.- 2003. – С. 68.
11. Нугаева З.Т. Исследование процессов самоагрегации некоторых каликс[4]резорцинаренов методом ядерной магнитной релаксации / З.Т. Нугаева, Р.Р. Амиров, А.Р. Мустафина, Э.Х. Казакова // X Всеросс. конф. "Структура и динамика молекулярных систем, Яльчик-2003". Сб. тезисов. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2003. - С. 216.
12. Амиров Р.Р. Модификация рецепторных свойств каликс[4]-резорцинаренов ионами металлов и ПАВ / Р.Р. Амиров, А.Р. Мустафина, З.Т. Нугаева, Ю.Г. Елистратова, С.В. Федоренко, Р.Р. Заиров, Э.Х. Казакова, А.И. Коновалов // XXI Междунар. Чугаевск. конф. по координац. химии.- Тез. докл.: Киев, 2003. - С. 191-192.
13. Федоренко С.В. Процессы агрегации и ассоциации в супрамолекулярных системах на основе водорастворимых каликс[4]резорцинаренов / С.В. Федоренко, А.Р. Мустафина, Р.Р. Амиров, З.Т. Нугаева, Э.Х. Казакова, В.И. Морозов, А.И. Коновалов // XXI Междунар. Чугаевск. конф. по координац. химии.- Тез. докл.: Киев, 2003. - С. 390.
14. Заиров Р.Р. Магнитно-релаксационное зондирование смесей мицеллообразующих ПАВ различной природы / Р.Р. Заиров, З.Т. Нугаева, Р.Р. Амиров // III Всероссийская конференция молодых ученых – Тезисы докладов. Саратов, 2003. – С. 156.
15. Нугаева З.Т. Новые возможности химии каликс[4]резорцинаренов по данным магнитно-релаксационного зондирования / З.Т. Нугаева, А.Р. Мустафина, С.В. Федоренко, Р.Р. Амиров // III Всероссийская конференция молодых ученых – Тезисы докладов. Саратов, 2003. – С. 182.

Лицензия на полиграфическую деятельность №0128 от 08.06.98г.
выдана Министерством информации и печати Республики Татарстан

Подписано в печать 21.11.2003 г.

Форм. бум. 60x84 1/16. Печ. л. 1,0. Тираж 100. Заказ 229.

Минитипография института проблем информатики АН РТ
420012, Казань, ул.Чехова, 36.

2003-A

18906

* 18906