

## Соотношения типа “структура-свойство” для процессов связывания различных органических паров дендримерами

© Герасимов<sup>1a\*</sup> Александр Владимирович, Зиганшин<sup>1b\*</sup> Марат Ахмедович,  
Коваленко<sup>2c</sup> Валерий Игнатьевич, Горбачук<sup>1d\*</sup> Валерий Виленович,  
Caminade<sup>3e</sup> Anne-Marie и Majoral<sup>3f</sup> Jean-Pierre

<sup>1</sup> Кафедра физической химии. Химический институт им. А.М. Бутлерова. Казанский (Приволжский) федеральный университет. Ул. Кремлевская, 18. г. Казань, 420008. Республика Татарстан. Россия.  
Тел.: (843) 233-73-09. Факс: (843) 233-74-16. E-mail: <sup>a)</sup> Alexander.Gerasimov@ksu.ru ;

<sup>b)</sup> Marat.Ziganshin@ksu.ru ; <sup>d)</sup> Valery.Gorbachuk@ksu.ru;

<sup>2</sup> Отдел физико-химических исследований. Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, КазНЦ РАН. Ул. Ак. Арбузова, 8. г. Казань, 420088. Республика Татарстан. Россия.  
Тел.: (843) 273-22-83. E-mail: <sup>c)</sup> koval@iopc.ru;

<sup>3</sup> Institute of Chemistry. National Center for Scientific Research. 205 route de Narbonne,  
31077 Toulouse cedex 4, France. E-mail: <sup>e)</sup> caminade@lcc-toulouse.fr ; <sup>f)</sup> majoral@lcc-toulouse.fr

\*Ведущий направление; †Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** фосфорорганический дендример, нитрилы, спирты, алканы, кварцевые микровесы, соотношение “структура-свойство”.

### Аннотация

В настоящей работе методом микровзвешивания на кварцевых микровесах изучены сорбционные свойства фосфорорганического дендримера различных поколений. Выявлены линейные соотношения типа “структура-свойство”. Предложена методика выделения основных межмолекулярных взаимодействий, которая позволит облегчить решение проблемы предсказания рецепторных свойства сложных супрамолекулярных систем.

### Введение

Одной из сложнейших задач современной химии является проблема установления взаимосвязи структуры молекулы с ее свойствами. Наиболее простым подходом для решения этой задачи является установление простых соотношений типа “структура-свойство”, которые позволяют предсказывать свойства сложных молекулярных систем, используя небольшой набор экспериментальных параметров.

Ранее подобные соотношения были получены для макроциклических супрамолекулярных рецепторов – каликсаренов. Однако они имеют непредсказуемый характер, если связывание гостя имеет место как внутри молекулярной полости хозяина, так и в межмолекулярном пространстве. Было показано, что рецепторные свойства этих объектов в большей степени зависят от типа стабильной конформации [1], типа заместителей [2, 3], размера макроцикла [4], а также типа мостиков между звеньями макроцикла [5].

Для полимерных систем информация о соотношениях типа “структура-свойство” практически отсутствует, хотя подобные закономерности могут значительно упростить задачу изучения свойств этих веществ, в том числе и рецепторных.

В данной работе с помощью пьезоэлектрических сенсоров на основе кварцевых микровесов были изучены рецепторные свойства фосфорорганических дендримеров различных поколений по отношению к парам летучих органических соединений.

Установленные простые линейные соотношения типа “структура-свойство” позволяют предсказывать сорбционные свойства этих дендримеров. Используемые в работе подходы могут найти свое применение при установлении закономерностей связывания простых органических молекул сложными макромолекулярными объектами.

### Экспериментальная часть

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования в настоящей работе были взяты фосфорсодержащие дендримеры первого ( $D_1$ ), второго ( $D_2$ ), третьего ( $D_3$ ), и четвертого ( $D_4$ ) поколений с ядром  $>P(S)-$ , повторяющимися фрагментами  $n-(O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-)$  и концевыми группами  $n-(O-C_6H_4-SHO)$  [6]. Дополнительная очистка образцов дендримеров не проводилась. Отсутствие летучих примесей контролировалось с помощью метода совмещенного термогравиметрического анализа/дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК).

В качестве сорбатов были использованы линейные нитрилы  $C_1-C_4$ , спирты  $C_1-C_4$  и алканы  $C_5-C_9$ . Органические сорбаты имели содержание основного компонента  $>99\%$ . Перед экспериментом органические анализы были осушены по стандартной методике [7]. Чистота сорбатов контролировалась методом газовой хроматографии.

**Методика определения сенсорных откликов.** Для исследования сорбционных свойств дендримеров в тонких пленках по отношению к парообразным органическим соединениям было использовано сенсорное устройство типа кварцевых микровесов на основе пьезоэлектрических резонаторов. В качестве рабочих сенсоров были использованы кварцевые резонаторы, приобретенные в *International Crystal Manufacturing Co. Inc.*, с золотыми электродами (Lot. #131215-10). Подробно методика эксперимента описана в работах [8, 9]. В случае связывания бутиронитрила, валеронитрила,  $n$ -нонана и  $n$ -бутанола для регенерации рабочих характеристик дендримерного покрытия была использована методика замещения прочно связанного сорбата на метанол, который обладает хорошей обратимостью связывания [9].

**Методика определения предельных коэффициентов активности.** Для определения предельных коэффициентов активности  $\gamma^\infty$  сорбатов в толуоле был использован статический метод парофазного газохроматографического анализа. Ошибка определения составила 10%. Обоснование использования хроматографического анализа для определения коэффициентов активности при бесконечном разбавлении и подробности эксперимента приводятся в работе [10].

### Результаты и их обсуждение

Рецепторные свойства наноразмерных пленок фосфорорганических дендримеров первого  $D_1$ , второго  $D_2$ , третьего  $D_3$  и четвертого  $D_4$  поколений по отношению к парам алифатических спиртов, нитрилов и алканов с относительным давлением  $P/P_0 = 0.8$  при температуре 298 К были изучены с помощью пьезоэлектрических сенсоров на основе кварцевых микровесов.

Данные сенсорных экспериментов, включающие величину сенсорного отклика  $\Delta f$ , соответствующую постоянному максимальному значению изменения частоты сенсоров, предельные коэффициенты активности сорбатов в толуоле  $\gamma^\infty$ , а также значения мольной рефракции изученных соединений  $MR_D$  представлены в табл. 1.

**Табл. 1.** Данные сенсорного эксперимента для дендримеров  $D_1$ - $D_4$ , приведенные к одинаковой массе сенсорного покрытия (1500 Гц), 298 К, предельные коэффициенты активности сорбатов в толуоле ( $\gamma^\infty$ ) и значения их мольной рефракции ( $MR_D$ ). Величины сенсорных откликов дендримеров на пары спиртов взяты из работы [9].

Сорбат	$\gamma^\infty$	$MR_D$ , см <sup>3</sup> /моль	$\Delta f$ , Гц; ( $D_1$ )	$\Delta f$ , Гц; ( $D_2$ )	$\Delta f$ , Гц; ( $D_3$ )	$\Delta f$ , Гц; ( $D_4$ )
MeOH	21.8 <sup>a</sup>	8.2	280	48	261	225
EtOH	17.4 <sup>a</sup>	13.0	205	46	168	142
<i>n</i> -PrOH	15.9 <sup>a</sup>	17.5	75	27	72	53
<i>n</i> -BuOH	11.6	22.1	62	30	42	34
MeCN	4.33 <sup>a</sup>	11.1	262	177	530	810
EtCN	2.92 <sup>a</sup>	16.0	292	256	424	898
<i>n</i> -PrCN	1.87 <sup>b</sup>	20.4	418	402	490	961
<i>n</i> -BuCN	1.73	25.2	364	355	543	1104
<i>n</i> -Пентан	1.25	25.3	39	14	72	20
<i>n</i> -Гексан	1.50 <sup>a</sup>	29.9	35	15	53	16
<i>n</i> -Гептан	1.68 <sup>a</sup>	34.5	30	13	50	13
<i>n</i> -Октан	1.69 <sup>a</sup>	39.2	31	14	60	13
<i>n</i> -Нонан	1.90 <sup>a</sup>	43.8	29	14	48	12

<sup>a</sup> данные из работы [11], <sup>b</sup> данные из работы [10].

Для выявления соотношений типа “структура-свойство” необходимо провести выбор подходящего стандартного состояния для параметра связывания гостя. Стандартным состоя-

нием для сорбатов, величина сенсорных откликов  $\Delta f$  которых определена при фиксированной активности аналита  $P/P_0$  (табл. 1), является чистой жидкостью. Следовательно, значения  $\Delta f$  зависят не только от молекулярных взаимодействий сорбат-сорбент в фазе дендримера, но и от взаимодействий сорбат-сорбат в его чистой жидкости, что осложняет анализ соотношения “структура-свойство” для значений сенсорных откликов  $\Delta f$ .

Выражение для сенсорного отклика  $\Delta f$  приводящего к образованию бесконечно разбавленного раствора в фазе рецептора может быть записано следующим образом (уравнение (1)):

$$\Delta f = \Delta f_{\text{дендримера}} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{M}{\gamma_R^\infty \cdot M_{\text{дендримера}}} \quad (1)$$

где  $M$  и  $M_{\text{дендримера}}$  молекулярные массы сорбата и рецептора, соответственно,  $\gamma_R^\infty$  предельный коэффициент активности сорбата в фазе рецептора,  $\Delta f_{\text{дендримера}}$  – изменение частоты кварцевого резонатора при нанесении слоя рецептора.

Отсутствие какого либо молекулярного распознавания свидетельствует об образовании идеального раствора,  $\gamma_R^\infty = 1$ . В этом случае, если анализировать пары различных аналитов при одинаковой концентрации, выраженной в единицах парциального давления,  $P$ , то наблюдаемая селективность связывания будет определяться только молекулярным весом сорбата, и давлением его насыщенного пара,  $P_0$ , и не будет иметь никакого отношения к свойствам рецептора.

Если сенсорные отклики определены для сорбатов с фиксированным относительным давлением паров, то наблюдаемая селективность рецептора определяется соотношением  $M/\gamma_R^\infty$ , где  $1/\gamma_R^\infty$  истинный коэффициент распределения сорбата между его чистой жидкостью и фазой рецептора.

Изученные дендримеры, насыщенные парами аналита, не являются ни жидкостями, ни, в большинстве случаев, разбавленными растворами. Однако, эффективный коэффициент распределения  $K'$  сорбата между его чистой жидкостью и фазой рецептора может быть рассчитан по следующему уравнению (2):

$$K' = \frac{\Delta f}{\Delta f_{\text{дендримера}}} \cdot \frac{M_{\text{дендримера}}}{M} \quad (2)$$

которое характеризует сродство сорбата к дендримеру при фиксированной активности первого  $P/P_0 = \text{const}$ . Здесь  $\Delta f_{\text{дендримера}}$  – изменение частоты кварцевого резонатора при нанесении дендримерного покрытия,  $M_{\text{дендримера}}$  – молекулярный вес дендримера,  $\Delta f$  – изменение частоты сенсора, вызванное сорбцией аналита,  $M$  – молекулярный вес сорбата.

Стандартное состояние, которым является чистый жидкий сорбат также не является наилучшим выбором, так как соответствующие соотношения “структура-свойство” усложняются разницей молекулярных взаимодействий в чистой жидкости различных аналитов.

Эта проблема может быть решена путем использования, в качестве стандартного состояния, бесконечно разбавленного раствора сорбата в модельном растворителе, молекулы которого имеют близкий групповой состав с сорбционными центрами рецептора [5].

Таким подходящим растворителем может быть толуол. Следовательно, коэффициенты распределения сорбата между бесконечно разбавленным раствором в толуоле и твердой фазой дендримера могут быть рассчитаны по уравнению (3):

$$K = (\Delta f / \Delta f_{\text{дендримера}}) \cdot (M_{\text{дендримера}} / M) \cdot \gamma^\infty \quad (3)$$

где  $\gamma^\infty$  – предельный коэффициент активности сорбата в толуоле (табл. 1).

Значения коэффициентов распределения  $K$  для изученных дендримеров представлены в табл. 2.

**Табл. 2.** Коэффициенты распределения сорбатов между бесконечно разбавленным раствором в толуоле и твердой фазой дендримеров D<sub>1</sub>-D<sub>4</sub>

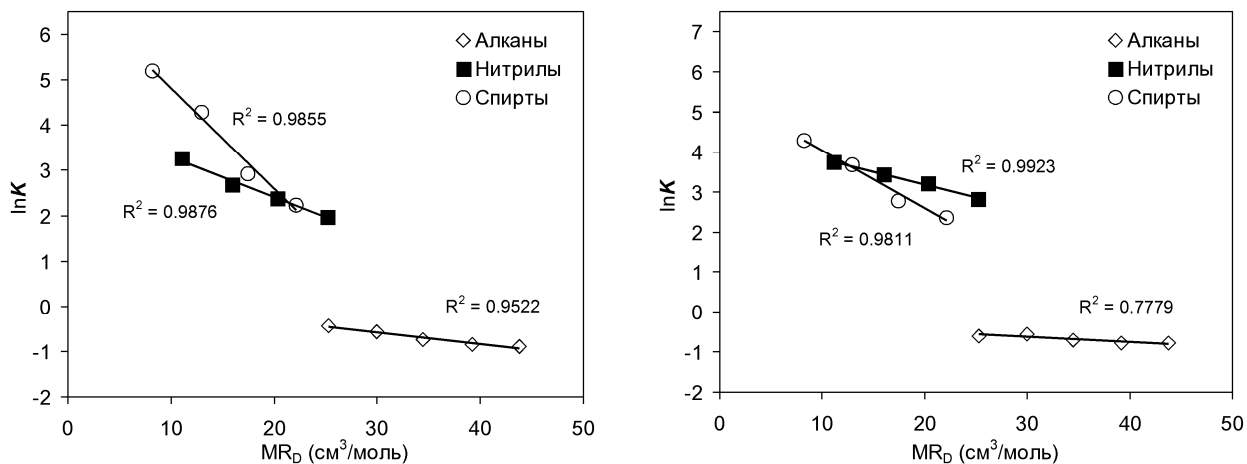
Сорбат	K для D <sub>1</sub>	K для D <sub>2</sub>	K для D <sub>3</sub>	K для D <sub>4</sub>
MeOH	181	74.0	877	1567
EtOH	73.3	39.3	313	551
n-PrOH	18.8	16.0	93.7	144
n-BuOH	9.2	10.7	32.2	53.9
MeCN	26.3	42.4	276	876
EtCN	14.7	30.9	111	488
n-PrCN	10.7	24.8	65.5	313
n-BuCN	7.2	16.8	55.8	236
n-Пентан	0.6	0.5	6.1	3.5
n-Гексан	0.6	0.6	4.6	2.8
n-Гептан	0.5	0.5	4.2	2.3
n-Октан	0.4	0.5	4.4	2.0
n-Нонан	0.4	0.5	3.5	1.8

Общую картину селективности дендримера по отношению к парам изученных соединений можно видеть на зависимости между значениями  $\ln K$  и мольной рефракцией сорбатов, которая является хорошим параметром молекулярного размера [5, 12] (рис. 1, 2).

Видно, что имеет место общая тенденция уменьшения коэффициента распределения  $\ln K$  при увеличении размера аналита.

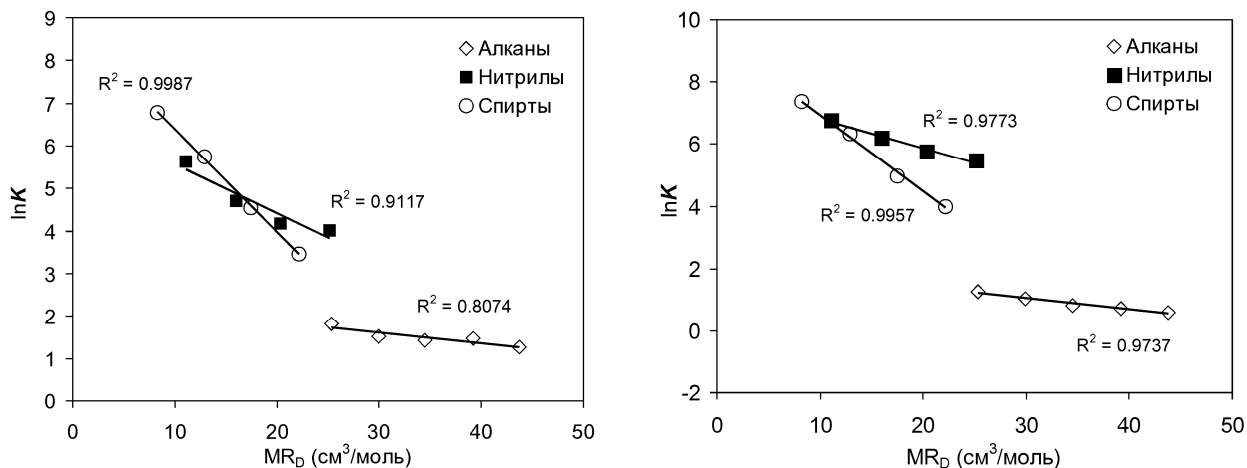
Коэффициент распределения  $K$  имеет большее значение, если при сорбции не происходит насыщения сорбента аналитом и, как следствие, не образуется устойчивое соединение включения «гость-хозяин» или клатрат с определенной стехиометрией, которая может иметь довольно сложную связь со структурой аналита [5].

Эффект исключения сорбата по размеру различен для различных гомологических рядов. Каждая изученная серия аналитов имеет линейную зависимость между  $\ln K$  и мольной рефракцией, но наклон прямых различен (рис. 1, 2).



**Рис. 1.** Корреляция между коэффициентом распределения сорбатов  $\ln K$  для D<sub>1</sub> (слева) и D<sub>2</sub> (справа) и их мольной рефракцией. Значения  $K$  взяты из табл. 2.

Селективность дендримеров D<sub>1</sub>-D<sub>4</sub> по отношению к гомологам уменьшается в следующем порядке: алифатические спирты > нитрилы > алканы.



**Рис. 2.** Корреляция между коэффициентом распределения сорбатов  $\ln K$  для D<sub>3</sub> (слева) и D<sub>4</sub> (справа) и их мольной рефракцией. Значения  $K$  взяты из табл. 2.

Разработанный в настоящей работе подход к анализу рецепторных свойств сложных наносистем может быть использован и при исследовании других супрамолекулярных объектов, что позволит уменьшить массив экспериментальных данных необходимый для корректного описания различных физико-химических свойств, в том числе и сорбционных

## Выводы

С помощью сенсоров на основе кварцевых микровесов были изучены сорбционные свойства и выявлены линейные соотношения типа “структура-свойство” с участием фосфорорганических дендримеров первого ( $D_1$ ), второго ( $D_2$ ), третьего ( $D_3$ ), и четвертого ( $D_4$ ) поколений с ядром  $>P(S)-$ , повторяющимися фрагментами  $n(-O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-)$  и концевыми группами  $n(-O-C_6H_4-CHO)$ , которые обладают различной селективностью по отношению к соединениям различных гомологических рядов. Предложенные методики могут найти свое применение в процессах прогнозирования рецепторных свойств сложных супрамолекулярных систем.

## Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 11-03-01215 и 12-03-31788 мол\_а.

## Литература

- [1] H. Akdas, G. Mislin, E. Graf, M.W. Hoseini, de A. Cian, J. Fisher. Synthesis and solid state structural analysis of conformers of tetrakis((ethoxycarbonyl)methoxy)tetrathiacalix[4]arene. *Tetrahedron Letters*. **1999**. No.40. P.2113-2116.
- [2] M.A. Ziganshin, L.R. Validova, I.S. Antipin, I.I. Stoikov, A.I. Konovalov, V.V. Gorbatchuk. Structure-property relationship for clathrates formed in systems with guest vapor and 1,3-disubstituted tert-butylcalix[4]arene. *Journal of Structural Chemistry*. **2005**. Vol.46. P.S33-S38.
- [3] L.S. Yakimova, M.A. Ziganshin, V.A. Sidorov, V.V. Kovalev, E.A. Shokova, V.A. Tafenko, V.V. Gorbatchuk. Molecular recognition of organic vapors by adamantylcalix[4]arene in QCM sensor using partial binding reversibility. *J. Phys. Chem. B*. **2008**. Vol.112. No.49. P.15569-15575.
- [4] Зиганшин М.А., Якимов А.В., Антипин И.С., Коновалов А.И., Горбачук В.В. Влияние размера макроцикла каликсарена на термодинамические параметры образования соединений включения в системах паробразный «гость»-твердый «хозяин». *Изв. Акад. Наук. Сер. Хим.* **2004**. №7. С.1478-1485.
- [5] V.V. Gorbatchuk, A.G. Tsifarkin, I.S. Antipin, B.N. Solomonov, A.I. Konovalov, P. Lhotak, I. Stibor. Nonlinear structure-affinity relationships for vapor guest inclusion by solid calixarenes. *J. Phys. Chem. B*. **2002**. Vol.106. No.23. P.5845-5851.
- [6] N. Launay, A.-M. Caminade, R. Lahana, J.-P. Majoral. A General synthetic strategy for neutral phosphorus-containing dendrimers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**. Vol.33. No.15-16. P.1589-1592.
- [7] W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai. Purification of laboratory chemicals, 6th ed. *Oxford: Butterworth-Heinemann*. **2009**. 760p.
- [8] L.S. Yakimova, M.A. Ziganshin, V.A. Sidorov, V.V. Kovalev, E.A. Shokova, V.A. Tafenko, V.V. Gorbatchuk. Molecular recognition of organic vapors by adamantylcalix[4]arene in QCM sensor using partial binding reversibility. *J. Phys. Chem. B*. **2008**. Vol.112. No.49. P.15569-15575.
- [9] Герасимов А.В., Зиганшин М.А., Коваленко В.И., Горбачук В.В., Caminade А.-М., Majoral J.-P. Изучение рецепторных свойств фосфорорганического дендримера различных поколений по отношению к алифатическим спиртам и воде. *Бутлеровские сообщения*. **2010**. Т.20. №4. С.1-9.
- [10] V.V. Gorbatchuk, A.G. Tsifarkin, I.S. Antipin, B.N. Solomonov, A.I. Konovalov, J. Seidel, F. Baitalov. Thermodynamic comparison of molecular recognition of vaporous guests by solid calixarene and diol host. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. **2000**. Vol.11. P.2287-2294.
- [11] V.V. Gorbatchuk, A.G. Tsifarkin, I.S. Antipin, B.N. Solomonov, A.I. Konovalov. Estimation of free energy of supramolecular effect at host-guest complex formation between solid tert-butylcalix[4]arene and vapors of organic compounds. *J. Inclusion Phenomena Macrocyclic Chem.* **1999**. Vol.35. P.389-396.
- [12] V.V. Gorbatchuk, A.G. Tsifarkin, I.S. Antipin, B.N. Solomonov, A.I. Konovalov. Influence of the guest molecular size on the thermodynamic parameters of host-guest complexes between solid tert-butylcalix[4]arene and vapours of organic compounds. *Mendeleev Communications*. **1999**. Vol.9. P.11-13.