

УДК 544.773

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ В СОВРЕМЕННОМ ЛАНДШАФТЕ РОССИЙСКОЙ НАУКИ

© 2022 г. М. А. Калинина<sup>1</sup>, \*, С. З. Вацадзе<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский проспект, 47, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: kalinina@phyc.che.ac.ru

Поступила в редакцию 05.07.2022 г.

Принята к публикации 06.07.2022 г.

DOI: 10.31857/S0023291222600341

Супрамолекулярная химия как дисциплина, изучающая самоорганизацию вещества посредством нековалентных межмолекулярных взаимодействий, стала движущей силой фундаментального перехода химической науки с привычной молекулярной шкалы к синтезу на масштабе, превышающем размер единичных молекул. Первоначально развивавшаяся в русле синтетической химии, рассматривающей вещества с точки зрения их способности вступать в химические взаимодействия, на рубеже XX–XXI столетий супрамолекулярная химия неизбежно пришла к использованию коллоидно-химического описания надмолекулярных ассоциатов, основанного на представлении о влиянии поверхности на их формирование, строение и устойчивость. Объединение двух направлений химической науки в особую область, коллоидную химию супрамолекулярных систем, фактически ознаменовало собой переход классической “ковалентной”, то есть, молекулярной синтетической химии к тому уровню организационной сложности материи, на котором осуществляется синтез вещества в живой природе.

Несмотря на то, что поведение традиционных объектов коллоидной химии и супрамолекулярных систем подчиняется общим закономерностям, лежащим в основе большинства поверхностных явлений, супрамолекулярные коллоиды обладают рядом специфических особенностей благодаря тому набору взаимодействий, которые обеспечивают их самосборку. В отличие от традиционных “молекулярных” коллоидов, чья пространственная организация протекает в основном за счет дисперсионных и электростатических взаимодействий, спонтанное упорядочивание компонентов супрамолекулярных структур в подавляющем большинстве случаев обусловлено образованием пространственно-направленных координационных связей, локализованных

водородных связей, ароматическим стекингом, а также их сочетанием. Немалую роль, вероятно, в ближайшем будущем станут играть и другие, менее распространенные и более слабые нековалентные взаимодействия, например, галогенные связи.

Особое значение для супрамолекулярных систем имеют взаимодействия типа “гость–хозяин”, использующие макроциклический или стерический эффекты для образования ассоциатов из компонентов с комплементарной пространственной и/или электронной структурой. Такие взаимодействия, реализованные в синтетических структурных мотивах, имитируют или воспроизводят различные варианты структурной организации, типичной для биологических систем.

Прямым следствием структурной и химической комплементарности как общего свойства синтетических и природных супрамолекулярных систем является их функциональная активность. Структурные переходы в супрамолекулярных системах, как правило, сопровождают процессы связывания различных веществ из внешней среды, подобно тому, как это происходит в живых организмах. Благодаря способности к молекулярному распознаванию, рецепторным свойствам и адаптивному отклику на изменение окружающей среды супрамолекулярные системы можно отнести к классу “активных” коллоидов с управляемым динамическим откликом.

Появление новых типов “супрамолекулярных” ПАВ с рецепторными группами, прежде всего, на основе полидентатных и макроциклических соединений, привело к существенному расширению спектра функциональных возможностей таких классических объектов коллоидной химии, как адсорбционные слои и организованные ультратонкие пленки, наночастицы, везикулы, мицеллы, гели и эмульсии. На сегодняшний день супрамолекулярная сборка таких систем обеспечивает широ-

кий диапазон свойств, включающий способность к распознаванию за счет координации молекулярных фрагментов, ионов, молекул, каталитическую и фотокаталитическую активность, настраиваемую оптическую чувствительность и люминесценцию, электропроводящие и магнитные свойства. Ультратонкие пленки и монослои как супрамолекулярные коллоиды успешно используются в качестве высокоспецифичных селективных химических и биохимических сенсоров с экстремально коротким временем отклика, а также активных компонентов органической оптики и электроники. Везикулы, мицеллярные и полислоенные оболочечные супрамолекулярные системы применяются как наноразмерные средства доставки лекарственных препаратов, а также для диагностики различных заболеваний. Эмульсии, стабилизированные супрамолекулярными ПАВ, могут выступать в качестве реакционных сред для синтеза новых веществ и материалов. Допирование неорганических частиц макроциклическими соединениями и их комплексами является одним из магистральных направлений дизайна новых эффективных катализаторов для препаративного синтеза и химической промышленности.

Широкое использование принципов супрамолекулярной самосборки, прежде всего, за счет координационных связей, привело и к появлению коллоидных структур нового типа, таких, как нанопровода и нанотрубки координационных полимеров, нанокластеры металлоорганических каркасов (МОК), а также ультратонкие пленки МОК, полученные методом координационной эпитаксиальной сборки на поверхности (ПОВМОК). Эти супрамолекулярные коллоиды отличаются сочетанием высокой структурной упорядоченности, экстремально высокой однородной пористости, варьируемой функциональной активности и потенциальной структурной обратимости, необходимой для эффективной утилизации и переработки.

В рамках этого направления за последнее десятилетие сформировалась новая область — коллоидная химия супрамолекулярных гибридных материалов, объединяющих в своей структуре наноразмерные неорганические матрицы и структурированные супрамолекулярные органические компоненты. Отличительная особенность этих систем состоит в неаддитивности их физических и химических свойств, которая является прямым следствием супрамолекулярной интеграции компонентов на наномасштабе межфазной границы. Возможность усиления свойств и инициирования синергетического динамического отклика гибридных структур на внешние воздействия составляет основу для быстрой разработки принципиально новых будущих технологий в микроэлектронике, химической сенсорике и катализе, позволяющих достигать высокой эф-

фективности функциональной нагрузки с минимальными затратами ресурсов и энергии.

Предлагаемый читателю специальный выпуск Коллоидного журнала “Коллоидная химия супрамолекулярных систем” посвящен вкладу российской научной школы в развитие этой междисциплинарной области и включает в себя десять обзоров работ ведущих российских ученых по наиболее актуальным направлениям данной области. Выпуск нацелен на то, чтобы познакомить читателя с последними достижениями российской науки по широкому спектру тематик, связанных с получением, исследованием и применением супрамолекулярных коллоидов.

Пять обзоров написаны представителями казанской научной школы, которая по праву считается одной из лидирующих в этом направлении в нашей стране. Макроциклические дифильные соединения, например, производные каликсаренов, представляют собой классические объекты супрамолекулярной химии, и именно их исследование стало основным для авторов нижеперечисленных работ.

Работа Л.Я. Захаровой и Р.Р. Кашапова с соавторами “Наноразмерные супрамолекулярные системы: от коллоидных пав к амфифильным макроциклам и суперамфифилам” [1] посвящена самоорганизующимся системам на основе дифильных соединений различного типа. В обзоре рассматриваются классические линейные и макроциклические ПАВ в индивидуальном виде и в присутствии модифицирующих добавок. Особое внимание уделено роли структурного фактора — а именно влияния структуры головной группы, противоиона, перехода к димерным ПАВ, наличия каликс [4]аренового ядра изучаемых систем на их агрегационные характеристики, морфологическое поведение, функциональную активность.

В обзоре А.Ю. Зиганшиной с соавторами “Коллоиды на основе каликсрезорцинов для адсорбции, превращения и доставки биологически активных веществ” [2] рассматриваются вопросы создания коллоидных систем на основе производных каликсрезорцинов и их применения для адресной доставки биологически активных соединений, а также в биомиметическом катализе. Авторы формулируют представление о стратегиях формирования ансамблей каликсрезорцинов в органической и водной средах. Приведены примеры комбинации традиционного коллоидного подхода и методов супрамолекулярной химии для формирования полимерных нанокolloидов методом межмолекулярной ковалентной сшивкой ковалентно несвязанных производных каликсрезорцинов.

Обзор Ю.Э. Морозовой, А.М. Шуматбаевой и И.С. Антипина “Коллоидные растворы супрамолекулярных комплексов *пара/мета*-циклофанов с полиэлектролитами: примеры, свойства и при-

менение” [3] рассматривает современное состояние исследований коллоидных растворов комплексов ряда макроциклов, широко используемых в супрамолекулярной химии — калликс[n]аренов, калликс[4]резорцинов, пиллар[n]аренов, калликс [4]пиридиновых — с синтетическими и природными полиэлектролитами. Описаны примеры полученных полимерных комплексов, их типичные характеристики и свойства, а также потенциал применения.

Обзор И.И. Стоикова с соавторами “Супрамолекулярные системы на основе тиакаликсарена и биополимеров” [4] посвящен особенностям образования супрамолекулярных систем на основе тиакаликсарена. Обсуждаются образующиеся в водной среде надмолекулярные структуры, дается детальное описание ассоциатов производных тиакаликсарена с важными биологическими молекулами, такими как аминокислоты, белки и ДНК. Отдельно в обзоре отражены области применения получаемых коллоидных систем в разработке электрохимических сенсоров.

В работе И.С. Антипина и В.А. Бурилова с соавторами “Ковалентные и супрамолекулярные конъюгаты калликсаренов с некоторыми флуоресцентными красителями ксантенового ряда” [5] описывается образование коллоидных систем с участием производных калликс[n]аренов и наиболее распространенных флуоресцентных красителей флуоренового и флуоронового ряда. Рассматриваются возможность использования систем, полученных за счет супрамолекулярных взаимодействий типа “гость — хозяин”, в качестве хемо- и биосенсоров. Третья часть обзора посвящена коллоидным системам с участием ксантеновых красителей. Показана возможность использования красителей в качестве модельных молекул-гостей, способных концентрироваться в гидрофобном слое агрегатов, а также продемонстрирован их потенциал в качестве флуоресцентных зондов для изучения процессов агрегации.

В обзоре “Планарные супрамолекулярные системы: сборка и функциональные возможности” В.В. Арсланова с соавторами [6], представителей ведущей российской научной школы в области исследований организованных ультратонких пленок, обсуждается развитие и имплементация принципов супрамолекулярной химии в методологию сборки и функционализации монослоев на поверхности жидкости и твердых подложках. Рассматриваются вопросы, связанные с управлением супрамолекулярной организацией, агрегацией и комплексобразованием в двумерных ансамблях на основе макроциклических лигандов, модуляцией поведения монослоев органических хромофоров как молекулярных переключателей, обсуждаются механохимические превращения в таких системах.

В обзоре С.В. Федоренко с соавторами “Супрамолекулярные процессы, способствующие формированию композитных силикатных нанокolloидов, допированных комплексами *d*-, *f*-металлов и неорганическими наночастицами” [7] обсуждается использование супрамолекулярных подходов к допированию композитных наноматериалов с помощью водорастворимых комплексов *d*- и *f*-металлов. Рассмотрены движущие силы и закономерности нековалентного допирования различными металлокомплексами и наночастицами, а также перспективы практического применения таких систем.

Обзор Т.В. Букреевой с соавторами “Полиэлектrolитные микрокапсулы: о формировании и возможностях регулировки многослойных структур” [8] посвящен одному из важнейших направлений современной коллоидной химии — использованию метода послойной сборки для биомедицинских приложений. В обзоре обобщены достижения авторского коллектива в области регулировки свойств полиэлектролитных микрокапсул как средств доставки лекарственных препаратов за счет управления межмолекулярными воздействиями и под действием внешних физических факторов.

В обзоре А.И. Звягиной “Управляемая самосборка низкоразмерных супрамолекулярных систем на основе двухпалубных фталоцианинатов лантанидов” [9] обсуждается одно из наиболее актуальных направлений, связанных с созданием низкоразмерных супрамолекулярных ансамблей для органической электроники. Рассматриваются вопросы самосборки одномерных и двумерных проводящих супрамолекулярных коллоидов на основе краунфталоцианинатов, управление их упаковкой, оптическими и электрофизическими свойствами, а также возможные практические приложения таких систем.

Обзор А.Г. Нугмановой и М.А. Калининой “Супрамолекулярная самосборка гибридных коллоидных систем” [10] посвящен новым коллоидно-химическим подходам к получению супрамолекулярных гибридных материалов. Рассматриваются различные аспекты управления самосборкой таких систем в объеме коллоидных растворов, на поверхности жидкости и твердых подложек на примере неравновесной субстрат-индуцированной самоорганизации в монослоях Ленгмюра, эпитаксиальной супрамолекулярной сборке ПОВМОК и синтезе гибридных материалов на планарных неорганических матрицах в эмульсиях Пикеринга. Основное внимание в обзоре уделяется механизмам и природе синергетического поведения гибридных наноматериалов и взаимосвязи между их строением и функциональными свойствами.

От имени ответственных редакторов мы выражаем благодарность всем авторам обзоров этого специального выпуска Коллоидного журнала за

их вклад, рецензентам за их время и ценные рекомендации, а также членам редакционной коллегии за помощь в подготовке этого выпуска.

Синтез, разработка новых методов исследования и поиск потенциальных практических приложений для супрамолекулярных коллоидов — это междисциплинарная область, которая требует привлечения ученых с различной специализацией. Мы полагаем, что этот выпуск предоставит читателям прекрасную возможность заглянуть в сложный, динамичный, разнообразный и захватывающий мир коллоидной химии супрамолекулярных систем и надеемся, что он будет способствовать творческому вдохновению других исследователей, в том числе, молодых российских ученых для дальнейшего развития в этой непрерывно расширяющейся области химической науки.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кашапов Р.Р., Миргородская А.Б., Кузнецов Д.М., Разуваева Ю.С., Захарова Л.Я.* Наноразмерные супрамолекулярные системы: от коллоидных пав к амфифильным макроциклам и суперамфифилам // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 5. С. 503–522.
2. *Зиганшина А.Ю., Мансурова Э.Э., Антипин И.С.* Коллоиды на основе каликсрезорцинов для адсорбции, превращения и доставки биологически активных веществ» // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 5. С. 523–537.
3. *Морозова Ю.Э., Шуматбаева А.М., Антипин И.С.* Коллоидные растворы супрамолекулярных комплексов пара/мета-циклофанов с полиэлектролитами: примеры, свойства и применение” // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 5. С. 538–554.
4. *Мостовая О.А., Вавилова А.А., Стойков И.И.* Супрамолекулярные системы на основе тиакаликсарена и биополимеров // Коллоидный журнал. 2022. Т.84. № 5. С. 555–573.
5. *Артеменко А.А., Бурилов В.А., Соловьева С.Е., Антипин И.С.* Ковалентные и супрамолекулярные конъюгаты каликсаренов с некоторыми флуоресцентными красителями ксантенового ряда // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 5. С. 574–594.
6. *Арсланов В.В., Ермакова Е.В., Куцыбала Д.С., Райтман О.А., Селектор С.Л.* Планарные супрамолекулярные системы: сборка и функциональные возможности // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 5. С. 595–629.
7. *Федоренко С.В., Степанов А.С., Бочкова О.Д., Муштафина А.Р.* Основные процессы, способствующие формированию композитных силикатных нанокolloидов, допированных комплексами *d*-, *f*-металлов и неорганическими наночастицами // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 5. С. 630–641.
8. *Букреева Т.В., Бородина Т.Н., Трушина Д.Б.* Полиэлектролитные микрокапсулы: о формировании и возможностях регулировки многослойных структур // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 5. С. 642–656.
9. *Звягина А.И.* Управляемая самосборка низкоразмерных супрамолекулярных систем на основе двухпалубных фталоцианинатов лантанидов // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 5. С. 657–668.
10. *Нугманова А.Г., Калинина М.А.* Супрамолекулярная самосборка гибридных коллоидных систем // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 5. С. 669–692.