

**ТЕМПЛАТНЫЙ ЭФФЕКТ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОМ
ДЛЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЗАЙНА МАТЕРИАЛОВ:
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ХАОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА**

К.В. Гржегоржевский¹, А.Д. Деникаев¹, С.А. Ионин¹, П.А. Абрамов^{1,2}, П.С. Постников³,
Н.С. Солдатова³

¹ *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;*

² *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Россия,
г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 3;*

³ *Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30.
E-mail: kirillvalentinovich@urfu.ru*

Создание новых функциональных материалов в области фотокатализа, сенсорных приложений и систем доставки лекарств нуждается в контроле их супрамолекулярной структуры. Используя подходы самосборки, на основе темплатного эффекта наноразмерного полиоксометаллата (ПОМ) {Mo₁₃₂} нами разработаны подходы к получению гибридных органо-неорганических ансамблей, состоящих из фотосенсибилизаторов (молекул красителя), гидрофобных агентов и гостевых молекул различной природы.

Благодаря наличию на поверхности ПОМ отрицательно заряженных групп (Mo-O⁻), которые, в частности, могут выступать как нуклеофильные центры в реакциях с кремнийорганическими линкерами (АПТМС), возможна функционализация {Mo₁₃₂} как молекулами катионных красителей (тетраметилпиридинийпорфирин, родамин-Б, метиленовый синий, родамин-101), так и анионными флуорофорами (эозин Y) через амидную связь. В результате, возможно создание систем с фотоиндуцированным переносом заряда, в том числе по “ping-pong” механизму.

Продолжением стратегии ковалентной функционализации ПОМ является предложенный нами подход к прививанию остатков стеариновой кислоты к {Mo₁₃₂}, что позволило получить пленки Ленгмюра-Шефлера и нановезикулы, в которые были инкапсулированы гостевые молекулы анионных красителей и построены инфохимические схемы из трех логических ворот типа AND, OR и IMP.

Альтернативой электростатическому связыванию и ковалентной модификации поверхности ПОМ служит хаотропный эффект. На примере диарилйодониевых солей нами методом ¹H ЯМР показан динамический характер ассоциации данных солей с 20 порами в структуре {Mo₁₃₂} в D₂O. При этом, йодониевые соли, предварительно растворенные в метаноле, продолжают существовать в гостевых порах ПОМ вместе с молекулами MeOH. Последние связаны с йодониевыми солями посредством сигма-дырочных невалентных взаимодействий.

Проявление хаотропного эффекта {Mo₁₃₂} также обнаружено нами и при взаимодействии с макромолекулами, такими как полиакриламид (6 МДа), что было использовано для создания гидрогелевых систем с pH-зависимым пролонгированным высвобождением модельных лекарственных препаратов.

Таким образом, поверхность {Mo₁₃₂} открывает широкие возможности для связывания с различными функциональными агентами, а сам ПОМ играет роль наноразмерного темплата, определяющего как локальный состав молекулярного ансамбля, так и супрамолекулярную структуру материала в целом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-73-10158.