

Супрамолекулярные системы. Структура, самоорганизация, фотоника.

Алфимов М. В., Громов С. П., Чибисов А. К., Авакян В. Г., Ведерников А. И.,
Лившиц В. А., Назаров В. Б., Петров Н. Х., Ушаков Е. Н.

Введение

1. *Движущие силы самоорганизации молекул и образование супрамолекулярных систем*

2. *Супрамолекулярные системы на основе краун-эфиров*

Строение непердельных красителей

Реакция комплексообразования

Реакция рекоординации

Флуоресценция, образование эксимера

Реакция *транс-цис*-фотоизомеризации

Анион-“накрытые комплексы”

Катион-“накрытые комплексы”

Димерные и псевдодимерные комплексы

Сэндвичевые, биссэндвичевые, псевдосэндвичевые и биспсевдосэндвичевые комплексы

Бимолекулярные и тримолекулярные комплексы с переносом заряда

Комплексы мероцианиновых и открытых форм

Краткое заключение

3. *Супрамолекулярные системы на основе циклодекстринов*

Псевдоротацановые комплексы

Изменение спектров флуоресценции в супрамолекулярных системах на основе циклодекстринов

Сенсибилизированная переносом энергии фосфоресценция в супрамолекулярных системах флуорен- β -ЦД-ацетон

Структура спектров флуоресценции трехкомпонентных супрамолекулярных систем на основе циклодекстринов

4. Супрамолекулярные системы на основе кукурбитурилов

Бимолекулярные и тримолекулярные псевдоротаксановые комплексы

5. J-агрегаты цианиновых красителей. Спектрально-кинетические исследования J-агрегации

J-Агрегация в присутствии ионов металлов. Спектральные свойства J-агрегатов и кинетика J-агрегации

Влияние температуры и органических растворителей на скорость J-агрегации

J-Агрегация в присутствии белков. Свойства J-агрегатов

Кинетика J-агрегации

Влияние pH и температуры на скорость J-агрегации

Оптическая активность J-агрегатов

Заключение

6. Самоорганизация молекул в бинарных системах

7. Самоорганизация молекул на границе раздела фаз воздух-вода

8. Самоорганизация молекул на поверхности наночастиц

9. Супрамолекулярные кристаллы

Заключение

В обзоре представлены результаты исследований, выполненные сотрудниками Центра Фотохимии РАН в период 1990-2011 гг. по самоорганизации молекул в растворах и на поверхности раздела фаз в супрамолекулярные системы различного состава и строения («гость – хозяин», агрегатов красителей, донорно – акцепторных комплексов), структуре и фотонике (оптическим и фотохимическим свойствам) супрамолекулярных систем. Образование таких систем является одним из этапов на пути формирования материалов из молекул. При этом они могут играть различную роль – кристаллического зародыша, инициирующего кристаллизацию исходного вещества, либо из супрамолекулярных систем как структурных субъединиц образуется кристалл – супрамолекулярный кристалл или аморфное вещество.

Систематическое исследование супрамолекулярных фотоактивных систем (в дальнейшем СМФС) были начаты в начале 90-х годов прошлого века..

Понятие супрамолекулярная система как ансамбль молекул было впервые введено в 30-х годах в работе [1] (*Übermolekule* – сверхмолекула для описания ассоциатов молекул). Мы в своих исследованиях для обозначения ансамбля молекул используем понятие *супрамолекулярная система*, которое объединяет введенные Ж.- М. Леном понятия *супермолекулы (олигомолекулярные образования) и супрамолекулярные ансамбли (полимолекулярные ассоциаты)* [2]. Таким образом, понятие *супрамолекулярная система*, принятое в обзоре, включает в себя все типы ансамблей молекул, образованных за счет межмолекулярных взаимодействий, в том числе комплексы «гость – хозяин», агрегаты красителей, мицеллы, везикулы и т. д. Минимальной по составу супрамолекулярной системой является комплекс из двух молекул.

Цель этих исследований – сформулировать подходы к созданию супрамолекулярных центров с заданными спектрально-люминесцентными и

фотохимическими свойствами. Овладев методами создания таких центров, можно на их основе создавать оптические и флуоресцентные материалы для контроля летучих и жидких веществ, материалы для органических светодиодов, фотовольтаических батарей и т.д.

Решение возникающих научных проблем основывается на двух фундаментальных явлениях – самоорганизации молекул, в результате которой образуются супрамолекулярные системы, и фотоники этих систем. Основные фундаментальные проблемы, обсуждаемые в обзоре – установление элементов структуры молекул, которые определяют архитектуру супрамолекулярной системы, и установление связи между архитектурой супрамолекулярной системы и ее оптическими и фотохимическими свойствами. Кинетика процессов самоорганизации молекул в супрамолекулярные системы, за исключением нескольких примеров, осталась вне обсуждения.

Простейшей супрамолекулярной системой является связанный нековалентными взаимодействиями комплекс двух молекул, в том числе комплексы «гость – хозяин». Большая часть обзора посвящена фотоактивным комплексам «гость – хозяин» с участием макроциклов (краун эфиров и кукурбитурилов), а также циклодекстринов. В обзоре обсуждаются также процессы образования различных молекулярных агрегатов, образования комплексов молекул на поверхности наночастиц и т. д. Основное внимание в обзоре уделяется структуре и спектральным и фотохимическим свойствам супрамолекулярных систем, образованных исходными молекулами. Но имеется ряд примеров супрамолекулярных систем, в образовании которых участвуют исходные молекулы продуктов фотолиза.

1. Движущие силы самоорганизации молекул и образование супрамолекулярных систем

Для образования устойчивой супрамолекулярной системы (комплексов, агрегатов, кластеров) из молекул необходимо выполнения двух условий. Необходимо, чтобы между молекулами существовало взаимодействие, и у молекул, участвующих в образовании супрамолекулярной системы, была возможность перемещаться в пространстве (трансляционная или/и вращательная диффузия). Первое условие определяет структуру, «жесткость» и стабильность супрамолекулярной системы, а второе – возможность создать супрамолекулярную систему и динамику процессов образования такой системы. В отсутствие диффузии супрамолекулярные системы не образуются. Образование супрамолекулярных систем возможно в газовой фазе, жидкости и на границе раздела фаз твердое тело – газ (жидкость), при наличии поверхностной диффузии. В твердом теле самоорганизация молекул с образованием супрамолекулярных систем возможна только в особых случаях: при наличии в твердом теле свободного объема или при пластической деформации твердого тела, когда молекулы твердого тела могут перемещаться и образовывать супрамолекулярные системы и даже наночастицы.

Силы межмолекулярного взаимодействия «связывают» молекулы в супрамолекулярную систему и задают строение системы как целой структурной единицы. Супрамолекулярная система при этом ведет себя как единая структурная

субъединица в отношении трансляционных или иных перемещений, но не является статической структурой. Как правило, супрамолекулярные системы являются «нежесткими» структурами, могут иметь много конформационных состояний с низкими барьерами переходов между ними. Изменение стереостроения супрамолекулярной системы может приводить к изменению ее спектроскопических и фотохимических характеристик. Супрамолекулярные системы – динамические системы – и при фотовозбуждении могут испытывать различные фотофизические и фотохимические превращения. В обзоре приведен ряд примеров такого поведения. Динамическое поведение (конформационные превращения) супрамолекулярной системы зависит от температуры и фазового состояния вещества. Строение и свойства супрамолекулярных систем определяются химическим составом молекул и природой межмолекулярного взаимодействия между молекулами СМС.

В обзоре исследуются супрамолекулярные системы, образовавшиеся в результате различного типа межмолекулярных взаимодействий. Силы притяжения действующие между любой парой электрически нейтральных атомов или молекул получили название *силы Ван-дер-Ваальса*. В простейшем случае они описывается двухчленным потенциалом Леннарда-Джонса, в рамках которого энергии взаимодействия между молекулами зависит от расстояния между ними. Первый член описывает энергию притяжения (-), а второй отталкивания (+) [3]. Для случая больших молекул, с которыми мы имеем дело на расстояниях малых по сравнению с размерами молекул, необходимо учитывать в явном виде размеры и форму молекул, а также зачастую и электростатическую энергию, главным образом, в виде кулоновского члена. Ван–дер–Ваальсовое взаимодействие короткодействующее. Принимают, что силы ВДВ, будучи интегральными по своей природе, слагаются из трех обычно не разделяющихся составляющих: ориентационной, индукционной и дисперсионной, и являются результатом взаимодействия электронов и атомных ядер, входящих в состав молекул. Энергия ВДВ взаимодействия равна 0.2 ккал/моль и равновесное расстояние, например, для двух атомов углерода $3.5 \div 3.7 \text{ \AA}$. Часто в образовании супрамолекулярных систем принимают участие водородные связи. Обычная водородная связь имеет равновесную длину 2.8 \AA и энергию 5 ккал/моль. Расстояние между атомами, связанными водородной связью ($2.5\text{--}3.0 \text{ \AA}$), меньше, чем расстояние, характерное для ван-дер-ваальсового взаимодействия, но больше чем длина ковалентных связей. Особенность водородной связи – направленность и насыщенность. Это приводит к тому, что молекулы, связанные водородными связями, формируют супрамолекулярные системы одинакового стереостроения.

В ряде случаев важную роль в образовании супрамолекулярных систем играет, так называемое, гидрофобное взаимодействие, именно, благодаря которому образуются комплексы «гость – хозяин» циклодекстрина и кукурбитурилы. Но, как правило, межмолекулярные взаимодействия в супрамолекулярной системе, обеспечивающие образование супрамолекулярных систем, являются комбинацией нескольких типов взаимодействий.

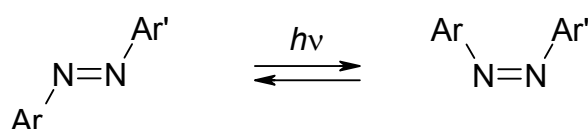
В ряде случаев одним из взаимодействий в супрамолекулярной системе является стэкинг (π - π) взаимодействие, наблюдающееся между ароматическими молекулами и сопряженными двойными связями.

При фотовозбуждении молекул может изменяться дипольный момент или изменяться донорно-акцепторные свойства, и это может приводить к образованию короткоживущих супрамолекулярных систем или изменять строение и свойства уже образовавшейся с участием невозбужденных молекул супрамолекулярной системы.

2. Супрамолекулярные системы на основе краун-эфиров

Селективное связывание катионов металлов макроциклами было первым примером систем «гость – хозяин». В настоящем разделе обзора обсуждаются супрамолекулярные комплексы на основе фотоактивных краун-эфиров.

При создании фотоактивных краун-эфиров в качестве «светопоглощающих антенн» используют производные бисантраценов [4] спиросоединений [5] но чаще всего используют производные азобензола [6]. Однако они обладают одним принципиальным недостатком. Производные азобензола способны вступать только в реакцию *транс-цис*- и *цис-транс*-фотоизомеризации [7].



В этом отношении стироловые соединения, содержащие углерод-углеродную двойную связь, имеют ряд преимуществ, главное из которых – способность вступать не только в реакцию фотоизомеризации, но и в такую реакцию, как, например, реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана (схема 1) [8-10].

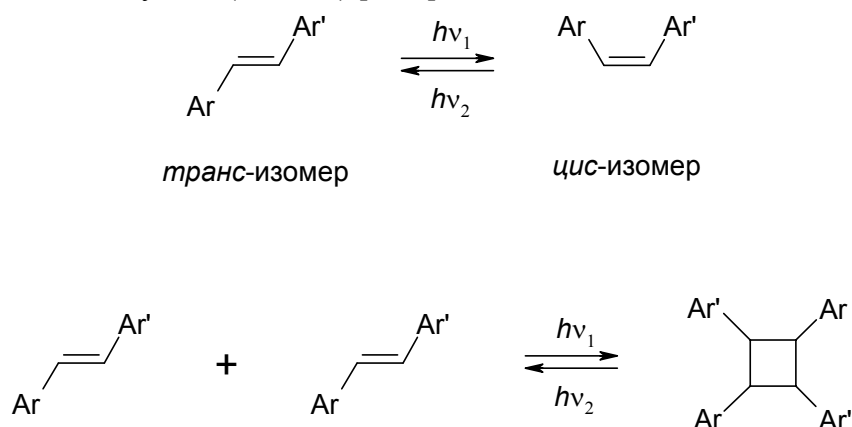


Схема 1.

В качестве функционального блока в искусственных светочувствительных системах чаще всего используют краун-соединения. Это макроциклические соединения, содержащие гетероатомы с неподеленными электронными парами, которые способны дотироваться на образование координационных связей с ионом металла. Одним из фундаментальных свойств этих молекул является их

способность вместе с ионами или другими молекулами к самосборке в растворах в системы более высокой степени сложности [11] (схема 2).

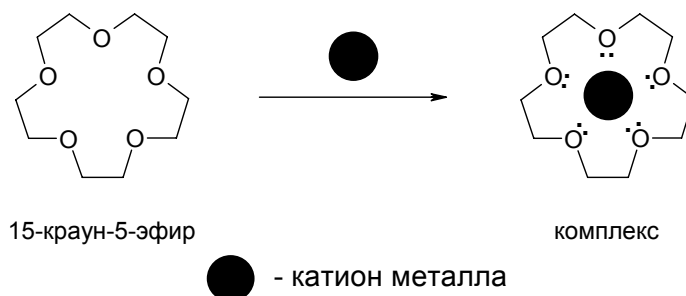
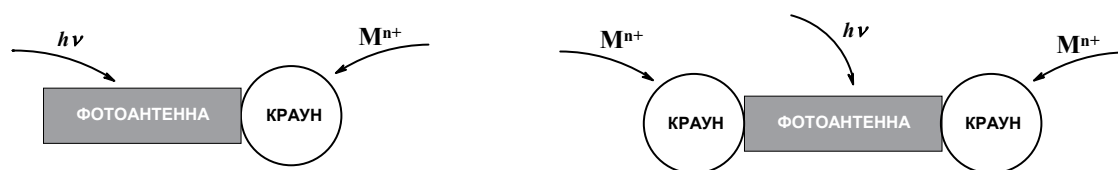


Схема 2.

Таким образом, фотоперключаемые молекулярные устройства на основе соединений, способных к фотоструктурным (фотохромным) превращениям, и краун-соединений схематично могут быть представлены следующим образом: это гибридные молекулы, которые должны содержать в качестве фотоантенны фрагмент непредельного соединения, поглощающий квант света, и один или два краун-эфирных фрагмента, способных связывать ионы металла.



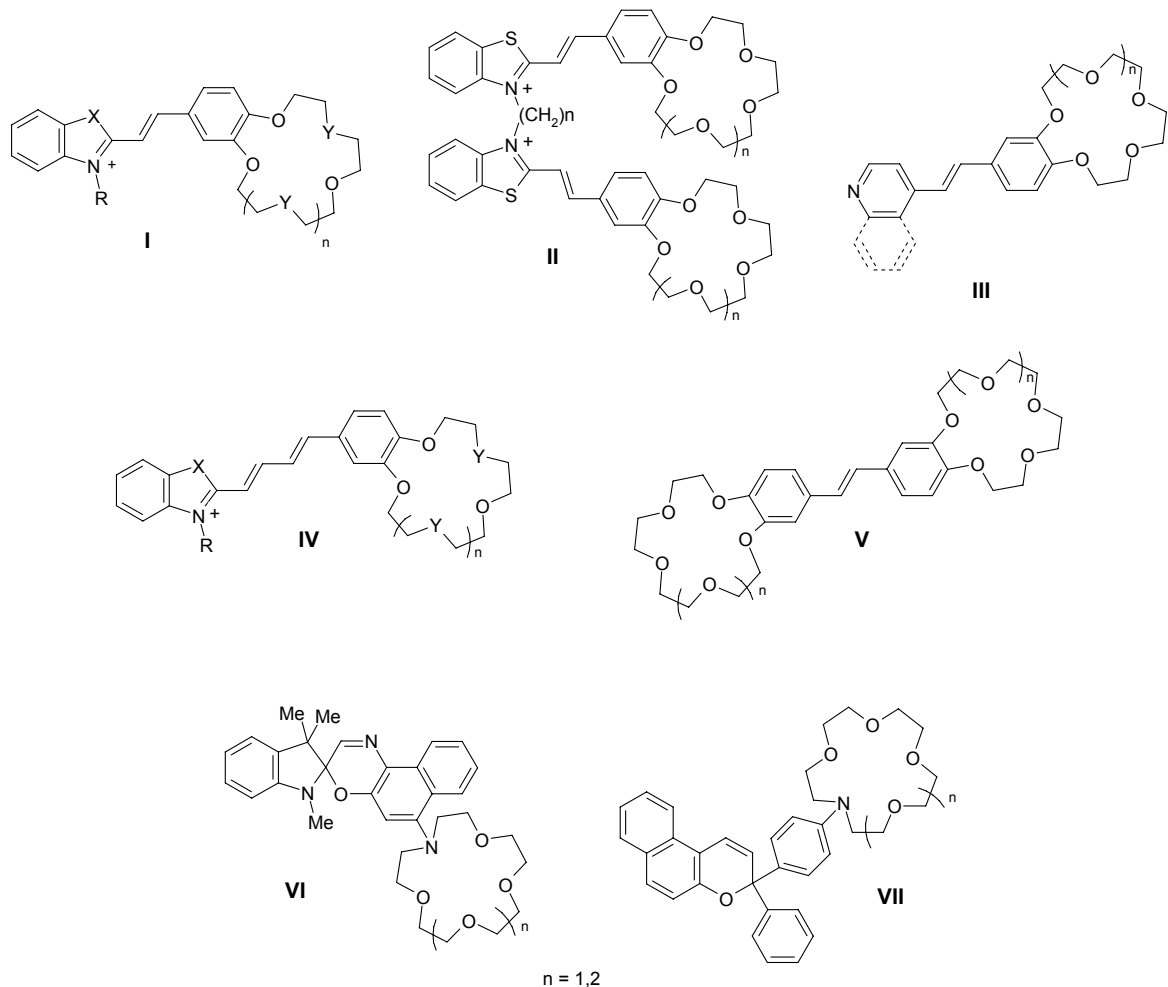
фотоперключаемые молекулярные устройства

Если связать ковалентными связями фрагменты краун-соединения и фотохромного соединения таким образом, чтобы, по крайней мере, один гетероатом макроцикла находился в сопряжении с хромофором, то самосборка в растворах в супрамолекулярные структуры позволит изменять спектральные и фотохимические характеристики фотохромного фрагмента молекулы, а с помощью света в свою очередь можно будет управлять самосборкой таких краунсодержащих молекул.

Этим условиям удовлетворяют новые типы искусственных светочувствительных систем на основе неописанных ранее краунсодержащих и несодержащих краун-эфирный фрагмент стироловых, бисстириловых и бутаденильных красителей, гетарилфенилэтиленов, дигетарилэтиленов, стильбенов, содержащих фотоперключаемую двойную углерод-углеродную связь, а также спиронафтоксазинов и нафтопиранов, способных к фотоиндуцированной электроциклической реакции.

В системах первого типа - в краунсодержащих стироловых красителях (I) мы варьировали гетероциклический остаток, заместители при атоме азота гетероциклического остатка, размер и природу краун-эфирного фрагмента. Второй изученный тип систем – бискраунсодержащие стироловые красители (II), в которых два фрагмента красителя соединены ковалентным мостиком. В этом

случае оба краун-эфирных фрагмента способны одновременно участвовать в комплексообразовании.



Третий тип светочувствительных систем – краунсодержащие гетарилфенилэтилены (III), в которых использовались различные гетероциклические остатки и краун-эфирные фрагменты. Четвертый тип – краунсодержащие бутадиенильные красители (IV), в которых варьировались гетероциклический остаток, заместитель у атома азота и краун-эфирный фрагмент. В бискраунсодержащих стильбенах (V), спиронафтоксазинах (VI) и нафтопиранах (VII) мы варьировали размер краун-эфирных фрагментов.

Строение непередельных красителей

В результате выполнения рентгеноструктурного анализа большой серии соединений было обнаружено, что непередельные красители изучаемого типа обладают двумя характерными особенностями. Расстояние между отдельными группами и атомами фрагмента красителя меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, что указывает на значительные стерические напряжения в хромофорной системе (см., например, стириловый краситель 1 на рис. 1 [12]).

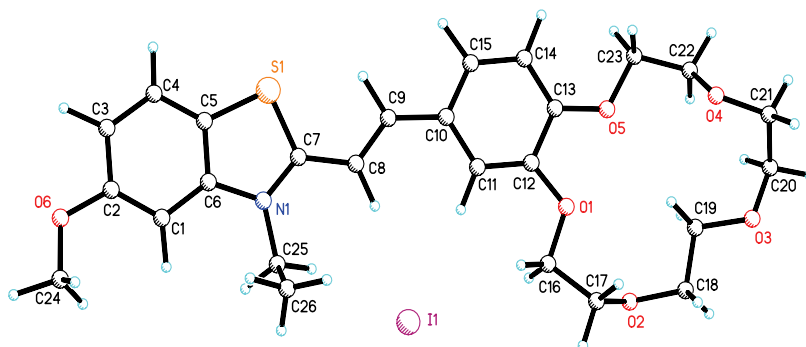
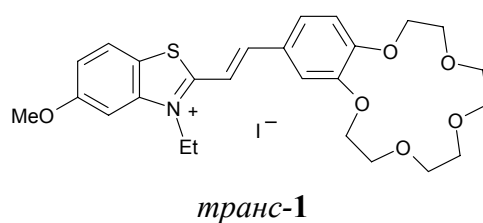
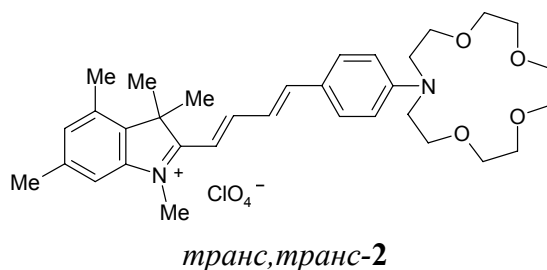


Рис. 1. Строение *транс-1* в проекции на плоскость наименьшего перекрытия.



Несмотря на это хромофорная система остается плоской из-за высокой степени сопряжения между различными непредельными фрагментами красителя (см. бутаденильный краситель **2** на рис. 2 [13]).



Пространственное строение краун-эфирного фрагмента представляет собой искаженную корону (рис. 1,2).

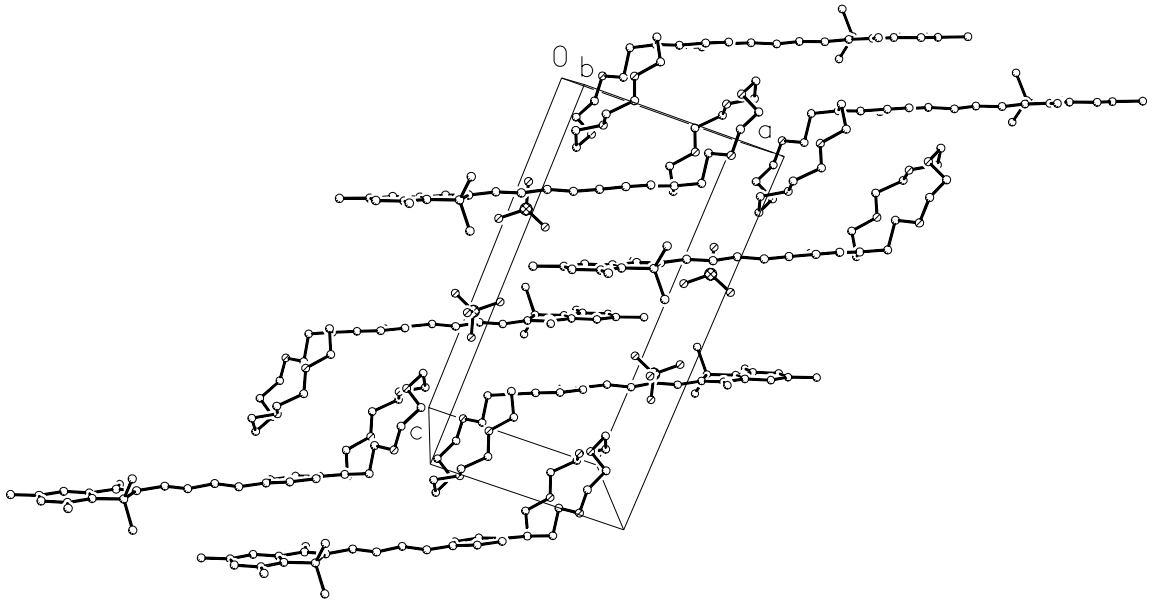


Рис. 2. Упаковка структурных единиц *транс, транс-2* в кристалле.

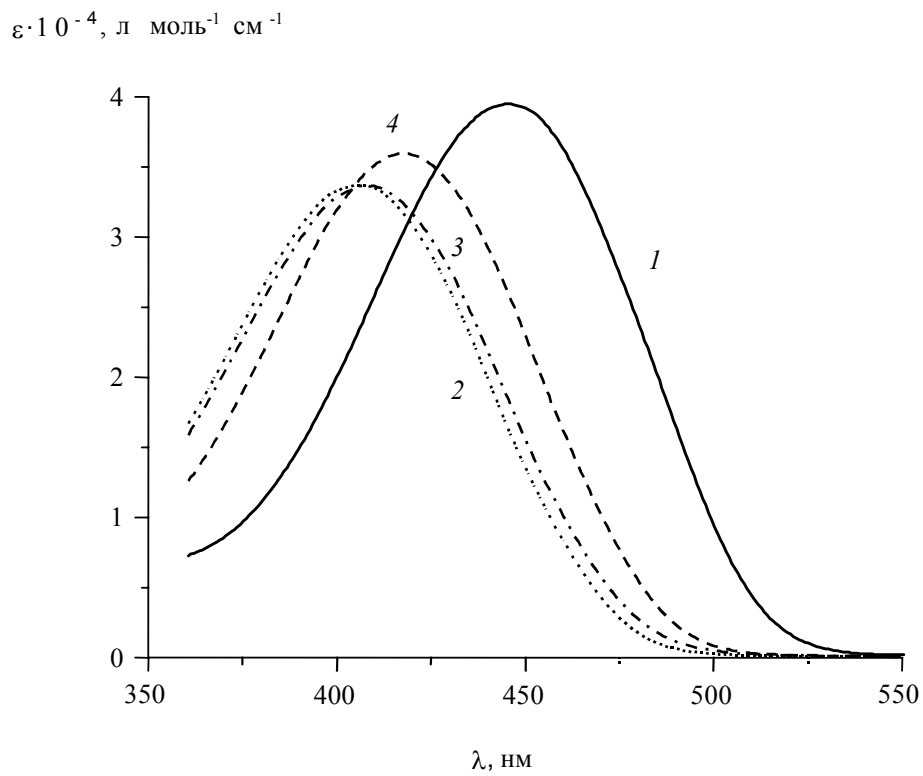
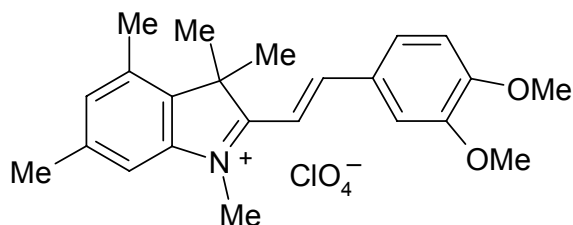


Рис. 3. Спектры поглощения *транс-4* (1) и его комплексов с катионами магния (2), кальция (3) и бария (4) в MeCN.

Реакция комплексообразования

На первом этапе наших исследований мы изучили самосборку краунсодержащих стироловых красителей с участием ионов металлов. Различие между несодержащим (3) и содержащим краун-эфирный фрагмент (4) красителями обнаружилось при добавлении в раствор ионов металлов [14].



транс-3

В случае краунсодержащего красителя (4) в спектрах поглощения наблюдались значительные гипсохромные (коротковолновые) сдвиги длинноволнового максимума поглощения [14] (схема 3).

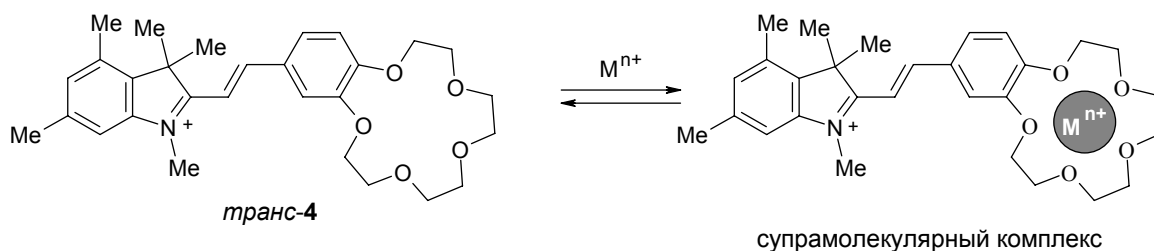
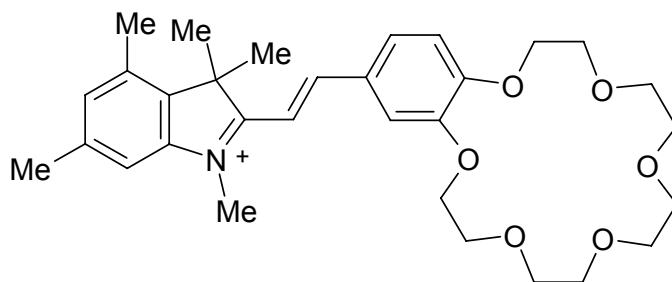


Схема 3.

Эти гипсохромные сдвиги зависели от природы добавленного иона металла [14-19]. Для данного красителя максимальный сдвиг наблюдался в случае ионов магния и наименьший в случае ионов бария (рис. 3) [14].

Мы решили изучить этот эффект более обстоятельно. Были взяты два краунсодержащих красителя 4, 5 и ряд катионов металлов: однозарядных, двухзарядных и трехзарядных.



транс-5

Было обнаружено, что максимальные сдвиги наблюдаются в том случае, когда поверхностная плотность заряда наиболее высокая, то есть для трехзарядных катионов (табл. 1).

А в ряду катионов с одинаковым зарядом максимальный сдвиг наблюдался в том случае, когда диаметр иона металла наилучшим образом соответствовал размеру полости краун-эфирного фрагмента. Так, для первого красителя максимальный сдвиг наблюдался с ионом магния, а для второго красителя с ионом европия. При этом интересно, что второй краситель с ионом магния практически не давал гипсохромного сдвига [15].

Таблица 1. Изменения положений максимумов длинноволновых полос поглощения *транс-4,5* при комплексообразовании в MeCN и MeOH

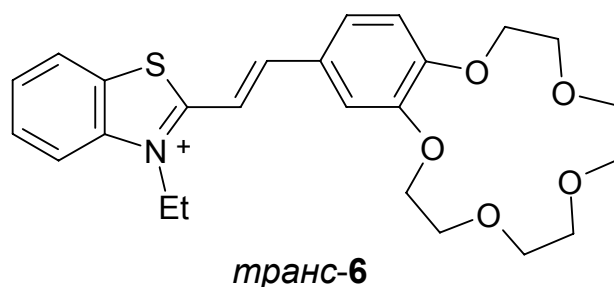
$M^{n+}(X^-)_n$	$\lambda_L - \lambda_{LM}/nm$		
	<i>транс-4</i>	<i>транс-5</i>	<i>транс-5</i>
	MeCN	MeCN	MeOH
LiClO ₄	15	1	0
NaClO ₄	11	8	8
KClO ₄	8	13	2
KSCN	3	11	3
CsClO ₄	3	5	4
NH ₄ ClO ₄	4	13	4
Mg(ClO ₄) ₂	42	1	2
Ca(ClO ₄) ₂	39	26	4
Sr(ClO ₄) ₂	33	29	23
Ba(ClO ₄) ₂	28	27	27
Eu(ClO ₄) ₃	2	44	3
Tb(ClO ₄) ₃	1	34	2

Мы предположили, что величина гипсохромного сдвига связана с эффективностью связывания иона металла краунсодержащим стироловым красителем.

Количественной мерой эффективности связывания, как известно, является константа устойчивости. Мы измерили константы устойчивости комплексов целого ряда полученных нами красителей с ионами металлов. Оказалось, что изменения констант устойчивости комплексов различных ионов металлов симпатны изменениям величин гипсохромных сдвигов [20]. Это можно видеть на примере красителя **6** (табл. 2).

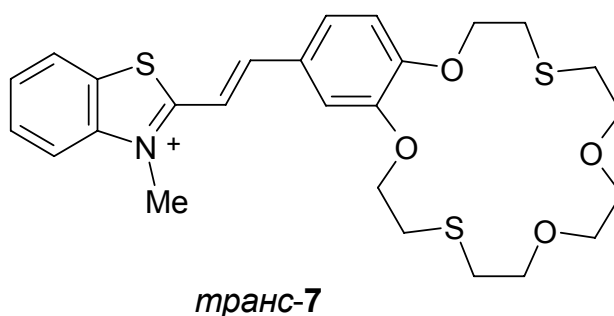
Таблица 2. Константы устойчивости комплексов и изменения положений максимумов длинноволновых полос поглощения *транс-6* с перхлоратами металлов.

Краситель	M ²⁺	lgK ₁	λ _L - λ _{LM} /нм
<i>транс-6</i>	Mg ²⁺	4.5	39
	Ca ²⁺	4.0	36
	Ba ²⁺	3.7	28



Таким образом, величина гипсохромного сдвига является хорошей качественной характеристикой эффективности связывания иона металла красителем.

Однако это несправедливо по отношению к красителям, содержащим другие гетероатомы в макроцикле помимо атомов кислорода. В качестве примера можно привести дитиакраунсодержащий стироловый краситель 7.



В случае этого красителя величина гипсохромного сдвига при добавлении ионов ртути 25 нм, в то время как константа устойчивости очень велика (lgK = 18) [18,21].

Реакция рекоординации

В ряду бутадиенильных красителей мы обнаружили пример фотоуправляемого молекулярного устройства со временем переключения 20 пс. В комплексе красителя (2) ион кальция имеет координационные связи со всеми гетероатомами (схема 4), однако при облучении светом связь кальций-азот разрывается в результате реакции фотодиссоциации и вновь образуется при переходе из возбужденного в основное состояние.

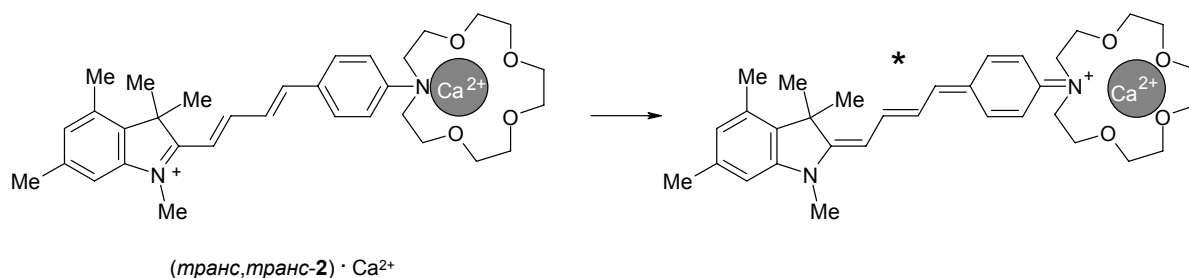


Схема 4.

Таким образом, в этом фотопереключаемом молекулярном устройстве управляемой является функция образования связи кальций-азот [13,22-25].

Флуоресценция, образование эксимера

Краунсодержащие стироловые красители имеют глубокую и интенсивную окраску, связанную с присутствием в *para*-положении к двойной связи атома кислорода или азота краун-эфирного фрагмента и обусловленную сопряжением их с хромофором. Они слабо флуоресцируют в растворе при комнатной температуре (квантовый выход флуоресценции $\phi_f = 0.002 - 0.1$) [26]. В отличие от них *цис*-изомеры стироловых красителей не флуоресцируют совсем. Интенсивность флуоресценции красителей значительно возрастает в вязких растворах или полимерной матрице и при понижении температуры (до $\phi_f = 0.6$ при 173 К) [26].

Интересные результаты были нами получены при исследовании комплексообразования бискраунсодержащих красителей. В этом случае два краун-эфирных фрагмента красителя **8** одновременно могут участвовать в связывании ионов большого ионного радиуса, таких как ионы бария, стронция и кальция, с образованием сэндвичевого комплекса [27,28] (схема 5).

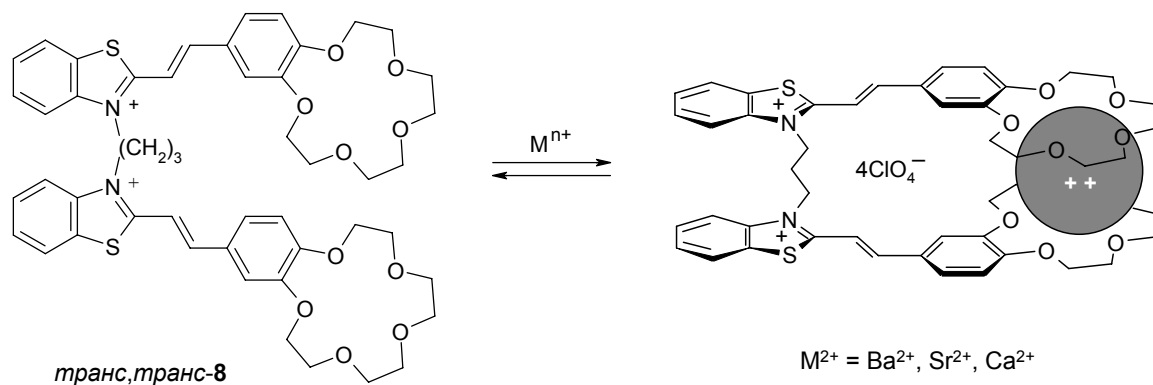


Схема 5.

Такие молекулы называют “молекулярными пинцетами”. Отличие наших соединений от описанных ранее состоит в том, что в литературе отсутствуют сведения о сэндвичевых комплексах, в которых краун-эфирные фрагменты связаны с хромофорами. Следует также обратить внимание на то, что хромофорные системы в нашем сэндвичевом комплексе находятся друг над другом. Это приводит

к их взаимодействию, что соответственно отражается на спектрах поглощения. Поэтому величины гипсохромных сдвигов при комплексообразовании здесь аномально большие.

В случае сэндвичевого комплекса **8** с ионом Ba^{2+} наблюдается также двухкомпонентная флуоресценция. Спектральные свойства быстрой компоненты указывают на то, что она обусловлена излучательной дезактивацией возбужденного состояния одного из двух хромофорных фрагментов комплекса. Долгоживущая компонента относится к внутримолекулярному эксимеру, образуемому при взаимодействии двух хромофорных фрагментов сэндвичевого комплекса – возбужденного и находящегося в основном состоянии [28].

Реакция *транс-цис*-фотоизомеризации

На первом этапе наших исследований мы сравнили способность к молекулярному фотопереключению краунсодержащего красителя и красителя, содержащего две метоксигруппы, донорный эффект которых воспроизводит донорный эффект краун-эфирного фрагмента. Надо сказать, что фотохромные характеристики стириловых красителей в литературе не были описаны. Нами было показано, что оба стириловых красителя являются эффективными молекулярными фотопереклещателями. Прямая и обратная реакции протекают с выходами близкими к теоретическим - ($\phi_{tc} = 0.5$) [29]. Только в некоторых случаях геометрическая изомеризация сопровождается конкурентным образованием скрученного состояния с переносом заряда (ГІСТ-состояния), которое эффективно может быть подавлено комплексообразованием [30]. Единственный недостаток, который был обнаружен, это то, что длинноволновые максимумы поглощения *транс*- и *цис*-форм различаются всего на 10-15 нм. А это означает, что при облучении мы всегда имеем дело с фотостационарным состоянием [14]. Однако этот недостаток нам удалось преодолеть.

При добавлении к краунсодержащим бутадиенильным красителям ионов магния наблюдается образование комплексов, при облучении которых светом протекает реакция *транс-цис*-изомеризации (схема 6) [31,32]. Методом ЯМР было установлено, что фотоизомеризации подвергается двойная связь, расположенная рядом с гетероциклическим остатком.

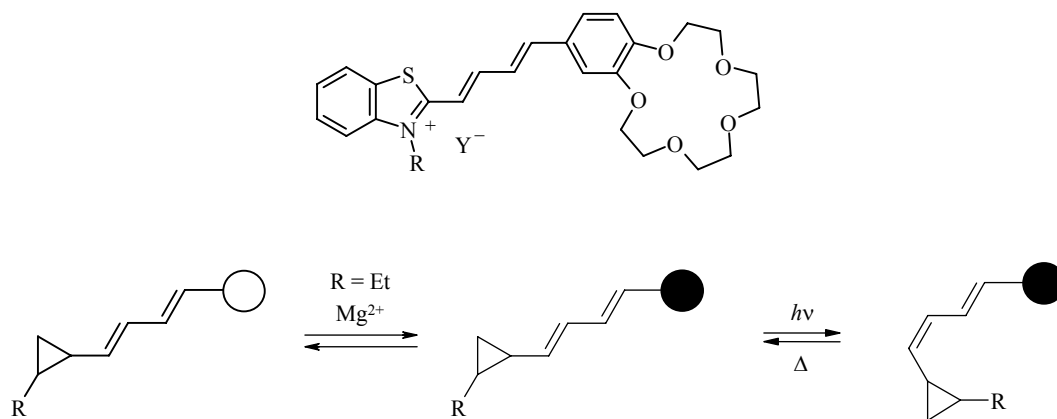


Схема 6.

Анион-“накрытые комплексы”.

В случае стирилового красителя (**9**, $n = 3$), у атома азота которого находится заместитель с терминальной сульфогруппой, обладающей лигандными свойствами мы наблюдали очень интересное поведение. Эта группа в *транс*-форме красителя не способна дотягиваться до иона металла, находящегося в краун-эфирной полости, однако в *цис*-форме образуется достаточно прочная координационная связь с ионом металла. Такой анион-“накрытый” комплекс при комнатной температуре стабилен [33] (схема 7).

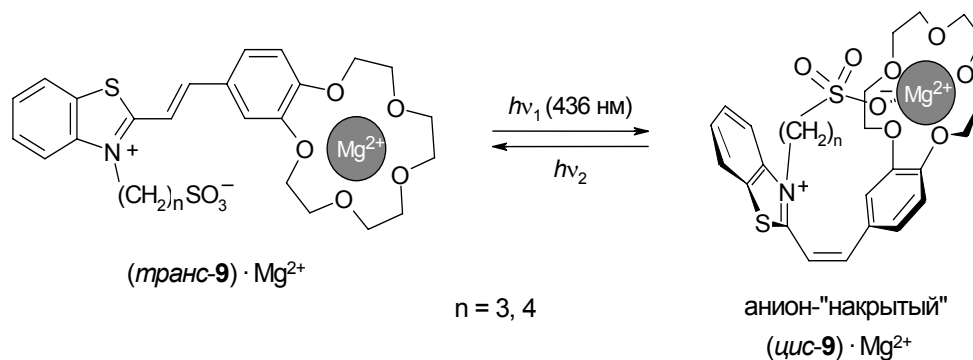


Схема 7.

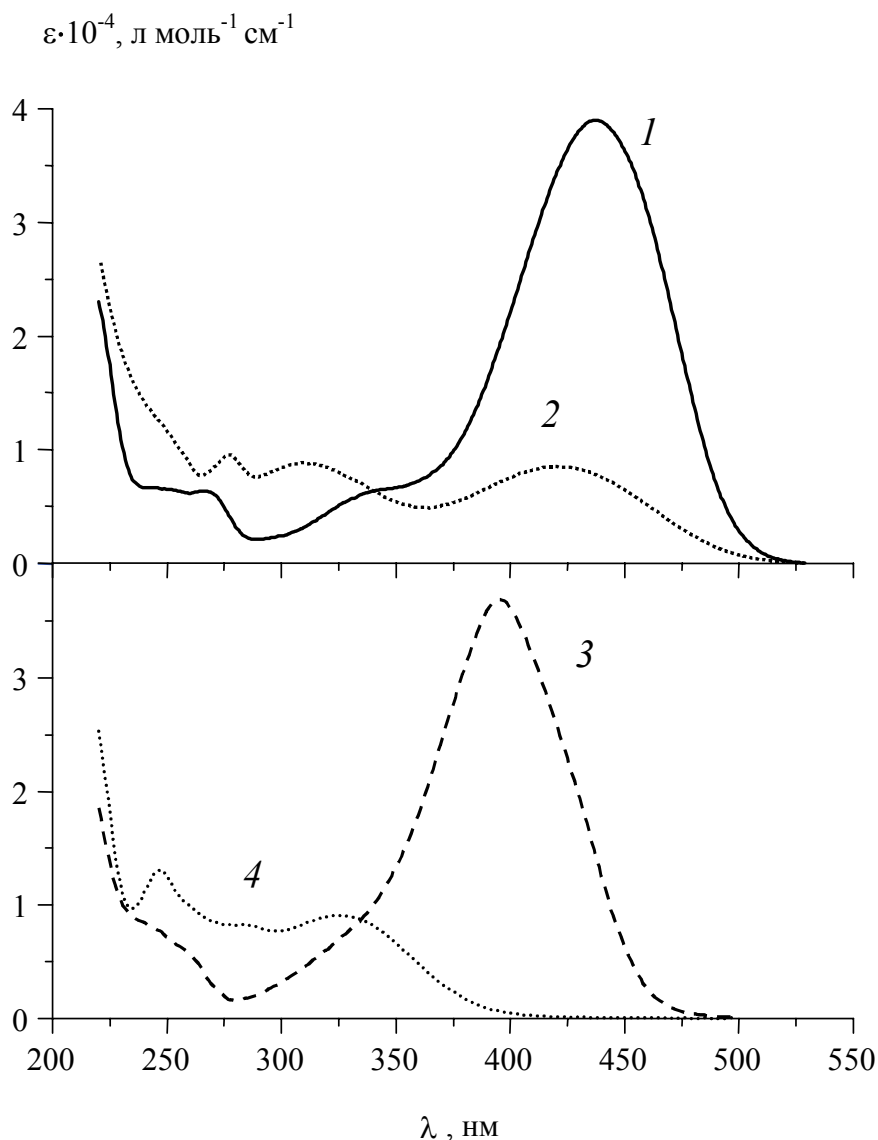


Рис. 4. Спектры поглощения *транс-8* ($n = 3$) (1), *цис-8* (2) и их комплексов с катионом магния (3 – (*транс-8*) Mg^{2+} , 4 – (*цис-8*) $\cdot Mg^{2+}$) в MeCN.

При этом длинноволновые максимумы поглощения *транс*- и *цис*-формы отличаются очень сильно, почти на 70 нм (рис. 4), что позволяет осуществлять полное молекулярное фотопереключение из *транс*- в *цис*-форму и обратно с высокими квантовыми выходами ($\phi \sim 0.5$) [33].

Еще одним интересным свойством красителя было то, что его *цис*-форма способна связывать ион металла в 500 раз более прочно, чем *транс*-форма. В результате с помощью света мы можем управлять реакцией комплексообразования, которая сама по себе не является фоточувствительной. Такие супрамолекулы принято называть фотоуправляемыми или фотопереключаемыми молекулярными устройствами. Таким образом, нами впервые были получены на основе краунсодержащих стироловых красителей фотопереключаемые молекулярные устройства [30,34-37].

Оказалось, что, варьируя структуру красителя, можно управлять характеристиками фотопереключаемых молекулярных устройств [20,38-41]. Так,

изменяя длину и природу заместителя при атоме азота, влиять на стабильность анион-“накрытого” комплекса. Следует сказать, что образование анион-“накрытых” комплексов является ионселективной реакцией. Например, краситель (**10**) образует прочный анион-“накрытый” комплекс с ионом кальция (схема 8), но не образует с ионом магния [41]. Дитиакраунсодержащий краситель (**11**) образует анион-“накрытый” комплекс с ионом ртути, но не образует комплекса с близким по размеру ионом кальция [21,42].

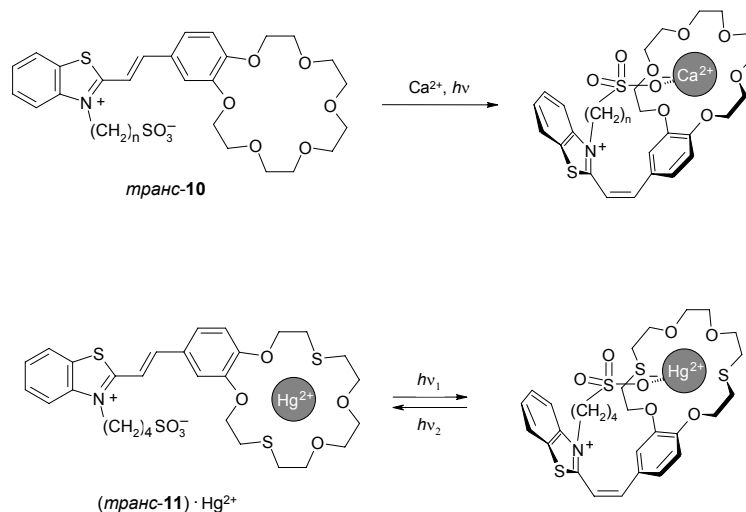


Схема 8.

Особенно впечатляющий результат был получен нами на примере азакраунсодержащего стирилового красителя (**12**). В этом случае константа комплексообразования при переходе из *транс*- в *цис*-форму возрастала более чем на три порядка, а изменение положения длинноволнового максимума поглощения достигало 160 нм (схема 9) [43,44].

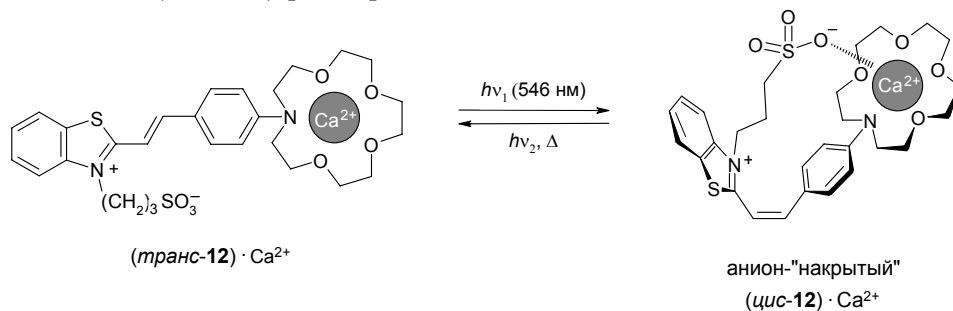


Схема 9.

Более детальные исследования поведения краунсодержащих стириловых красителей в присутствии ионов металлов и при облучении показали, что процессы, происходящие в растворе, достаточно сложны (схема 10). Внизу схемы представлены условные обозначения функциональных фрагментов. В присутствии ионов металлов красители собираются самопроизвольно в димерные комплексы, в которых протекает фотоизомеризация стириловых красителей, причем для полной изомеризации димерного комплекса в анион-“накрытый” комплекс необходимо два кванта света. Образующийся анион-“накрытый” комплекс может быть вновь превращен в *транс*-форму при облучении светом с более короткой длиной волны [20,45].

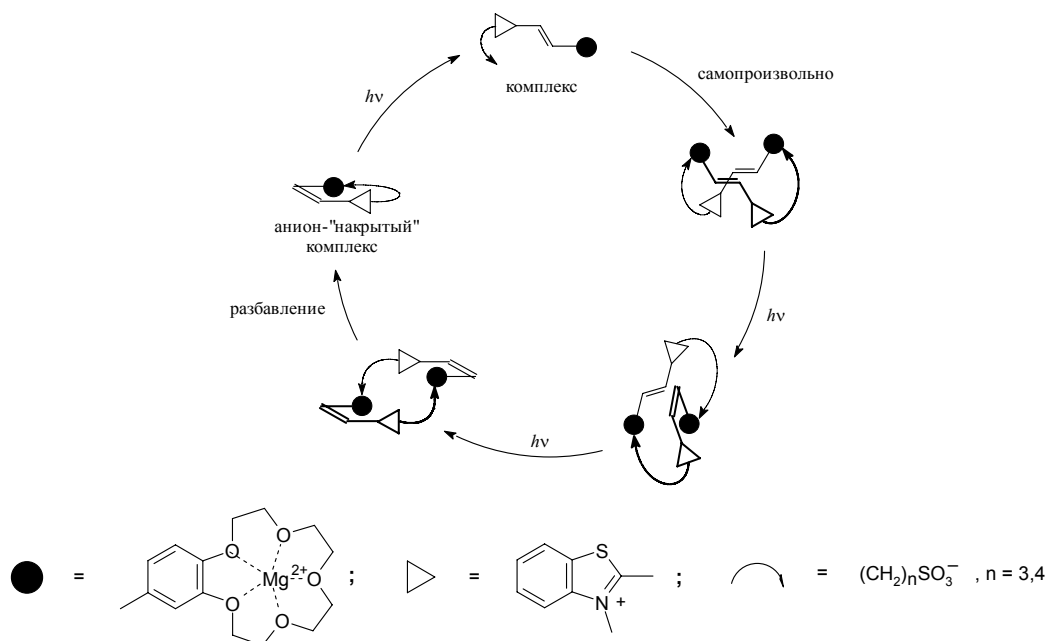


Схема 10.

На втором этапе исследований мы изучали самосборку наноразмерных систем из краунсодержащих стироловых красителей с помощью водородных связей.

Катион-“накрытые комплексы”.

Известно, что краун-эфиры связывают первичные ионы аммония путем образования трех водородных связей с аммонийной группой. Введение длинного аммонийалкильного заместителя у атома азота гетероциклического остатка стирилового красителя дало возможность получить в растворе устойчивые катион-“накрытые” комплексы в результате внутримолекулярного комплексообразования с участием водородных связей и в отсутствие ионов металлов (схема 11) [46].

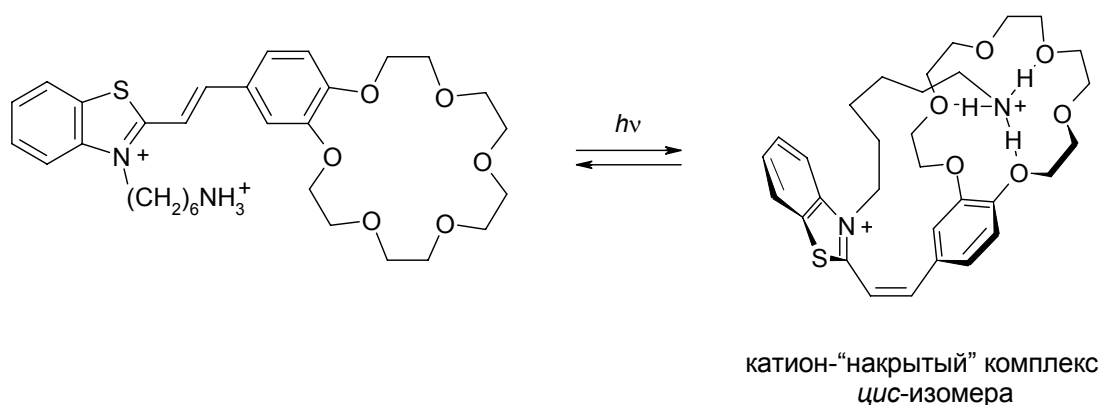


Схема 11.

Димерные и псевдодимерные комплексы

Поскольку в растворе комплексы *транс*-изомеров красителей существуют в виде димерных комплексов [47,34] мы предположили, что двойные связи в них могут располагаться достаточно близко друг к другу. Это позволяло рассчитывать на протекание при фотооблучении реакции [2+2]-циклоприсоединения. Действительно, при длительном облучении мы получили фотопродукт, который по данным ЯМР представлял собой производное циклобутана (схема 12).

На рис. 5 представлен УФ-спектр полученного циклобутана. Причем образовывался единственный изомер из одиннадцати теоретически возможных. То есть реакция протекала строго стереоспецифически [48,49].

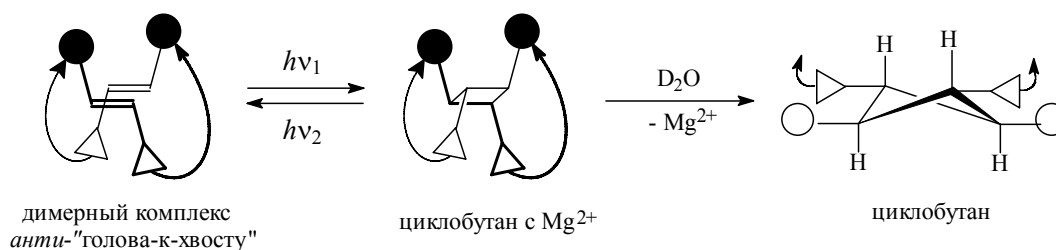


Схема 12.

Обнаружилось также, что при фотооблучении циклобутана светом с более короткой длиной волны он вновь мог количественно превращаться в исходный димерный комплекс. Кроме того было найдено, что константа комплексообразования циклобутана с ионом металла намного превосходит

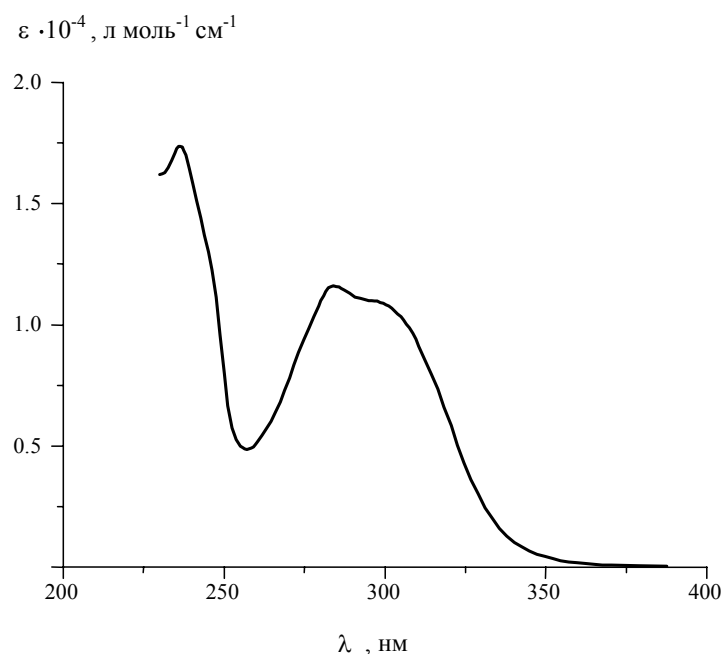
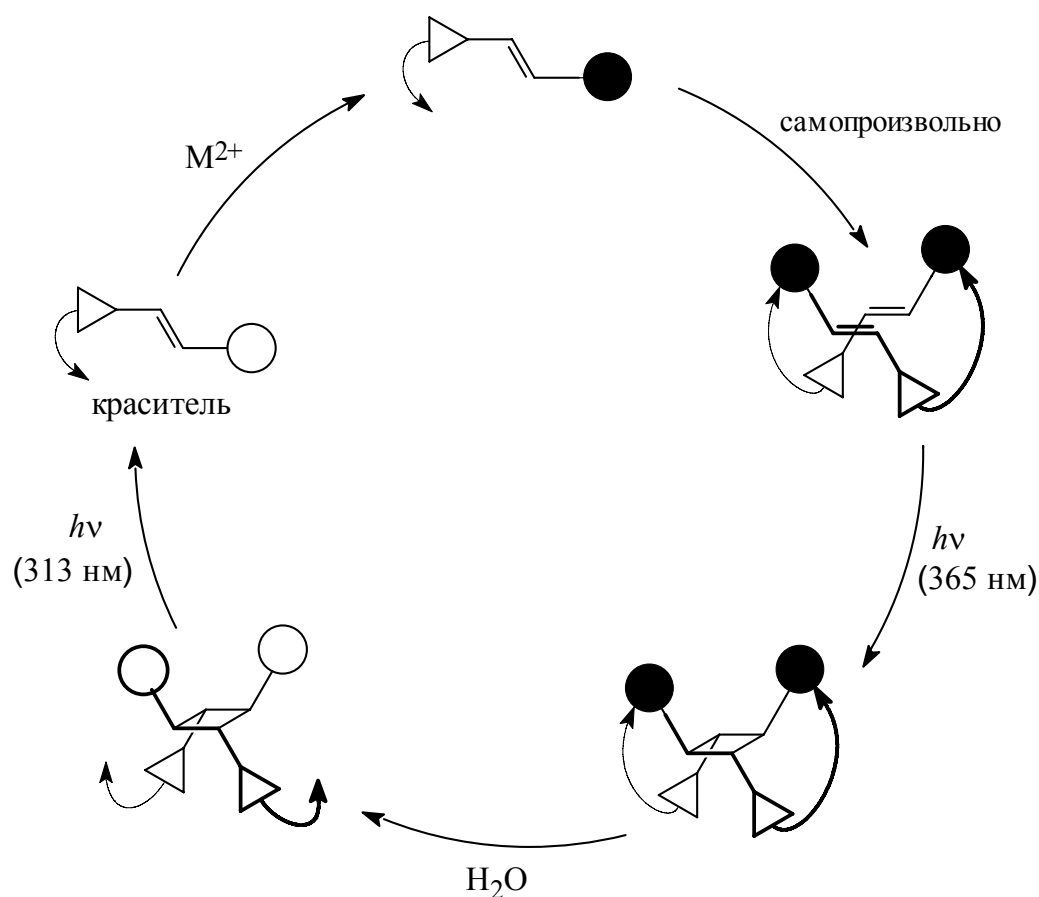


Рис. 5. Спектр поглощения циклобутана, полученного при фотолизе светом с $\lambda = 365$ нм комплекса *транс*-**8** ($n = 3$) с катионом магния в MeCN.

константу комплексообразования *транс*-изомера красителя. Таким образом, и в этом случае мы управляем комплексообразованием с помощью света. То есть димерный комплекс также представляет собой фотопереключаемое молекулярное устройство, у которого управляемой является функция комплексообразования. В отличие от анион-“накрытого” комплекса образовавшийся циклобутан - новый тип молекул-хозяев, обладающих дитопными свойствами.

Весь цикл превращений в растворе с участием циклобутанов представлен на схема 13. Таким образом, с помощью ионов металла мы можем собирать димерные комплексы, проводить в этих комплексах реакцию фотоциклоприсоединения, вновь разбирать при необходимости наноразмерные системы на исходные компоненты [45,50].



○ - фрагмент бензокраун-соединения; ● - фрагмент бензокраун-соединения с M^{2+} (Mg, Ca, Hg, Pb); ▷ - остаток бензотиазолия; - $(CH_2)_nSO_3^-$; n = 3,4.

Схема 13.

Представляет интерес тот факт, что реакция образования циклобутанов очень чувствительна к малейшим изменениям структуры исходных красителей (схема 14) [41].

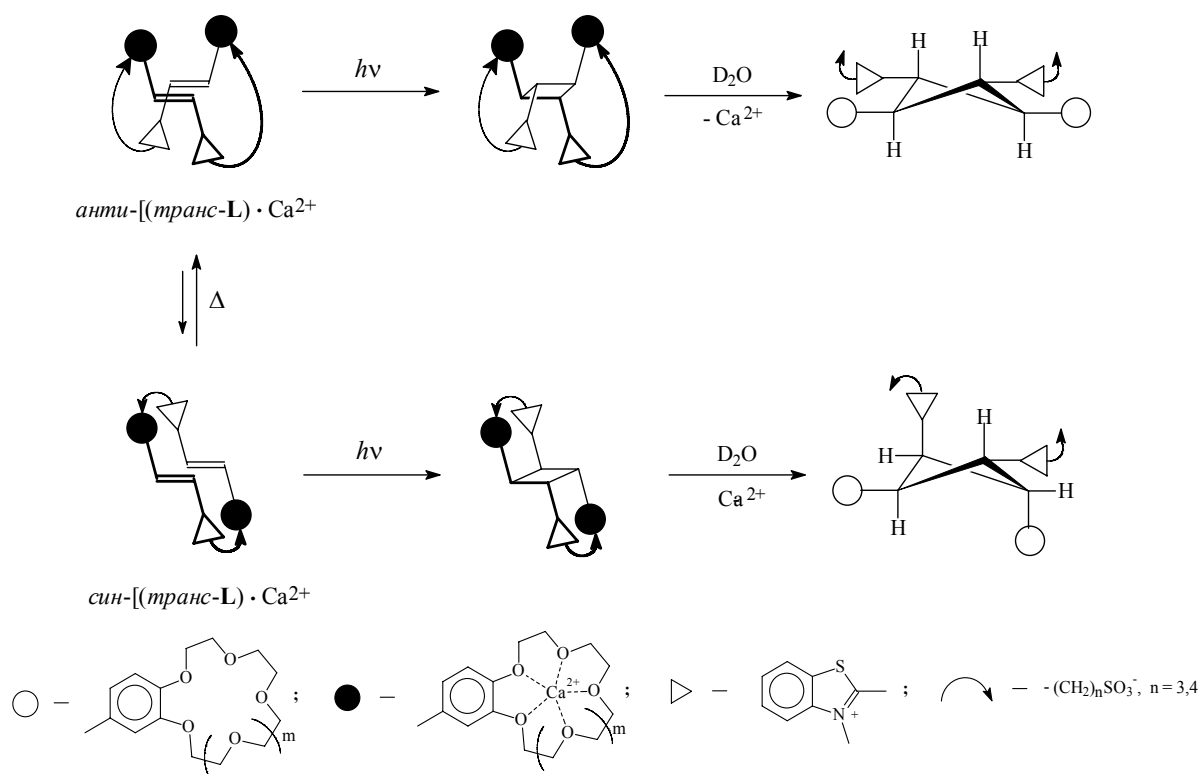


Схема 14.

В табл. 3 видно, что изменение длины заместителя при атоме азота гетероциклического остатка всего лишь на одно метиленовое звено приводит к изменению квантового выхода реакции циклоприсоединения в 150 раз [41].

Таблица 3. Значения квантовых выходов реакции фотоциклоприсоединения для комплексов стироловых красителей (L) с катионом кальция (n и m относятся к схеме 11).

Краситель	n = 3 m = 1	n = 4 m = 1	n = 3 m = 2	n = 4 m = 2
Ф	0.001	0.01	0.0004	0.06

Таким образом, для эффективного протекания реакции циклоприсоединения необходима очень тонкая юстировка положения одной молекулы красителя относительно другой в наноразмерной системе.

С точки зрения использования стироловых красителей в молекулярной электронике чрезвычайно важно, чтобы соединения могли вступать в различные типы фотохимических превращений, т. е. обладали мультифотохромными свойствами. Такие молекулы мы синтезировали и исследовали [39,40]. На схеме 15 представлен краситель (13), способный образовывать как анион-“накрытый”

комплекс, так и вступать в реакцию фотоциклоприсоединения, а также краситель (14), способный давать только анион-“накрытый” комплекс.

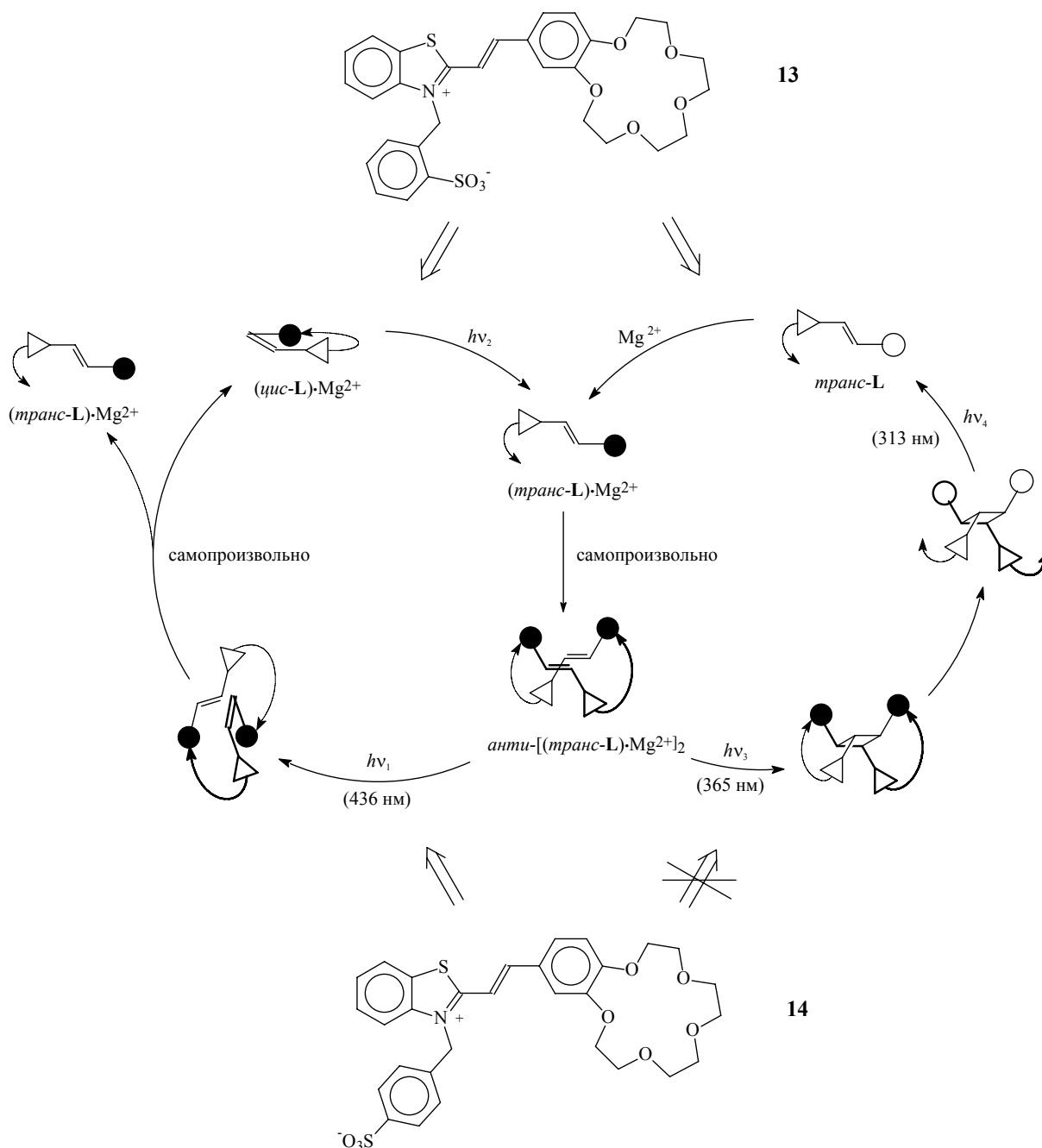


Схема 15.

Нами были исследованы краунсодержащие стироловые красители (15), способные давать при фотооблучении только продукт циклоприсоединения и не образовывать анион-“накрытый” комплекс (схема 16) [51,30]. Оказалось, что эти красители также дают единственный циклобутан из одиннадцати теоретически возможных, т. е. реакции протекали стереоспецифически, однако пространственное строение этих циклобутанов было иное, чем в предыдущих случаях. Мы попытались разобраться в причине такого поведения красителя. При исследовании методом ЯМР реакционной смеси обнаружилось, что на самом деле в ней

присутствуют оба вида димерных комплексов: *син*-“голова-к-хвосту” и *анти*-“голова-к-хвосту”. Однако только первый комплекс дает при фотооблучении циклоаддукт.

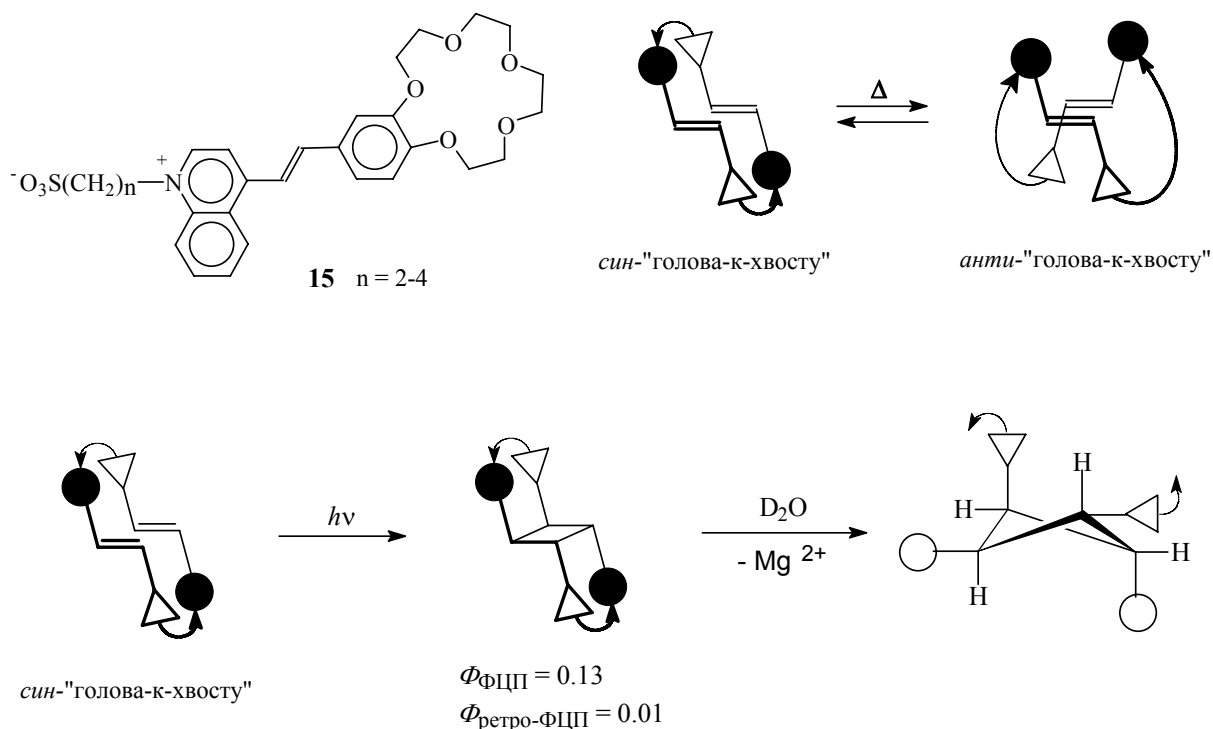


Схема 16.

Исследование пространственного строения этих димерных комплексов методами молекулярной механики показало, что только в первом комплексе двойные связи расположены наиболее благоприятно относительно друг друга. Во втором димерном комплексе не только двойные связи располагаются перпендикулярно друг другу, но и плоскости красителей взаимно перпендикулярны. То есть во втором димерном комплексе реакция [2+2]-циклоприсоединения не может протекать по стерическим причинам [49,52].

Введение аммонийалкильного заместителя у атома азота гетероциклического остатка стирилового красителя дало возможность получить в растворе димерные комплексы в отсутствие ионов металлов в результате спонтанной самосборки молекул красителя (схема 17) [53,54].

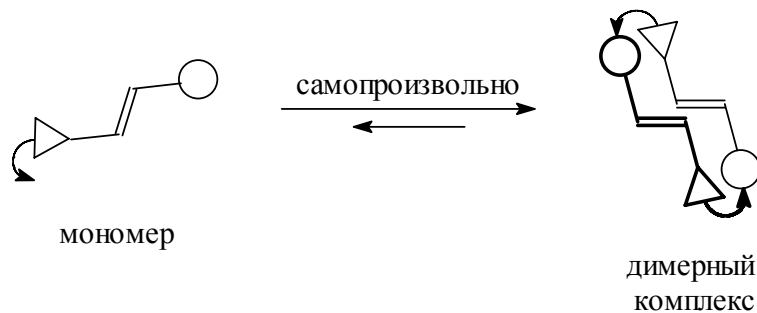


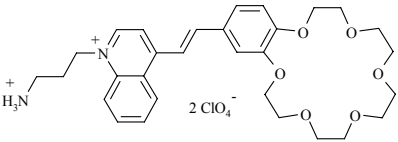
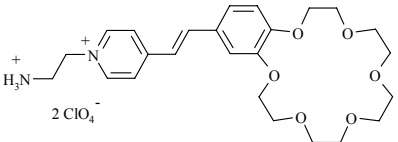
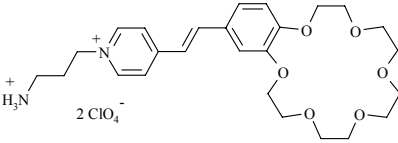
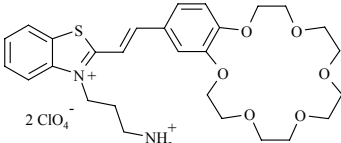
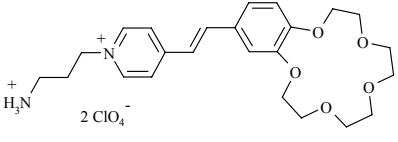
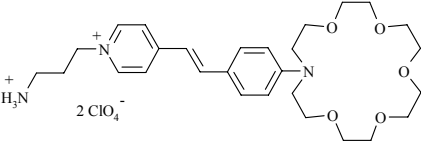
Схема 17.

Структура димерного комплекса подтверждается данными ЯМР. При образовании димерных комплексов почти все сигналы протонов двойных связей и ароматических фрагментов красителя сдвигаются в сильные поля. Это может иметь место только при взаимном расположении фрагментов красителей один над другим. Использование метода конкурентного титрования позволило установить, что в ацетонитриле все изученные стироловые красители существуют в виде димерных комплексов. Их высокая устойчивость ($\lg K_d$ до 8.03) достигается, по-видимому, почти полностью за счет водородных связей [53,54].

Мы исследовали пространственное строение димерных комплексов методом рентгеноструктурного анализа. Следует обратить внимание на близкое и практически параллельное расположение сопряженных фрагментов красителя, а также благоприятную для протекания реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения ориентацию двойных связей молекул (см., например, димерный комплекс красителя **16** на рис. 6) [53,54].

Неудивительно, что в случае этого красителя и его ближайших структурных аналогов удалось осуществить в растворе стереоспецифическую реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения (схема 18). В результате наших исследований было установлено, что для эффективного протекания этой реакции оптимальным является наличие в молекуле красителя аммонийпропильного заместителя, пиридинового или хинолинового остатка и фрагмента 18-краун-6-эфира (табл. 4) [53,54].

Таблица 4. Значения выходов циклобутанов в MeCN, время облучения 4 ч.

Краситель	Выход, %	Краситель	Выход, %
	100		33
		15	
	100		0
	40		0

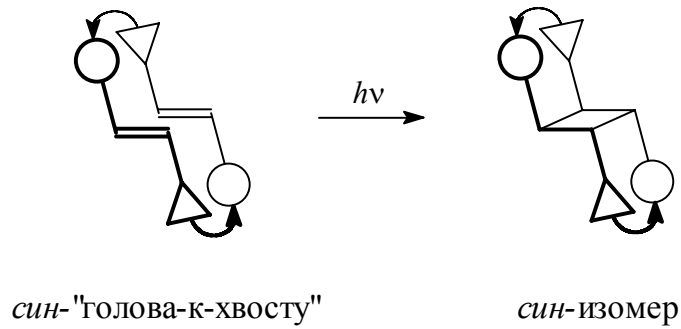


Схема 18.

Облучение монокристалла димерного комплекса (16) позволило осуществить реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения без его разрушения, что является достаточно редким случаем для топохимических реакций. По-видимому, это связано с тем, что пространство, занимаемое исходным димерным комплексом, достаточно велико по объему и соответствует по форме образуемому циклобутану (рис. 6).

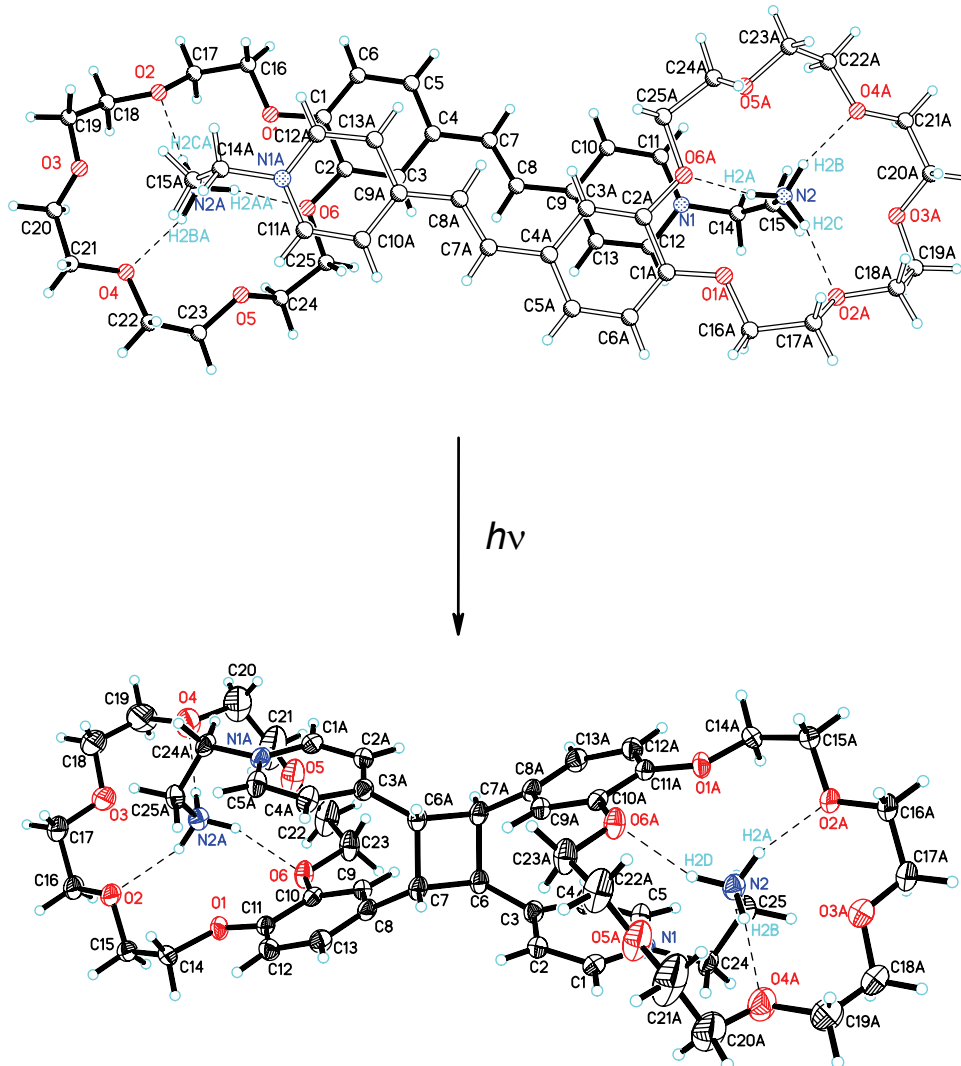


Рис. 6. Строение димерного комплекса 16 и циклобутана, образовавшегося из него в результате топохимической реакции.

Обнаруженное свойство позволяет рассчитывать на использование кристаллов этих новых фоточувствительных наноразмерных систем для записи и хранения информации [53-55].

Мы предположили, что для построения наноразмерных систем, подходящих для осуществления в них реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, достаточно, чтобы аммонийалкильный заместитель имел только один компонент комплекса. Возможно, стэкинг-взаимодействия в таких псевдодимерных комплексах будут ориентировать неопределенные фрагменты компонентов благоприятно для взаимодействия их по схеме [2+2]-фотоциклоприсоединения.

Действительно, добавление одного компонента к другому приводило в спектрах ЯМР к заметному сдвигу практически всех сигналов протонов двойных связей и ароматических фрагментов красителей в сильные поля, что свидетельствовало о взаимном расположении компонентов в комплексе один над другим (схема 19) [56,57].

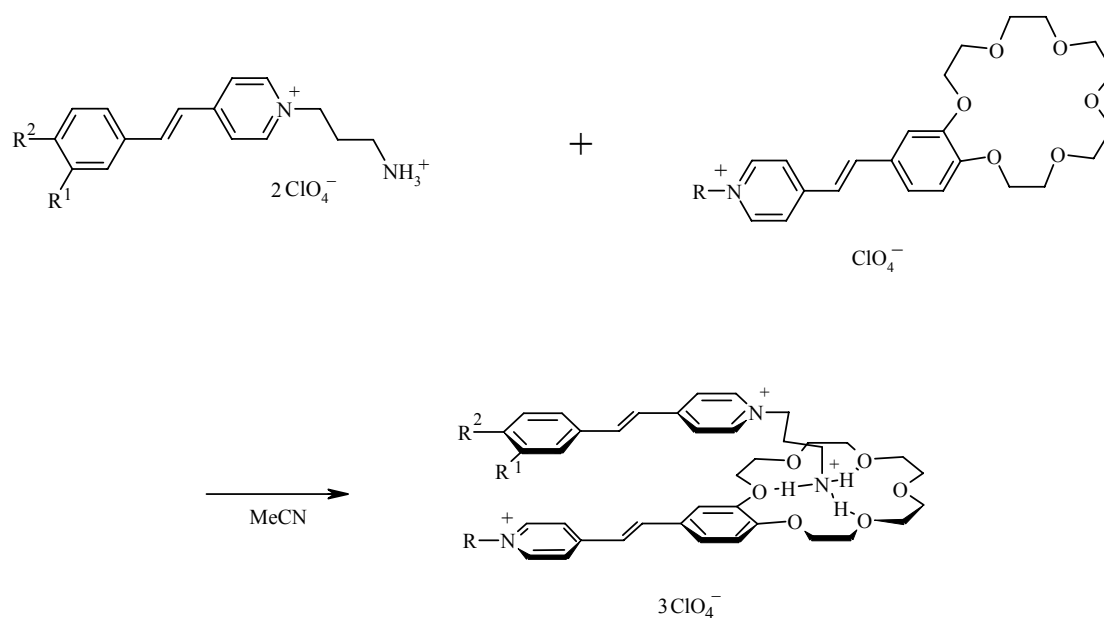


Схема 19.

Измерения констант устойчивости псевдодимерных комплексов показали, что они мало зависят от природы заместителей в бензольном цикле аммонийпропильного производного стирилового красителя. Они достаточно высоки для успешного осуществления в них реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения.

Облучение псевдодимерных комплексов приводило к образованию циклобутанов, причем наблюдалось во всех случаях образование одного из многих возможных изомеров циклобутана (схема 20), что указывает на решающую роль супрамолекулярной предорганизации для стереоспецифического протекания этой фотореакции.

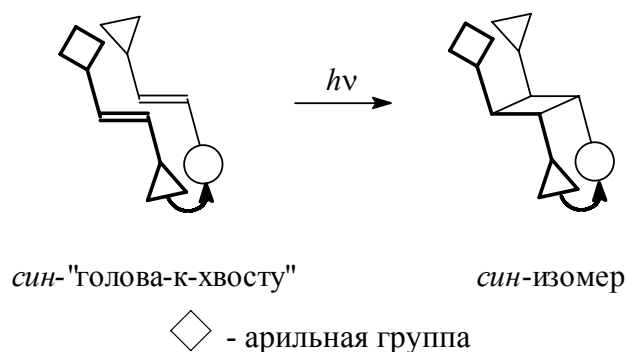


Схема 20.

Представляло интерес исследовать, как влияет вторая двойная связь С=С в краунсодержащих бутадиенильных красителях на их способность к комплексобразованию и фотохимические свойства.

Если у атома азота остатка бензотиазолия бутадиенильного красителя находится заместитель с терминальной сульфогруппой, добавление ионов магния вызывает образование димерного комплекса. Облучение светом этого комплекса приводит к регио- и стереоспецифической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (схема 21). Она идет с участием только одной двойной связи бутадиенильного красителя. При этом образуется единственный из многих возможных изомеров циклобутана. Реакция протекает с квантовыми выходами, достигающими 0.35, существенно более высокими, чем в случае стироловых красителей [58].

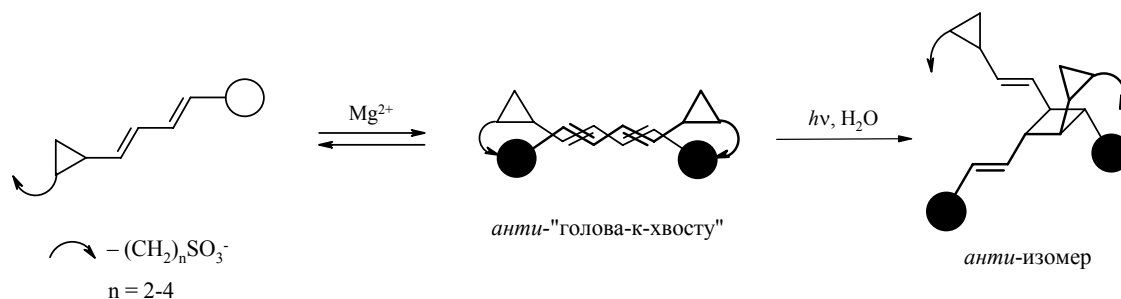


Схема 21.

Сэндвичевые, биссэндвичевые, псевдосэндвичевые и биспсевдосэндвичевые комплексы

Интересные результаты были нами получены при исследовании сэндвичевых комплексов бискраунсодержащих красителей и их фотохимических реакций. Нам удалось сделать рентгеноструктурный анализ сэндвичевого комплекса краунсодержащего стирилового красителя **17** с ионом калия (рис. 7).

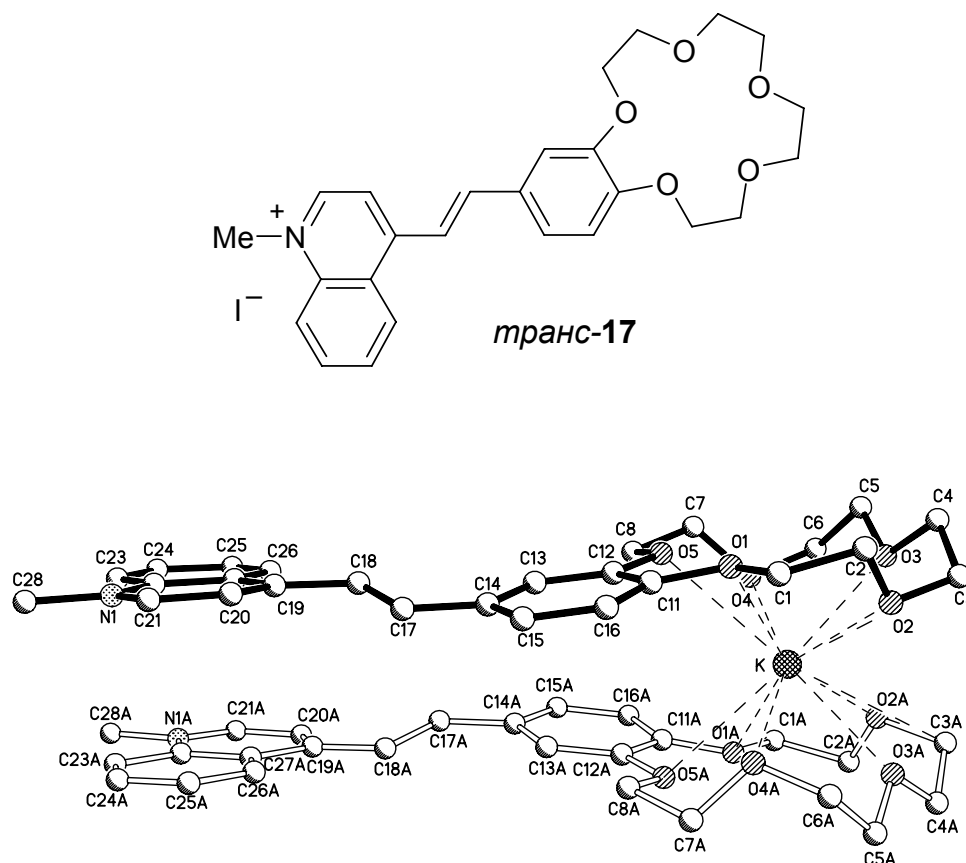


Рис. 7. Фронтальная проекция комплекса *транс-17* с KI.

Сопряженные фрагменты этого комплекса благодаря стэкинг-взаимодействиям располагаются один над другим [59], что должно благоприятствовать протеканию реакции фотоциклоприсоединения в сэндвичевых комплексах.

Действительно, облучение комплекса с ионом бария бискраунсодержащего стирилового красителя (**18**) приводит к образованию двух изомерных циклобутанов, а также к увеличению прочности связывания иона металла (схема 22). При этом “молекулярный пинцет” превращался в “молекулярный капкан”, а при фотооблучении в максимум поглощения циклобутанов протекала обратная реакция с образованием исходного сэндвичевого комплекса. Квантовый выход обратной реакции был намного выше, чем прямой реакции, что, возможно, связано со стерическими напряжениями в образующихся циклобутанах [27].

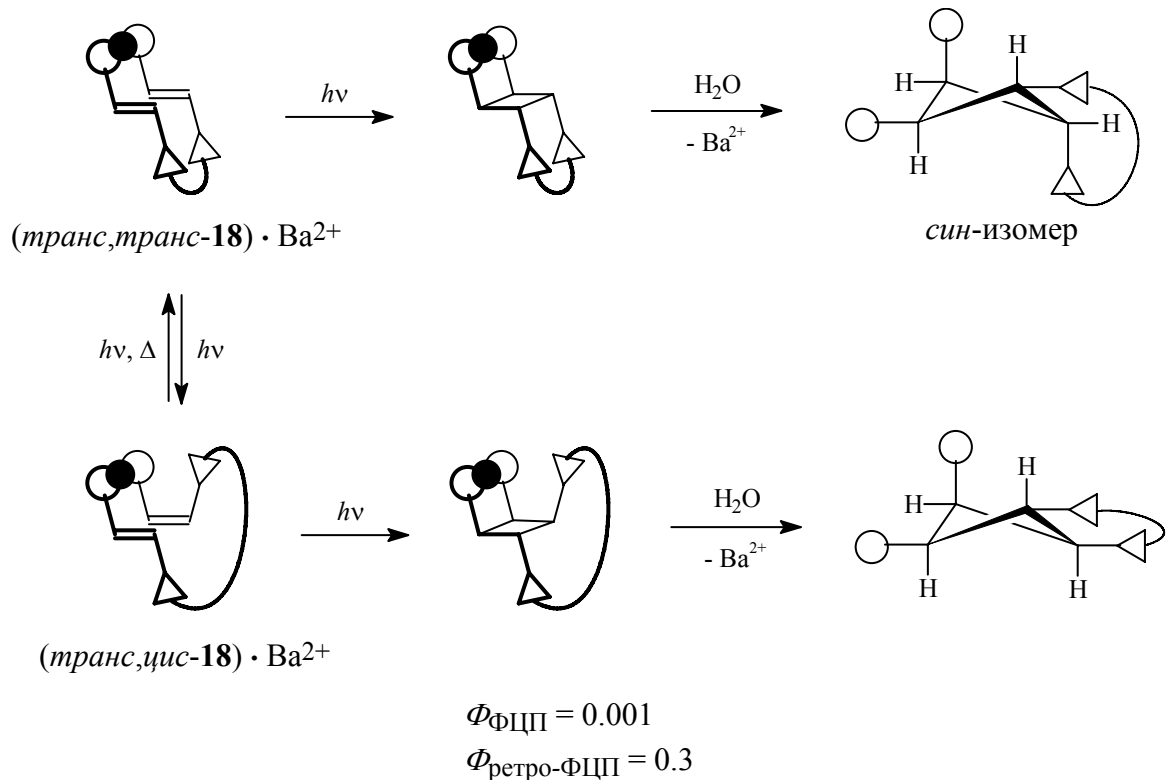


Схема 22.

Было установлено, что присутствие ковалентного мостика, связывающего два непредельных фрагмента соединения, не является необходимым условием протекания реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения. При добавлении ионов большого ионного радиуса к гетарилфенилэтиленам также образуются сэндвичевые комплексы с преобладающей конформацией, представленной на схеме 23. Облучение их светом приводило к образованию с высоким квантовым выходом смеси двух циклобутанов, содержащей больше *син*-изомера. На соотношение изомеров циклобутанов в смеси можно эффективно влиять, добавляя в исходный раствор двухосновные кислоты, что существенно увеличивает содержание *син*-изомера. Наблюдаемый эффект связан, по-видимому, с дополнительной стабилизацией конформации сэндвичевого комплекса, благоприятной для реакции фотоциклоприсоединения, молекулой кислоты посредством образования двух водородных связей [60].

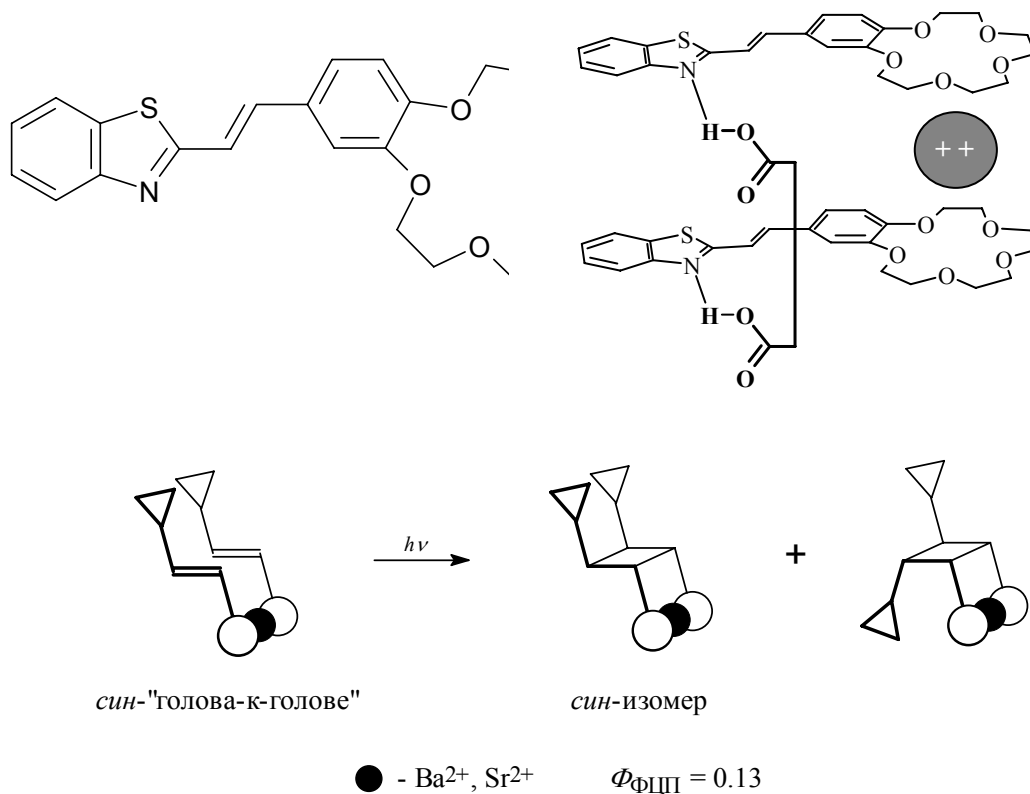


Схема 23.

Новые возможности самосборки светочувствительных наноразмерных систем появляются при исследовании комплексообразования бискраунсоодержащего стильбена (19). Взаимодействие с ионами магния и кальция приводит к образованию комплексов стехиометрии 1 : 1 и 1 : 2. С ионами большого ионного радиуса образуются, по-видимому, двойные сэндвичевые комплексы (схема 24). Исследование методом ЯМР позволяет сделать предположение о структуре таких комплексов. При образовании комплексов сигналы протонов двойных связей и ароматических фрагментов стильбена в основном сдвигаются в сильные поля. Это может происходить только в случае, если протоны одного компонента попадают в конуса экранирования другого компонента, т. е. при их взаимном расположении один над другим [61].

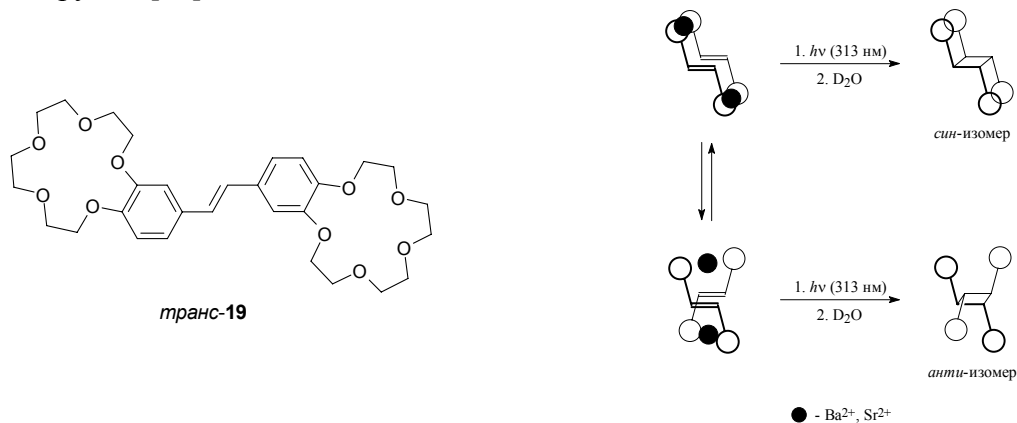


Схема 24.

Дополнительные данные о структуре комплексов этого типа были получены при исследовании реакции [2+2]-циклоприсоединения бискраунсодержащего стильбена (**19**). Облучение светом комплексов стильбена с ионами большого ионного радиуса привело к образованию двух изомерных циклобутанов со значительным преобладанием в продуктах реакции *син*-изомера [61].

При исследовании бискраунсодержащих стироловых красителей возникают перспективные возможности для самосборки светочувствительных наноразмерных систем с участием водородных связей [62,63]. Так, добавление перхлората пропандиаммония к красителю этого типа приводит за счет формирования водородных связей с двумя краун-эфирными фрагментами к появлению псевдосэндвичевого комплекса. Облучение этого псевдосэндвичевого комплекса дает единственное производное циклобутана, которое по данным ЯМР имеет строение *син*-изомера (схема 25) [63].

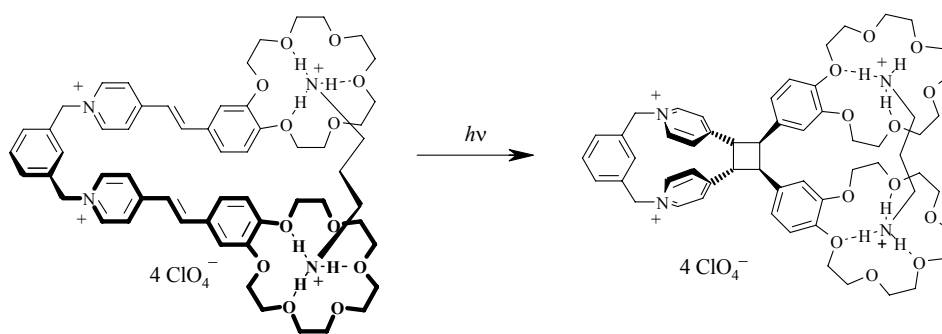


Схема 25.

Бимолекулярные и тримолекулярные комплексы с переносом заряда

Мы предположили, что образование водородных связей может быть использовано для значительного увеличения устойчивости комплексов с переносом заряда и для пространственной предорганизации компонентов комплекса для более эффективного взаимодействия [64,65].

В качестве акцепторных компонентов были выбраны производные аналогов виологена [66], содержащие аммонийные группы, которые, как известно, образуют с краун-эфирами посредством водородных связей прочные комплексы. В качестве донорного компонента был выбран бискраунсодержащий стильбен (**20**), способный к дитопному комплексообразованию [67]. При смешивании их бесцветных растворов возникает глубокая темнокоричневая окраска, указывающая на взаимодействие компонентов с образованием комплекса с переносом заряда (**21**) (схема 26) [64,68].

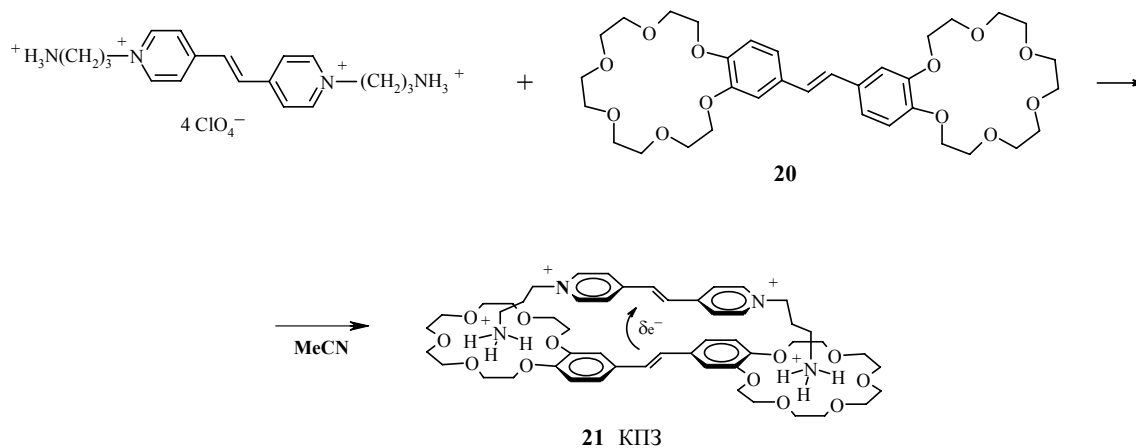


Схема 26.

Действительно, в спектре поглощения появляется характерная, интенсивная полоса переноса заряда при 500 нм (рис. 8).

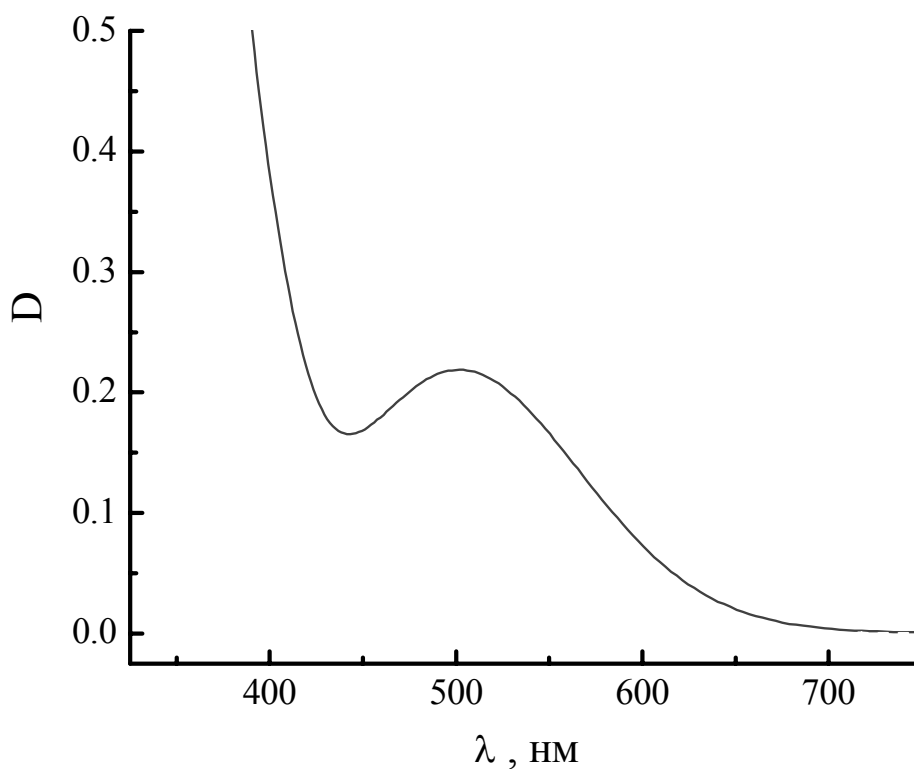


Рис. 8. Спектр поглощения комплекса с переносом заряда 20 в MeCN.

Спектры ЯМР позволяют определить структуру полученных комплексов с переносом заряда. При образовании комплексов сигналы протонов двойных связей и ароматических фрагментов сдвигаются в сильные поля. Это может происходить

только в случае, если протоны одного компонента попадают в конуса экранирования другого компонента, т. е. при их взаимном расположении один над другим.

Добавление ионов бария или кальция к растворам комплексов с переносом заряда приводит к вытеснению акцепторного компонента и образованию комплексов краунсодержащего стильбена с ионами металлов (схема 27). Этот процесс сопровождается исчезновением длинноволновой полосы переноса заряда. Наиболее интересные изменения при этом происходят в спектрах флуоресценции. Исходный комплекс с переносом заряда не флуоресцирует, однако добавление ионов бария или кальция приводит к сильному разгоранию флуоресценции, которое обусловлено образованием комплексов стильбена с ионами металлов. Поскольку эта реакция ионселективная, комплексы с переносом заряда могут быть использованы в качестве флуоресцентных молекулярных сенсоров при определении ионов бария и кальция [69].

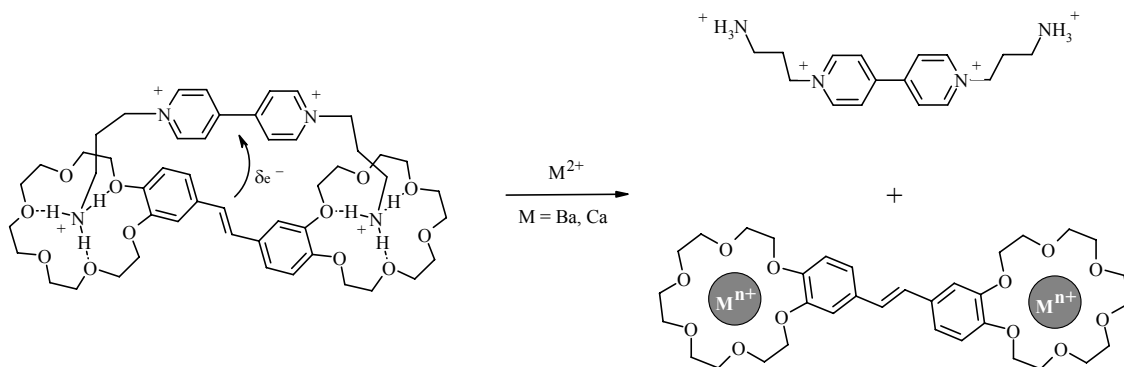


Схема 27.

Эффект стабилизации с помощью водородных связей столь велик, что позволяет получать достаточно экзотические тримолекулярные комплексы с переносом заряда (схема 28). Действительно, при добавлении к комплексу (21) краунсодержащего стильбена (20) мы наблюдали в области 500 нм значительное увеличение интенсивности длинноволновой полосы переноса заряда [69]. В одном случае нам удалось расшифровать пространственную структуру тримолекулярного комплекса с переносом заряда с помощью рентгеноструктурного анализа. Полученные результаты подтвердили ранее высказанное предположение о координации аммонийных групп акцепторной компоненты с краун-эфирными фрагментами двух молекул стильбенов [70].

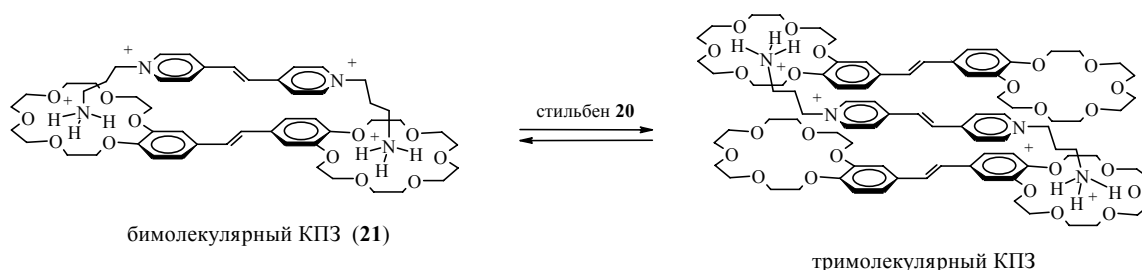


Схема 28.

Нами была изучена динамика возбужденных состояний бимолекулярного (21) и тримолекулярного комплексов с переносом заряда с помощью фемтосекундной спектроскопии [71]. Возбуждение в полосе поглощения комплекса 1 : 1 с переносом заряда ведет к самому низкому возбужденному состоянию с переносом электрона. После очень быстрой внутренней колебательной релаксации возбужденное состояние переходит в основное состояние в результате обратного переноса электрона с временной константой 540 фс. Тримолекулярный комплекс демонстрирует очень похожую динамику возбужденного состояния, но обратный перенос электрона в этом случае происходит в два раза медленнее, что, вероятно, связано с большей делокализацией электрона.

Комплексы мероцианиновых и открытых форм

Известно, что спиронафтоксазины обладают выраженными фотохромными свойствами и высокой устойчивостью к фотодеградации, что сделало их перспективными для практического применения [72]. Можно было ожидать, что краунсодержащие спиронафтоксазины, которые претерпевают фотоиндуцированную изомеризацию между электрически нейтральной спироформой и цвиттерионной мероцианиновой формой (схема 29), будут изменять при этом свою комплексообразующую способность.

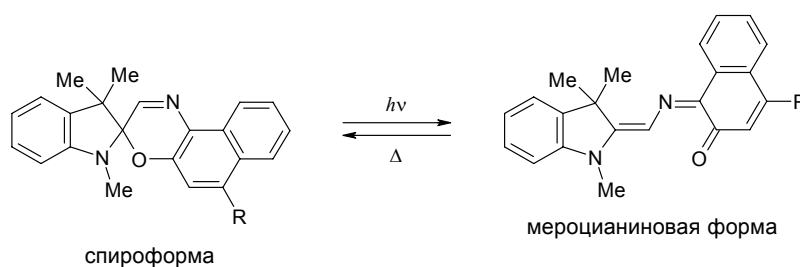


Схема 29.

В этой связи представляют интерес спиронафтоксазины, содержащие сопряженный с хромофором краун-эфирный фрагмент (22), поскольку в этом случае следует ожидать наибольшего влияния на их спектральные и фотохимические свойства. Добавление к ним катионов щелочных и щелочноземельных металлов приводит к образованию комплексов по краун-эфирному фрагменту (схема 30). При облучении светом происходит их фотоизомеризация из спироформы в мероцианиновую, которая характеризуется

уменьшением скорости обратного термического превращения в спироформу. То есть комплексообразование стабилизирует мероцианиновую форму [73].

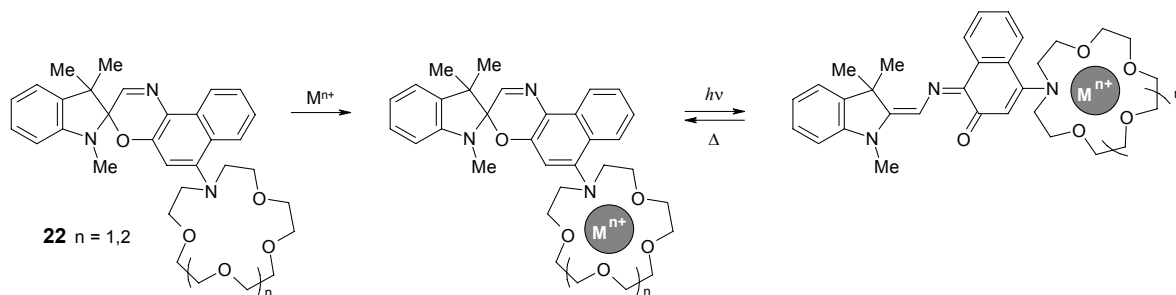


Схема 30.

При этом константы устойчивости комплексов мероцианиновой формы оказались ниже соответствующих констант для спироформы. Таким образом, фотоизомеризация (**22**) приводит к уменьшению их способности связывать катионы металлов.

Нафтопираны в последние годы вызывают большой интерес благодаря их применению в фотохромных оптических линзах и перспективных материалах для записи и хранения информации [74]. Как и в случае спиронафтоксазинов, фотохромизм нафтопиранов включает в себя разрыв связи O-C пиранового кольца в результате электроциклической реакции (схема 31).

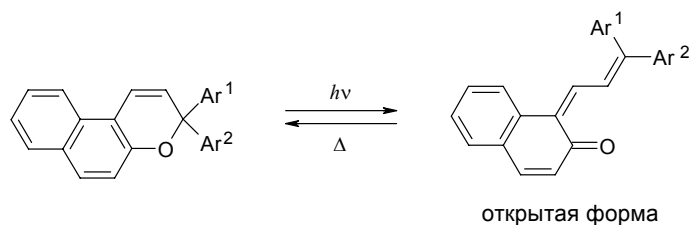


Схема 31.

Среди краунсодержащих нафтопиранов наибольший интерес представляют соединения, у которых краун-эфирный фрагмент находится в арильной группе, так как в этом случае в результате облучения образуется открытая форма, включающая сопряженный краун-эфирный фрагмент на наиболее близком от хромофора расстоянии. Добавление катионов кальция к нафтопирану (**23**) приводит к связыванию краун-эфирным фрагментом. При облучении образуется окрашенная открытая форма комплекса (схема 32), при этом константа скорости темного обесцвечивания уменьшается [75].

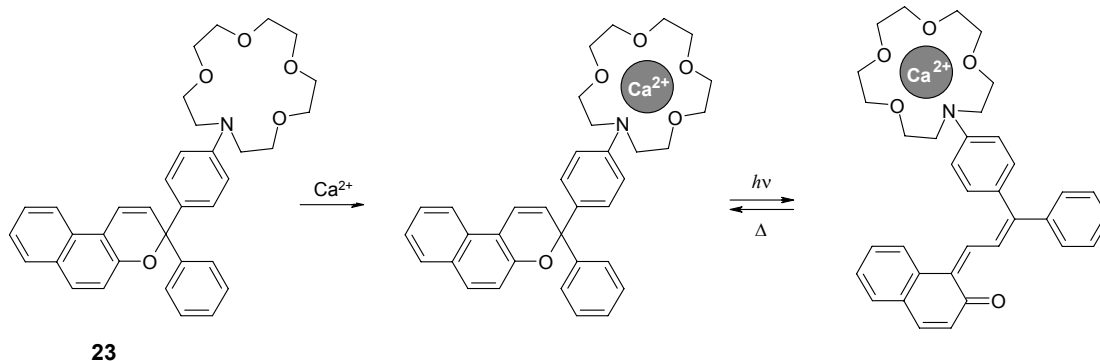


Схема 32.

Нами была измерена константа комплексообразования открытой формы с катионом кальция. Она оказалась почти на порядок меньше, чем у исходного нафтопирана (**23**).

Таким образом, как и в случае спинонафтоксазина, фотоизомеризация нафтопирана приводит к уменьшению его способности к связыванию катиона металла.

Краткое заключение

Уникальный комплекс характеристик, необходимых для построения светочувствительных и светоизлучающих наноразмерных систем, был найден у ранее неизученных гибридных структур на основе непредельных и макроциклических соединений, которые обладают: 1) доступностью с точки зрения органического синтеза, 2) способностью к молекулярному фотопереключению с высокой эффективностью, 3) свойством в зависимости от структуры претерпевать различные типы фотохимических превращений, 4) склонностью к самопроизвольной организации в разнообразные наноразмерные архитектуры.

Полученные нами результаты позволяют рассчитывать на достаточно широкое практическое использование краунсодержащих непредельных соединений и их комплексов: в качестве селективных хромо- и флуороионофоров [45,14-16,19] включая небольшие органические молекулы и катионы металлов; при создании фотохромных и фотофлуоресцентных материалов [45,50,53]; в качестве фотохромных ионофоров в фотоуправляемом транспорте ионов через мембраны [76] в полимерных [77] и фотопереключаемых пленках Ленгмюра-Блоджетт [78-83]; для оптической записи и хранения информации [45,53]; для фотоуправляемой экстракции ионов металлов из воды; в молекулярной электронике при создании фотопереключаемых молекулярных устройств [45,50]; в качестве лазерных красителей [22].

3. Супрамолекулярные системы на основе циклодекстринов

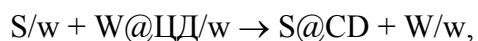
Псевдоротахсановые комплексы

Проблеме движущих сил самоорганизации супрамолекулярных систем на основе циклодекстринов в последнее время было уделено определенное внимание.

Рассматривались следующие причины: электростатическое взаимодействие, ван-дер-Ваальсово взаимодействие, гидрофобное взаимодействие, водородное связывание, высвобождение конформационного напряжения, удаление находящейся в полости высокоэнергетической воды, взаимодействие с переносом заряда [85]. В результате подробного рассмотрения авторы пришли к следующему заключению. «Движущие силы, ведущие к образованию комплексов включения с ЦД, должны включать электростатическое, ван-дер-Ваальсово и гидрофобное взаимодействия, водородное связывание и взаимодействие с переносом заряда. Однако, благодаря энтальпийно-энтропийной компенсации, высвобождение конформационного напряжения и выброс высокоэнергетической воды из полости не может рассматриваться в качестве значимого энергетического вклада, вызывающего комплексообразование, и изменения энтальпии и энтропии при комплексообразовании не являются хорошим критерием, который следует использовать для суждения о наличии и важности конкретной движущей силы. Тем не менее, многовариантный количественный анализ типа структура-активность не только полезен для предсказания констант связывания комплексов включения, но и может проиллюстрировать, какая из движущих сил важна в конкретной системе. Обычно находят, что ван-дер-Ваальсово и гидрофобное взаимодействия вносят главный вклад в движущие силы комплексообразования, в то время как электростатическое взаимодействие и водородное связывание могут оказывать значительное влияние на конформацию индивидуальных комплексов включения». В качестве комментария отметим, что, так называемая, энтальпийно-энтропийная компенсация отнюдь не является универсальным свойством всех комплексов с участием ЦД. И поэтому ее наличие или отсутствие должно обсуждаться в каждом конкретном случае, если внимание сосредоточено на термодинамических свойствах комплексов.

В этой цитате, однако, отсутствует ответ на возможный вопрос: какое из рассмотренных взаимодействий является первичным, то есть сначала заставляет некую неполярную молекулу внедриться в полость, а какое является вторичным, т.е. способствует удержанию частицы в полости и выбору преимущественной ориентации ее внутри полости. Попробуем ответить на этот вопрос.

Поскольку первым называются электростатическое и ван-дер-Ваальсово взаимодействия (ЭВ и ВВ), с них и начнем. Если рассмотреть роль ЭВ и ВВ в равновесии:



здесь S – молекула растворенного вещества, W – одиночные (высокоэнергетические) молекулы воды, случайно попавшие в полость ЦД, w – молекулы воды в объеме, то формально их роль значима, т.к. образование комплекса $S@CD$ выводит и субстрат и ЦД из раствора, и, тем самым, способствует сдвигу равновесия вправо, т.к., по крайней мере, энергия сольватированной водой частицы S/w заведомо хуже энергии комплекса $S@CD$, хотя бы потому, что в большинстве случаев мы имеем дело с плохо гидратируемой молекулой неполярного органического соединения. Однако это рассмотрение не объясняет,

что именно заставляет частицу внедриться в полость. А такой способностью, на наш взгляд, обладает гидрофобное взаимодействие.

В теоретическом аспекте гидрофобное взаимодействие рассматривают в рамках общей проблемы влияния среды на межмолекулярные взаимодействия. Внедрение неполярного соединения в воду вызывает нарушение образуемой молекулами воды пространственной сетки прочных водородных связей. Для такого внедрения требуется значительная затрата энергии, т.е. повышается свободная энергия системы (изохорно-изотермический потенциал, или энергия Гельмгольца). В результате неполярные молекулы в воде начинают притягиваться, образуя агрегаты, поскольку при их сближении термодинамически невыгодные контакты с водой в той или иной степени устраняются, и свободная энергия системы понижается. При наличии в воде молекул ЦД, обладающих полостью подходящих размеров, молекула растворенного вещества выталкивается в нее и оказывается изолированной от дальнейшего воздействия воды. И уже далее электростатическое и ван-дер-Ваальсово взаимодействия, а также взаимодействие с переносом заряда и водородное связывание способствуют удержанию молекулы субстрата внутри полости ЦД, тогда как, например, диполь-дипольное взаимодействие зачастую и определяет взаимную ориентацию субстрата и ЦД. Таким образом, удастся понять, почему, в частности, растворение в воде нафталина вызывает его стремление к образованию димеров, и почему димеры оказываются внедренными в полость ЦД.

Комплексы гость/хозяин спин-меченых молекул-гостей с циклодекстринами в водных растворах

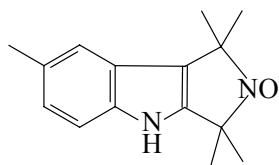
Циклодекстрины (ЦД) – циклические олигомеры глюкозы – благодаря наличию гидрофобной полости образуют комплексы гость-хозяин со многими органическими соединениями [85-90]. Эти комплексы в последние годы вызывают большой интерес по нескольким причинам. Во-первых, связывание с ЦД резко увеличивает растворимость в воде и тем самым позволяет транспортировать многие лекарственные соединения [91], а также экстрагировать из биомембран биологически важные гидрофобные молекулы, такие как холестерин [92]. Во-вторых, в полостях ЦД существенно изменяются фотофизические свойства и реакционная способность молекул-гостей [85-90, 93-96]. Так, у ароматических углеводов и гетероциклов увеличивается квантовый выход флуоресценции [93]; в тройных комплексах, содержащих две молекулы гостей - нафталина и циклогексана, возникает фосфоресценция нафталина при комнатной температуре [94]; обнаружено каталитическое ускорение гидролиза сложных эфиров [95] и стабилизация короткоживущих радикалов в присутствии ЦД [96].

Комплексам включения ЦД с различными классами соединений посвящено большое число исследований с использованием различных методов, включая спектроскопию ЭПР (см. обзоры [85-91, 93] и статьи [97-103]). Использование спин-меченых молекул-гостей представляет особый интерес, поскольку из спектров ЭПР можно в принципе определить не только термодинамические параметры связывания, полярность окружения, но и динамику молекул-гостей внутри полости, что важно для понимания характера связи гость-хозяин, а также

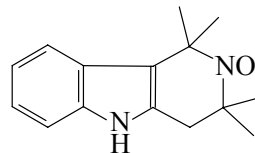
механизмов релаксации электронного возбуждения и реакционной способности молекул-гостей.

Комплексы спин-меченых флуорофоров с циклодекстринами [104, 105]

Одним из важных классов молекул-гостей являются производные ароматического гетероцикла индола. Индол, входящий в состав аминокислоты триптофана, является флуоресцирующей молекулой, что позволяет в принципе использовать его спин-меченые производные как двойные молекулярные зонды: оптические и спиновые. Целью настоящей работы было исследование методом ЭПР комплексов включения двух спин-меченых производных индола, имеющих одинаковую молекулярную массу, но различную химическую структуру, с β - и γ -циклодекстринами в водном растворе.



МК5



К6

Мы исследовали спектры ЭПР в водном растворе и провели квантово-химические расчеты комплексов гость-хозяин β - и γ -циклодекстринов (ЦД) с двумя спин-мечеными производными индола, имеющими одинаковую молекулярную массу, но различную структуру. В присутствии ЦД уменьшается полярность окружения NO группы и возрастает время корреляции вращения (τ_R) молекул-гостей (рис. 9).

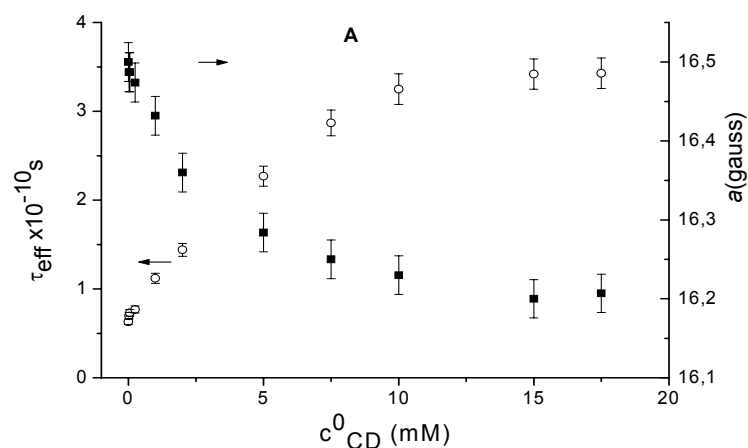


Рис. 9. Зависимости параметра полярности (a) и эффективного времени корреляции вращения (τ_{eff}) от концентрации γ -ЦД для спинового зонда МК5. Концентрация зонда 2×10^{-5} М, температура 20°C .

Мы показали, что с γ -ЦД оба производных индола образуют комплексы со стехиометрией 1:1, причем их константы связывания различаются более, чем в два

раза. Из моделирования спектров ЭПР определены ориентация индольного кольца под углом 30° - 60° к плоскостям γ -ЦД и коэффициенты вращательной диффузии для этих комплексов, которые соответствуют гидродинамическому объему одной молекулы γ -ЦД. В отличие от γ -ЦД времена τ_R в комплексах с β -ЦД соответствуют гидродинамическому объему, значительно большему, чем объем β -ЦД, окружение молекул гостей более гидрофобно и практически отсутствует спиновый обмен с ионами Ni из водного раствора. Эти результаты согласуются с димерной структурой β -ЦД в комплексе и ориентацией длинной оси молекулы гостя вдоль оси димера. Методом РМЗ со стандартным набором параметров рассчитаны энергии и геометрия всех комплексов. Полученные энергетически устойчивые структуры 1:1 комплексов с γ -ЦД и 1: 2 комплексов с β -ЦД согласуются с экспериментальными данными.

Комплексы гость-хозяин спин-меченых аналогов холестерина с ЦД. Исследование методами ЭПР спектроскопии и квантовой химии

Комплексы гость/хозяин холестерина и других стероидов с ЦД могут иметь важные применения при транспорте лекарственных стероидных препаратов и регуляции уровня холестерина в плазме, биомембранах и других клеточных структурах [106-109]. В настоящей работе [110] для изучения закономерностей образования и структуры таких комплексов мы использовали спин-меченые аналоги холестерина – 3-доксилхолестан (CSL) и 3-доксил-17 β -гидрокси-5 α -андростан (ASL), а в качестве циклодекстринов (ЦД) – гидроксипропил- β -ЦД и метил- β -ЦД.

Ранее эти спиновые зонды неоднократно использовались при изучении липидных мембран [101-103]. В настоящей работе впервые получены комплексы этих аналогов холестерина с гидроксипропил-бета-ЦД (hpbcd) и метил-бета-ЦД (mbcd).

Образование комплексов гость/хозяин ASL и CSL с ЦД обнаружено по резкому увеличению растворимости ASL и CSL, увеличению релаксационного вращательного уширения и параметра гидрофобности окружения репортерской NO группы в этих молекулах. Моделирование спектров ЭПР комплексов показало, что вращение комплексов существенно анизотропно, причем (длинная) ось симметрии тензора диффузии приблизительно совпадает с осью Y в системе главных осей тензоров g-фактора и сверхтонкого взаимодействия радикального фрагмента.

Методом растворимости и путем теоретического моделирования изотерм связывания определены стехиометрия и константы образования комплексов. Для комплексов ASL с обоими ЦД преобладает стехиометрия 1:1, для комплексов CSL – стехиометрия 1:2 (рис. 10).

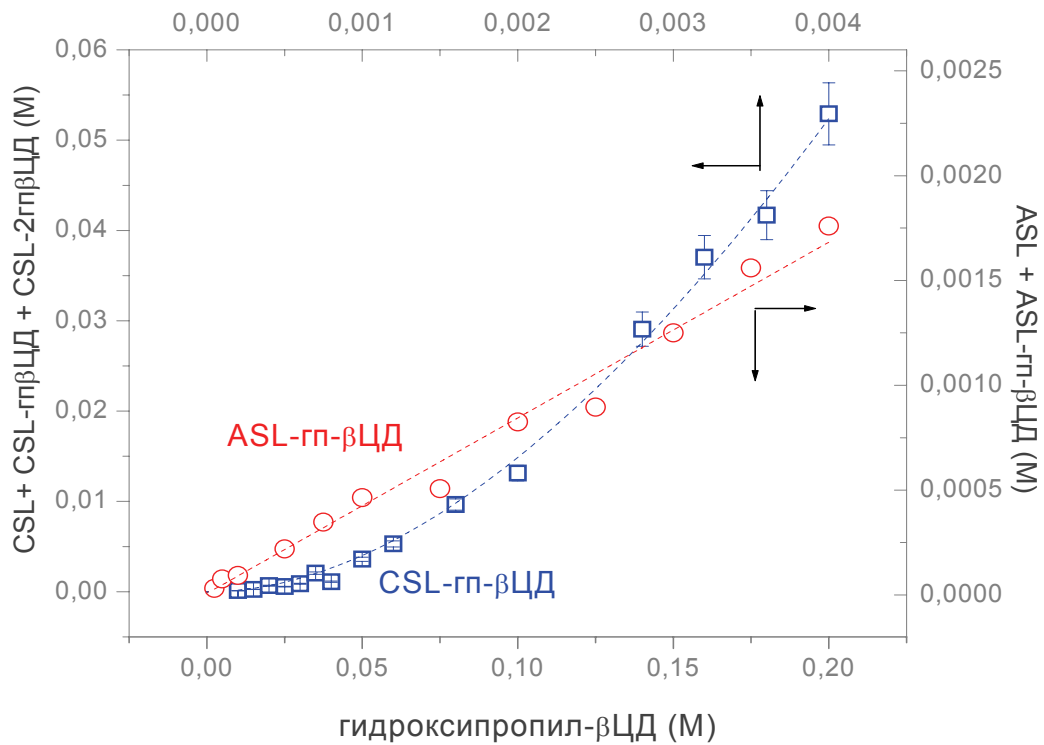
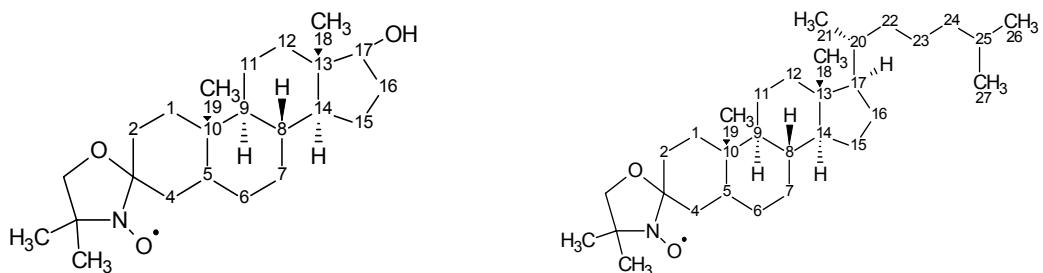


Рис. 10. Зависимости концентрации холестеранового (CSL (□)) и андростанового (ASL (○)) спиновых зондов в водном растворе от концентрации гидроксипропил-βЦД. Температура 295 К. Пунктирные линии – моделирование с использованием метода наименьших квадратов.

Константы связывания обеих молекул-гостей с *mbcd* больше, чем с *hrbcd*, по-видимому, вследствие большего размера гидрофобной полости в *mbcd*.



Определены параметры динамической структуры комплексов: константы скорости спинового обмена с парамагнитными ионами никеля и гидрофобность окружения репортерской NO группы, из которых следует, что NO группы не экспонированы в водную фазу, а находятся в полости ЦД или на границе полости с водной фазой. В результате квантово-химических расчетов методом РМЗ получены наиболее устойчивые по энергии структуры всех комплексов (рис. 11),

которые качественно согласуются с экспериментальными данными по спиновому обмену и гидрофобности окружения NO группы. Наиболее устойчивым структурам соответствует локализация NO группы внутри полости ЦД вблизи поверхности ЦД.

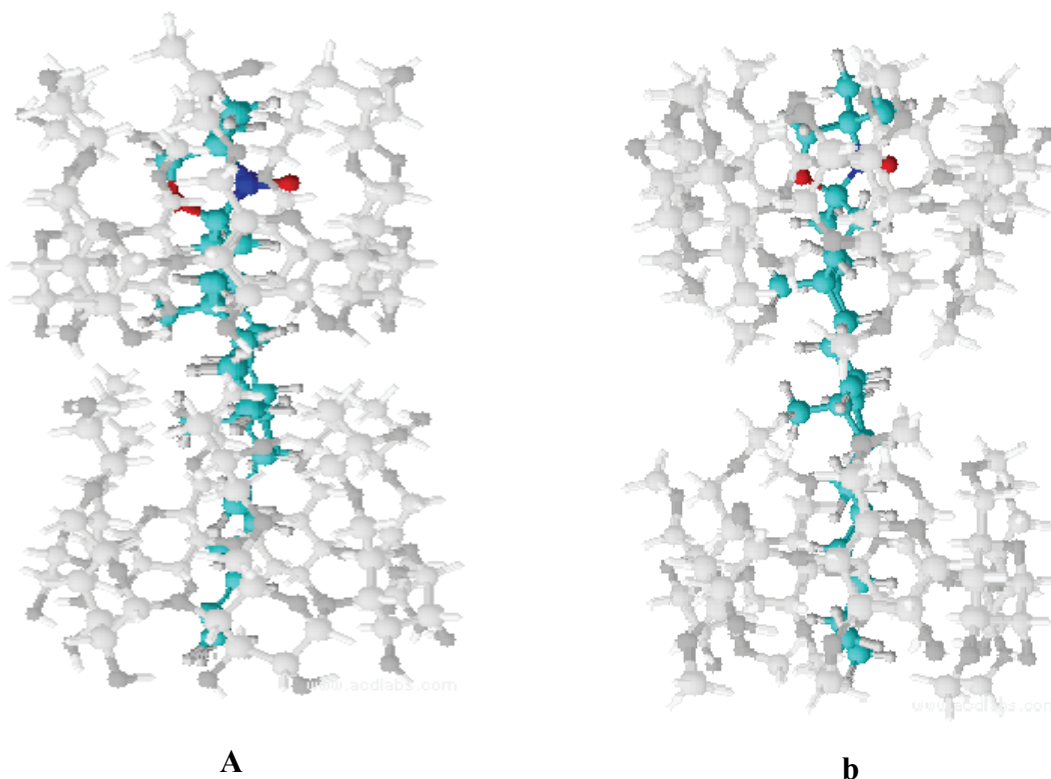


Рис. 11. Наиболее устойчивые структуры комплексов CSL с hpbCD (а) и с mbCD (б), рассчитанные методом РМЗ.

Путем моделирования спектров ЭПР комплексов определены коэффициенты их вращательной диффузии вокруг длинной и коротких осей комплексов, а из этих параметров – гидродинамические размеры комплексов, которые свидетельствуют об образовании ассоциатов комплексов с молекулами воды и ЦД в водных растворах.

Псевдоротацановые комплексы гость-хозяин спин-меченых жирных кислот с циклодекстринами

Комплексы включения длинноцепочечных жирных кислот (ЖК) с циклодекстринами (ЦД) интересны с нескольких точек зрения. Во-первых, эти комплексы, в которых одна или несколько молекул ЦД «надеты» на углеводородную цепь, являются моделями ротацанов, или “молекулярных моторов”, которые могут найти применение в нано- и молекулярной технологии [111]. Во-вторых, ЖК входят в состав основных компонентов биомембран – фосфолипидов и сфинголипидов, из которых они образуются в результате некоторых патологических процессов. При этом изменяется ионная проницаемость мембран и молекулярная динамика фосфолипидов.

Используя комплексообразование с ЦД, в принципе, можно извлекать ЖК или вводить их в липидные мембраны, т.е. регулировать физико-химическое состояние мембран в норме и патологии, что представляет большой интерес для медицинских применений ЦД.

Взаимодействию ЖК с циклодекстринами посвящено значительное число исследований [112-117]. Образование комплексов включения было обнаружено по увеличению растворимости ЖК в присутствии ЦД, которое зависит от длины углеводородной цепи ЖК [111,113,114]. Для монослоев ЖК с длиной цепи от C₁₄ до C₁₆, имеющих в качестве субфазы водный раствор β-ЦД, происходит десорбция ЖК, скорость которой линейно уменьшается с увеличением длины цепи [117].

Зависимость растворимости в присутствии ЦД от длины цепи ЖК показывает, что с ростом длины цепи возрастает число молекул ЦД, связывающихся с одной молекулой ЖК, однако это число существенно варьирует у разных авторов [111,113,114].

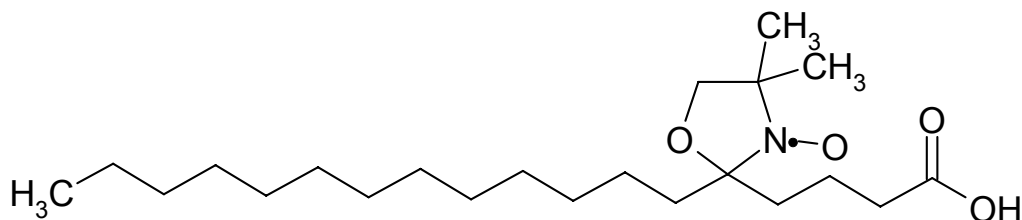
Следует отметить также, что применение метода растворимости для определения констант связывания длинноцепочечных ЖК не очевидно, поскольку этот метод не учитывает образования мицелл ЖК.

Как было отмечено, метод спиновых меток позволяет получить информацию о межмолекулярных взаимодействиях, структуре и динамике комплексов включения, трудно доступную для других физических методов.

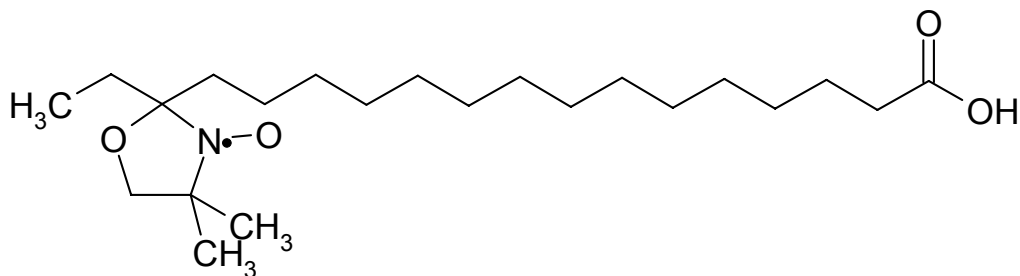
Целью данной работы [118] являлось исследование комплексообразования спин-меченых стеариновых кислот с циклодекстринами с использованием ЭПР спектроскопии и квантово-химических расчетов.

В качестве молекул-хозяев использовали гидроксипропил-β-ЦД (hpbCD), который в отличие от немодифицированного β-ЦД значительно лучше растворим в воде, а в качестве молекул-гостей - два спин-меченых изомера стеариновой кислоты – 5-доксил и 16-доксил стеараты (5-дск и 16-дск), в которых репортерская доксильная группа находится соответственно вблизи полярной карбоксильной группы или на конце углеводородной цепи. Такой выбор молекул-гостей позволил выявить влияние карбоксильной группы и ее заряда на стехиометрию связывания и динамическую структуру комплексов включения. Кроме того, доксильные группы в 5-dsa и 16-dsa могут играть роль «стопперов» при «надевании» одной или нескольких молекул ЦД на углеводородную цепь для получения аналогов ротаксанов.

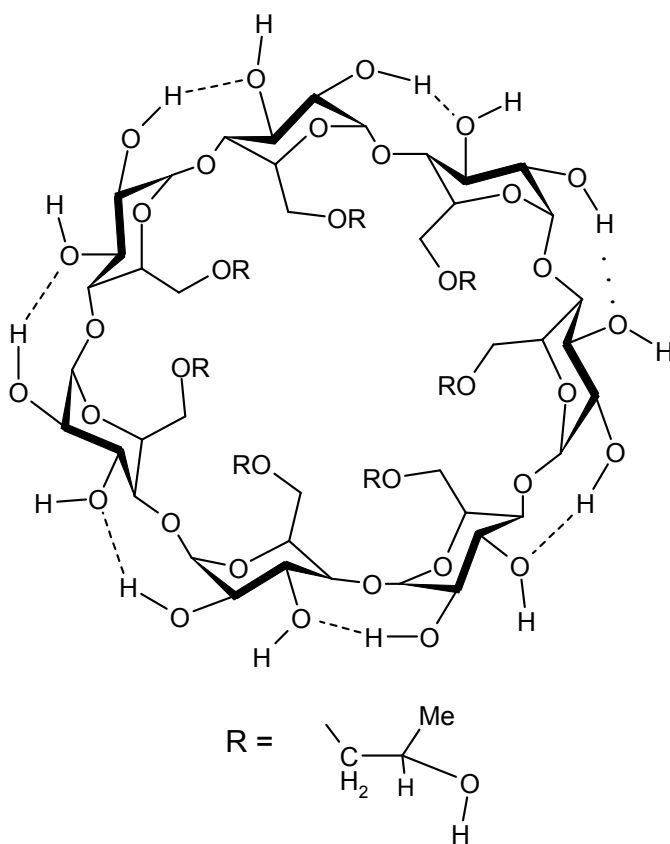
Из изучения спинового обмена комплексов с парамагнитными ионами получена информация о локализации репортерской группы молекул-гостей в комплексах.



5-дск



16-дск



Hydroxypropyl- β -cyclodextrin

Взаимодействие дск с hpbCD приводит к увеличению времени корреляции вращения (τ_R), вследствие разворачивания клубковых конформаций свободных дск при связывании ЦД и увеличению параметра гидрофобности окружения NO группы (h) вследствие ее контакта с полостью ЦД. Зависимости (τ_R), и h от концентрации hpbCD для 5-дск и 16-дск состоят из двух участков: начальный участок быстрого увеличения (τ_R), и h и последующее медленное возрастание этих параметров, что обусловлено последовательным связыванием двух (при pH 7.9) или трех (pH 3.5) молекул hpbCD (см. рис. 12а,б).

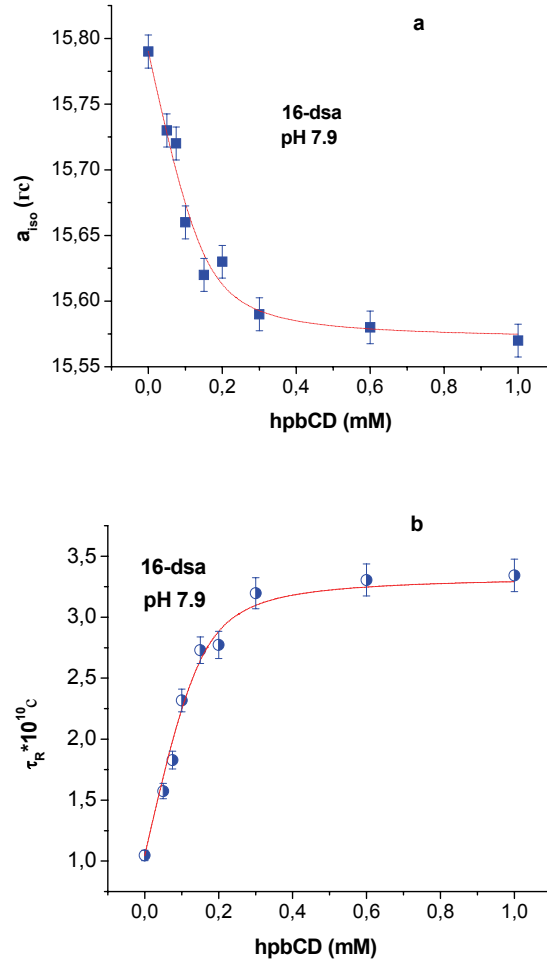


Рис. 12а,б. Зависимости параметров a_{iso} и (τ_R) , от концентрации hpbCD на участках «быстрого» изменения этих параметров для 16-дск (сплошные линии) и наилучшие расчетные зависимости этих параметров (пунктир). Константы связывания, определенные из моделирования экспериментальных зависимостей, даны в таблице 3. Концентрации 16-дск 0.15 мМ.

Путем моделирования концентрационных зависимостей τ_R и h мы показали, что константы связывания (K), для обоих участков изотерм связывания различаются более, чем на полтора порядка (соответственно $K_1 \cong 2.8 \cdot 5 \cdot 10^4$ и $K_2 \cong 9 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$). Результаты интерпретированы в модели, в которой первая молекула hpbCD «надевается» на ацильную цепь так, что контактирует с доксильной группой. При больших концентрациях hpbCD и неионизированной карбоксильной группе с обеими дск связываются две дополнительные молекулы hpbCD - по углеводородному хвосту и головной части, включающей COOH группу. В случае ионизированной карбоксильной группы только одна дополнительная молекула hpbCD связывается по участкам, не содержащим группы COO⁻. Размеры участков связывания и их сродство к hpbCD различны для 5-дск и 16-дск. Методом РМЗ рассчитаны исходные конформации молекул hpbCD, 5-дск и 16-дск; проведена оптимизация по энергии структуры комплексов включения обоих дск с hpbCD для

стехиометрий 1:1 и 2(hpbCD):1дск при различных положениях молекул hpbCD на углеводородной цепи (рис. 13а, б). Результаты расчетов в целом хорошо согласуются с экспериментальными данными.

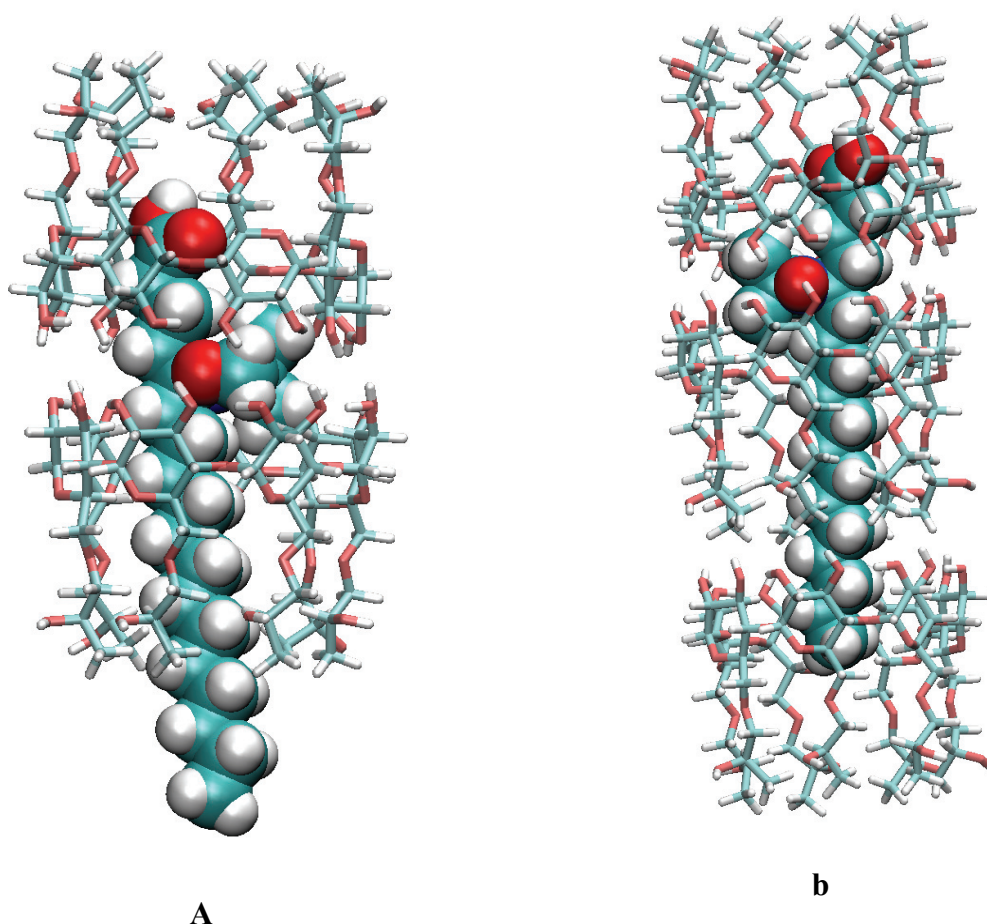


Рис. 13. Структуры энергетически наиболее выгодных комплексов (hpbCD)₂·5-дск (а) и (hpbCD)₃·5-дск (б) соответственно при рН 7.9 и 3.5.

Комплексы гость/хозяин спин-меченых молекул-гостей с циклодекстринами в твердой фазе

Бинарные комплексы ЦД со спин-мечеными индолами в твердой фазе

Комплексам включения с ЦД посвящено значительное число исследований с использованием различных методов, однако важные аспекты их структуры, и в особенности, молекулярной динамики остаются неясными. В частности, имеется очень мало данных о динамике молекул-гостей внутри полости ЦД. Последнее связано с тем, что при использовании традиционных методов (ЯМР, поляризация флуоресценции) в растворах внутримолекулярная динамика комплексов маскируется их броуновским вращением как целого, а в твердой фазе резко возрастает светорассеяние и, как правило, пропадает высокое разрешение спектров ЯМР, что затрудняет применение этих методов. Ряд результатов по динамике комплексов в твердой фазе был получен из измерений спиновой релаксации на ядрах C^{13} и H^2 [119-122].

Перспективным подходом к изучению структуры комплексов включения и молекулярной динамики молекул внутри полости ЦД является использование спин-меченых молекул-гостей. Во первых, при применении этого метода к комплексам в кристаллической фазе перечисленные выше проблемы отсутствуют. Во вторых, спектры ЭПР спиновых зондов весьма чувствительны к их вращательной динамике в широком диапазоне времен корреляции, а также к полярности окружения и межмолекулярным взаимодействиям. В данной работе в качестве молекул-гостей были использованы спин-меченые аналоги флуорофора индола с пиперидиновым и пирролидиновым радикальными фрагментами (МК5 и К6, см. схему 1). Ранее нами были определены стехиометрия и константы связывания этих комплексов в водном растворе, полярность окружения и доступность репортерской группы NO молекул-гостей водорастворимым парамагнитным ионам [103, 104]. Целью данной работы [123] было изучение структуры комплексов и молекулярной динамики спин-меченых молекул гостей в комплексах с β - и γ - ЦД в твердой фазе.

В широком интервале температур мы исследовали спектры ЭПР комплексов включения двух спин-меченых пиперидин- и пирролидинсодержащих производных индола (К6 и МК5) с γ - и β -циклодекстринами (ЦД). Из величин $2A_{zz}$, измеренных при 77К для комплексов, а также для свободных спиновых зондов в растворителях различной полярности, определены параметры гидрофобности окружения NO группы во всех четырех комплексах. Из анализа спектров ЭПР с переносом СВЧ насыщения (ЭПР ПН) и температурных зависимостей линейных по СВЧ полю спектров ЭПР следует, что в γ -ЦД движение молекул-гостей имеет характер быстрых либраций. Амплитуда либраций р-орбиты NO группы возрастает с увеличением температуры и для К6 достигает 16° при 333 К. Форма спектров ЭПР комплексов β -ЦД зависит от молярного отношения спиновый зонд/ β -ЦД (ρ) даже при $\rho < 0.01$. Анализ формы спектров для разных ρ показывает, что они состоят из двух компонент, в одной из которых проявляется сильное спин-спиновое взаимодействие между зондами, а в другой это взаимодействие отсутствует. По-видимому, первая компонента соответствует микрофазам самих комплексов, а вторая – изолированным комплексам в матрице β -ЦД. Моделирование линейных спектров ЭПР и ЭПР ПН магнитно разбавленных комплексов показывает, что вращательная подвижность молекул-гостей лучше описывается моделью скачкообразного вращения, чем броуновской диффузией в ориентационном потенциале. Частоты вращений для К6 и МК5 лежат соответственно в диапазонах $4 \cdot 10^7 - 1.3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ и $1.8 \cdot 10^7 - 6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ в интервале температур 238-333К, энергии активации равны соответственно 2.1 и 1.9 ккал/моль, а угловые интервалы вращений соответствуют полному телесному углу. Существенные различия в характере вращательной подвижности в комплексах γ -ЦД и β -ЦД, по-видимому обусловлены различиями в стехиометрии комплексов (1:1 для γ -ЦД и 2:1 для β -ЦД) и ориентации в них молекул-гостей. В обоих ЦД подвижность К6 выше, чем МК5 за счет внутримолекулярных переходов

пиперидинового кольца в К6, а также стерических препятствий, создаваемых метильной группой в МК5.

Трехкомпонентные комплексы спин-меченых индолов и углеводов с ЦД. ЭПР спектроскопия и квантово-химические расчеты

В предыдущем разделе приведены результаты исследования структуры и динамики бинарных комплексов спин-меченых индолов с β - и γ -ЦД в твердой фазе, которая отражает молекулярную динамику молекул-гостей в полостях ЦД в широком интервале температур [123].

Наряду с бинарными комплексами возможно образование трехкомпонентных комплексов ЦД, содержащих две одинаковые или разные молекулы гостей [124-129]. Однако, данных о структуре таких комплексов значительно меньше, чем для бинарных комплексов; сведения же о динамике молекул-гостей в тройных комплексах, насколько нам известно, вообще отсутствуют. В плане построения функциональных супрамолекулярных систем особый интерес представляет получение и изучение таких тройных комплексов ЦД, в которых имеются два типа молекул-гостей – одна функциональная, а другая – регуляторная, которая может изменять свойства функциональной молекулы, например, выход флуоресценции, каталитическую активность, окислительно-восстановительный потенциал и др. В данной работе мы исследовали возможность такой регуляции на примере спин-меченых индолов как моделей функциональных молекул, а в качестве второй молекулы-гостя были взяты ароматический и алициклический углеводороды бензол и циклогексан. Целью работы было, во первых, получение тройных комплексов спин-меченых индолов с β - и γ - ЦД в твердой фазе, во вторых, исследование методом ЭПР полярности окружения и молекулярной динамики спин-меченых гостей в зависимости от структуры ЦД, молекул-гостей и особенно второй молекулы-гостя, в третьих, квантово-химические расчеты геометрии и энергетики тройных комплексов.

В настоящей работе [130] были получены и исследованы методом ЭПР в широком интервале температур в твердой фазе трехкомпонентные (“тройные”) комплексы включения двух спин-меченых пиперидин- и пирролидин-содержащих производных индола (К6 и МК5) и двух углеводов бензола (Б) и циклогексана (ЦГ) с γ - и β -циклодекстринами (ЦД) (всего 8 комплексов). Для большинства тройных комплексов гидрофобность окружения репортерской NO группы, характеризуемая параметром $h_c = (A_{zz}^w - A_{zz}) / (A_{zz}^w - A_{zz}^{hc})$ (A_{zz} , A_{zz}^w , A_{zz}^{hc} - половина расстояния между крайними экстремумами соответственно в спектрах ЭПР комплексов и замороженных растворов спинового зонда в воде и углеводороде при 77К), оказалась существенно больше, чем в бинарных комплексах в отсутствие углеводов. Вращательная подвижность обоих спин-меченых индолов, характеризуемая параметром $S = 1 - A'_{zz} / A_{zz}$ (A'_{zz} - параметр A_{zz} , измеренный при данной температуре) для тройных комплексов γ -ЦД значительно больше, чем для бинарных комплексов γ -ЦД, что объясняется переходом к стехиометрии 2γ ЦД:1К6(МК5):Б(ЦГ) от стехиометрии 1:1. Величины S в комплексах с обоими

ЦД больше для К6, чем для МК5, по-видимому вследствие внутримолекулярных переходов в пиперидиновом кольце в К6 и стерических препятствий, создаваемых СН₃ группой в МК5; для одинаковых спиновых зонда и второго гостя S больше в γ -, чем в β -ЦД вследствие большего размера внутренней полости димера γ -ЦД; влияние второго гостя (углеводорода) на динамику спин-меченого индола существенно для МК5 и незначительно для К6, причем в первом случае подвижность выше в присутствии ЦГ, а во втором – в присутствии Б. Из формы спектров ЭПР с переносом СВЧ насыщения следует, что вращательная подвижность МК5 в γ - и β -ЦД в присутствии Б или ЦГ имеет характер быстрых либраций в угловом конусе, амплитуда которых увеличивается с температурой, в то время как для зонда К6 вращение происходит в полном телесном угле. Из линейных спектров ЭПР рассчитаны средние амплитуды либраций для тройных комплексов с циклогексаном и бензолом, а также для бинарных комплексов.

Из рис. 14 видно, что амплитуды либраций для тройных комплексов значительно больше, чем для бинарных.

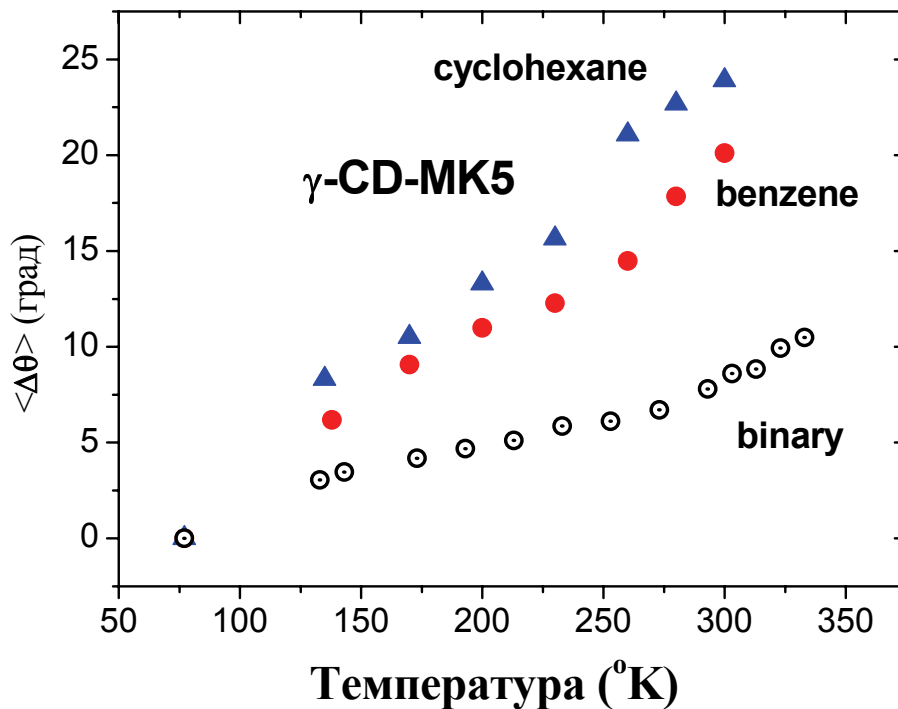


Рис. 14. Температурные зависимости средних амплитуд либрационного движения оси аксиальной анизотропии СТВ (оси z) для тройных комплексов МК5 с γ -ЦД (а) :2 γ -ЦД- МК5-ЦГ (1) и 2 γ -ЦД- МК5-Б (2) и для бинарного комплекса γ -ЦД-МК5.

Коэффициенты вращательной диффузии К6, определенные для всех комплексов в модели броуновской вращательной диффузии с использованием параметров S лежат в диапазоне $2 \cdot 10^6 - 6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ в интервале температур 140-333К и удовлетворительно описываются Аррениусовскими зависимостями. Проведены

квантово-химические расчеты структуры и энергетике всех комплексов методом РМЗ со стандартным набором параметров при различных способах включения молекул гостей. В наиболее устойчивых конфигурациях комплексов оба зонда находятся в центральной части димеров γ - и β -ЦД, тогда как углеводороды располагаются вблизи “узкого отверстия” димеров вблизи NO группы или параллельно плоскостям индольных колец зондов (рис. 15а). Эти структуры качественно согласуются с экспериментальными данными.

Полученные результаты демонстрируют возможность существенной модификации молекулярной динамики и гидрофобности окружения “функциональных” молекул-гостей путем введения в полость ЦД второй “регуляторной” молекулы-гостя.

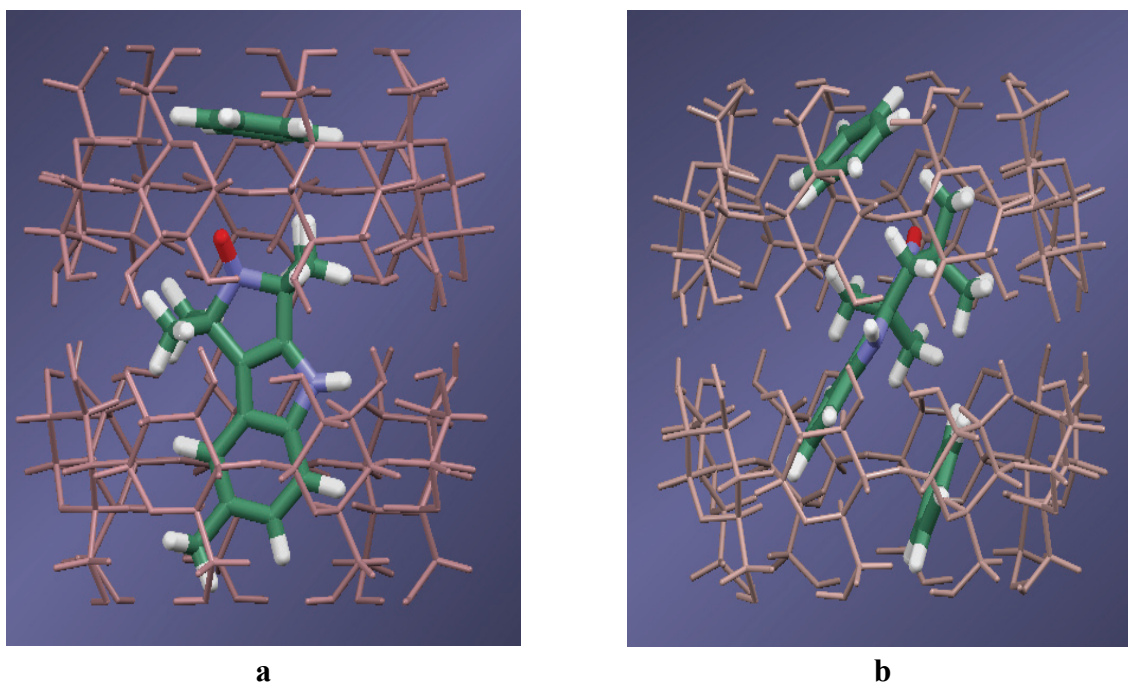


Рис. 15. Структуры комплексов со стехиометрией 2:1:1 (β -ЦД-МК5-С₆Н₆) (а) и 2:1:2 (γ -ЦД-К6-С₆Н₆) (б), рассчитанные методом РМЗ.

Трехкомпонентные комплексы включения ЦД со спин-мечеными индолами и углеводородами. Комплексы стехиометрии 2:1:2 в присутствии жидкой фазы углеводорода

В предыдущей работе [130] было обнаружено, что для всех четырех комплексов с γ -ЦД и одного комплекса с β -ЦД наблюдаются два типа сигналов ЭПР, соответствующие спин-меченым гостям с различной вращательной подвижностью, в то время как для двух других комплексов с β -ЦД (2 β -ЦД-К6-Б и 2 β -ЦД-К6-ЦГ) наблюдался только один сигнал ЭПР, соответствующий комплексам с более высокой подвижностью спин-меченого индола. В работе [130] показано, что слабо иммобилизованные спектры ЭПР принадлежат комплексам со стехиометрией 2:1:1, где обе молекулы гостей – спин-меченого индола и углеводорода находятся в полости димеров β - или γ -ЦД.

Задачей настоящей работы было выяснение природы комплексов, ответственных за сильно иммобилизованные сигналы ЭПР, обнаруженные в предыдущей работе [131]. С этой целью мы изучили в стационарном и кинетическом режимах влияние жидкой фазы углеводородов на спектры ЭПР спин-меченых индолов в тройных комплексах $\beta(\gamma)\text{ЦД-МК5(К6)-Б(ЦГ)}$, а также провели квантово-химические расчеты комплексов различного состава и стехиометрии.

В результате было показано, что при взаимодействии трехкомпонентных комплексов $\gamma(\beta)\text{ЦД}$ -спин-меченый индол (производное пирролидина **(1)** или пиперидина **(2)**)-углеводород (бензол или циклогексан) с жидкой фазой этих углеводородов (*У*), возникает новый тип комплексов (*S*), спектры ЭПР которых свидетельствуют о значительно меньшей вращательной подвижности спин-меченых гостей и более слабой температурной зависимости подвижности по сравнению с исходными тройными комплексами (*w*, см. предыдущий раздел). Образование *S*- комплексов сопровождается уменьшением доли исходных *w*-комплексов, при этом в спектрах ЭПР возникает несколько изобестических точек, что означает, что *S*-комплексы образуются из *w*- комплексов (см. рис. 16).

Коэффициент вращательной диффузии *K*₆ в *S*- комплексах уменьшается в 6-10 раз по сравнению с его величиной для *w* - комплексов, а амплитуда либраций МК5 в *S* - комплексах уменьшается до 5°-6° при 295К. Переход между двумя типами комплексов происходит с характеристическими временами 10³-10⁵ с и

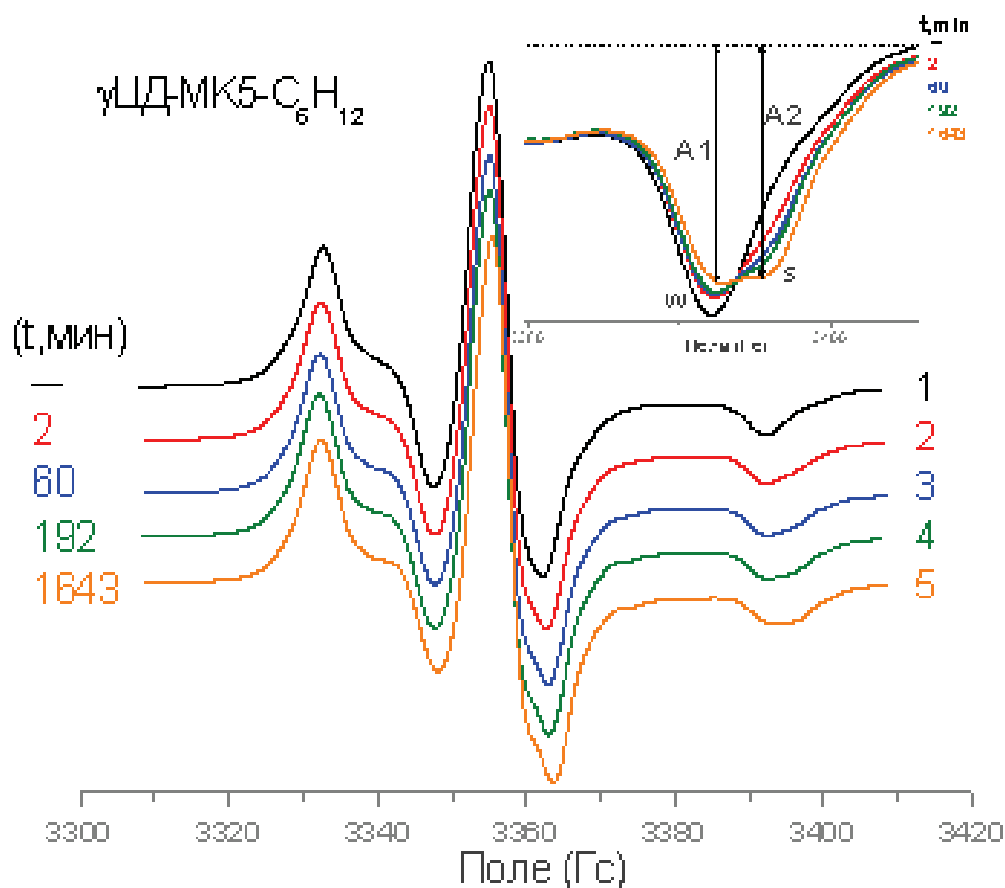


Рис. 16. Спектры ЭПР комплекса γ -ЦД-МК5- C_6H_{12} в твердой фазе в отсутствие жидкой фазы ЦГ (1) и после инкубации с ЦГ в течение 2 мин (2), 60 мин (3), 3,2 часов (4), 27,4 часов (5). На врезке: компоненты $m = -1$ w- и S-сигналов с амплитудами A1 и A2.

является обратимым: при удалении У доля сильно иммобилизованного сигнала S уменьшается, а при добавлении У снова возрастает.

Эти результаты указывают на то, что сильно иммобилизованные сигналы ЭПР принадлежат комплексам со стехиометрией 2:1:2, которые образуются при внедрении второй молекулы У в исходные тройные w-комплексы со стехиометрией 2:1:1. Для проверки этой интерпретации методом РМЗ были проведены квантово-химические расчеты, которые показали, что комплексы 2:1:2 действительно энергетически устойчивы, причем геометрия расположения У зависит от структуры спин-меченого гостя.

На рис. 156 приведена энергетически наиболее выгодная структура комплекса 2:1:2

Исследование анизотропной динамики спин-меченых молекул в комплексах включения с ЦД методом многочастотной ЭПР спектроскопии

В работе [132] исследована молекулярная динамика спин-меченых молекул различной структуры, включенных в ЦД в твердой фазе, с использованием как обычной ЭПР спектроскопии в диапазоне 9 Гц, так и ЭПР спектроскопии на

высоких частотах 170 и 240 ГГц (HFEPР). Спектры HFEPР длинноцепочечных спиновых зондов с ориентацией оси магнитной анизотропии (z) параллельно длинной оси молекулы (доксил стеариновых кислот (дск)) обнаруживают высокую чувствительность к вращению, которая практически отсутствует на частоте 9 ГГц. У ТЕМПОИЛ производных жирных кислот, у которых магнитная ось X параллельна длинной оси молекулы, спектры ЭПР в комплексах с γ - и β -ЦД на частотах 9 ГГц чувствительны к вращению, однако на частоте 9 ГГц в отличие от высоких частот невозможно различить вращение вокруг осей X и Y или изотропного вращения. Для комплексов с ДСК мы определили путем спектрального моделирования частоты и соответствующие потенциальные барьеры вращения. В случае X-вращения из анализа спектров на разных частотах СВЧ сделан вывод, что вращение состоит из быстрых либраций, на которые накладывается диффузионное вращение вокруг той же оси с необычно низкой энергией активации (1.7 ккал/моль). По спектрам HFEPР обнаружено либрационное движение молекул-гостей при температурах 50-77К. Полученные результаты показывают, что спектроскопия ЭПР на высоких частотах СВЧ дает уникальную информацию о молекулярной динамике в комплексах ЦД.

Изменение спектров флуоресценции в супрамолекулярных системах на основе циклодекстринов

Имеется несколько механизмов влияния на спектрально-люминесцентные свойства молекул, входящих в структуры СМС на основе циклодекстринов.

1. Механизм появления эксимерной флуоресценции (ЭФ) в *двухкомпонентных комплексах* включения «циклодекстрин – арен с низкой концентрацией» обусловлен способностью увеличивать на несколько порядков вероятность образования димерных структур состава 2:2 для β -циклодекстрина (β -ЦД).
2. Механизм спектральных изменений заключается в управлении люминесцентными свойствами в *трехкомпонентных комплексах* «циклодекстрин – арен – каркасное соединение» за счет выбора каркасного соединения, которое может либо увеличивать вероятность образования димеров арена, вызывая при этом появление ЭФ, либо, наоборот, приводить к разрушению димеров и способствовать появлению фосфоресценции при комнатной температуре (ФКТ). В обзоре в качестве таких каркасных соединений рассмотрены о-карборан и адамантан.
3. Механизм появления спектров при комплексообразовании заключается в изоляции включенной в полость циклодекстрина молекулы от воздействия внешней среды, примером которого является тушение люминесценции молекулы и, в частности, тушение фосфоресценции кислородом. Эффект изоляции сильно зависит от структуры комплекса. Он существует уже в двухкомпонентных комплексах, но наибольшее его влияние проявляется в трехкомпонентных комплексах. В обзоре этот механизм иллюстрируется на примере комплекса «циклодекстрин – нафталин-d8 – адамантан или его производные».

4. Механизм изменения спектров при комплексообразовании, когда молекула-субстрат имеет различные формы с отличающимися спектрами поглощения и/или флуоресценции (транс-цис формы, рН зависимые формы и т. д.), заключается в селективности одной из ее форм при включении молекулы в полость циклодекстрина. В обзоре большой эффект изменения спектров флуоресценции при образовании бинарных комплексов включения в циклодекстрины показан на примере нафтилпиридина и его производных, спектры поглощения и флуоресценции которых сильно зависят от рН среды.

Ниже приведены иллюстрации действия этих механизмов в комплексах, где в качестве арена-субстрата использованы нафталин и его производные.

Спектры электронного поглощения нафталина_{h8} в растворах и в СМС имеют незначительные отличия, и потому в обзоре не рассматриваются. Наибольшие эффекты при образовании СМС с участием нафталинов проявляются в спектрах люминесценции [133]. Если в водном растворе нафталина при любых концентрациях наблюдается только флуоресценция изолированных молекул (мономерная флуоресценция – МФ), то добавление в раствор нафталина ($C \geq 10^{-4} \text{M}$) β -циклодекстрина (β -ЦД) при комнатной температуре приводит к образованию комплексов включения состава 2:2 и появлению дополнительно ЭФ [134], которая сосредоточена, в основном, в образующихся субмикронных агрегатах [135]. Доказывает это анализ приведенных на рис. 17 спектров флуоресценции нафталина-_{h8} в водном растворе (спектр 1) и его комплексов с β -ЦД (спектры 2 -5) [135].

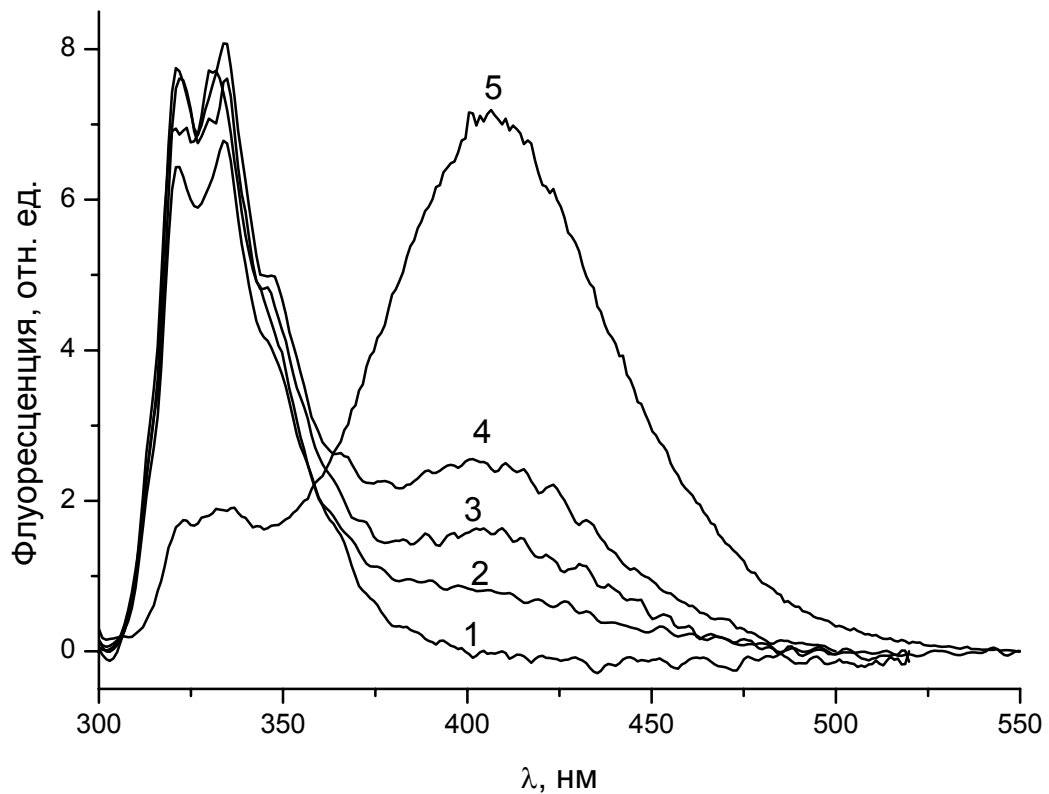


Рис. 17. Спектры флуоресценции нафталина-h8 в водном растворе и в комплексе с β -ЦД.

Характеристикой образования ЭФ взята величина K - отношение интенсивности максимума на 407 нм к максимуму МФ на 335 нм. В маточном растворе комплекса нафталина-h8 с β -ЦД обнаруживается ЭФ (спектр 2, $K = 0.1$) при концентрациях компонентов $1.1 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ М, соответственно. Следует отметить, что эти образцы не представляют собой истинные растворы комплексов, а содержат также микрочастицы агрегированных комплексов, которые осаждаются со временем на дно кюветы. После встряхивания кюветы образуется суспензия, и в спектре поглощения появляется светорассеяние, а в спектре флуоресценции заметно увеличивается отношение K (рис. 17, спектр 3, $K = 0.2$). Отсюда следует, что ЭФ сосредоточена, в основном, в светорассеивающих агрегатах, размеры которых порядка долей микрона и значительно превышают размеры комплекса состава 2:2.

Увеличение концентрации нафталина до $5 \cdot 10^{-3}$ М при образовании в растворе комплекса приводит к росту ЭФ в маточном растворе (Рис.17, спектр 4, $K=0.29$), причем в образующемся осадке МФ оказывается подавленной по сравнению с ЭФ (Рис.17, спектр 5, $K = 3.9$). Только ЭФ наблюдается также в комплексах нафталина, полученных растиранием навесок этих соединений при мольных отношениях от 1:10 до 1:100. Вероятно, это связано с высокими локальными концентрациями нафталина, поскольку в комплексах, полученных в

растворе, при концентрации нафталина 10^{-4} М и концентрациях β -ЦД от $2 \cdot 10^{-3}$ М до 10^{-2} М преобладает МФ.

Для объяснения причины появления спектра ЭФ растворов нафталина в присутствии β -ЦД нами было впервые выдвинуто предположение о том, что вследствие способности самого β -ЦД к димеризации, в растворе существует равновесие



в процессе которого образуется комплекс состава 2:2. В его полости две молекулы нафталина ориентированы параллельно друг по отношению к другу, благодаря чему при облучении образуется эксимер $\text{НФ} \cdot \text{НФ}^*$, ЭФ которого и наблюдается.

Проведенный нами квантово-химический расчет методом РМЗ такого комплекса показал: (1) в полости димера β -ЦД, построенного по принципу «голова-голова», действительно помещается димер нафталина с примерно параллельной ориентацией обеих молекул, (2) расстояние между молекулами нафталина не превышает 4 Å, (3) образование такого димера является энергетически выгодным процессом, что согласуется с увеличенной на порядок константой равновесия 1 по сравнению с константой образования бинарного комплекса $\text{НФ@}\beta\text{-ЦД}$ [134]. Структура рассчитанного комплекса состава 2:2 показана на рис. 18.

Способность к управлению люминесцентными свойствами в трехкомпонентном комплексе зависит от гидрофобности и размеров третьего компонента, добавляемого к водному раствору двухкомпонентному комплексу «нафталин - β -ЦД». Если в качестве третьего компонента добавлен о-карборан, то

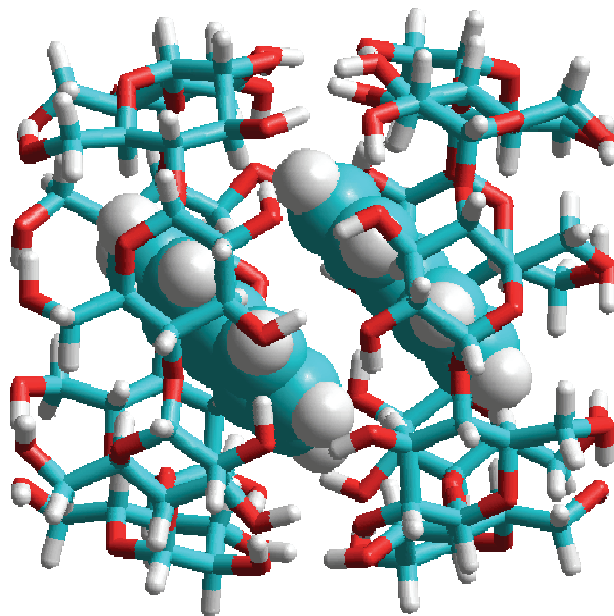


Рис. 18. Рассчитанная методом РМЗ структура комплекса $2\text{НФ@}2\beta\text{-CD}$, ответственного за появление спектра эксимерной флуоресценции.

происходит упрочнение димеров состава 2:2, сопровождающееся резким ростом интенсивности полосы ЭФ за счет МФ [136,137]. Иллюстрация такого изменения спектров приведена на рис. 19 [138-140].

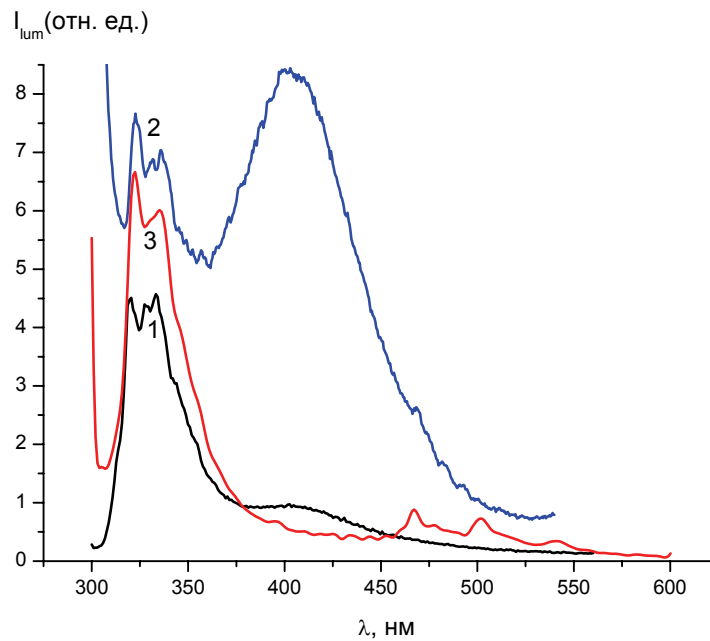


Рис. 19. Спектр флуоресценции комплекса «нафталин-d8 – β -CD» (1), с добавленным карбораном (2), с добавленным адамантаном (3).

Следует отметить, что после добавления в двухкомпонентный комплекс третьего компонента образец уже представляет собой светорассеивающую водную суспензию.

Вероятная структура комплекса сложного состава, образующегося под действием о-карборана показана на рис. 20. Расчет проведен модифицированным методом РМЗНПР [141].

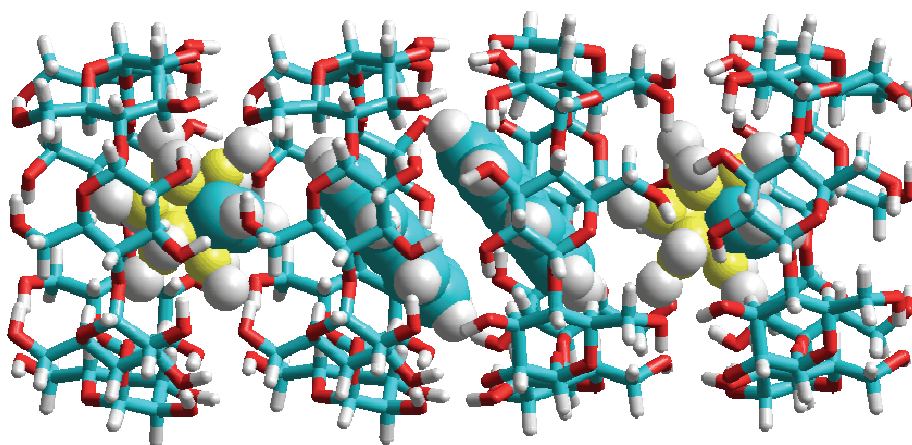


Рис. 20. Предполагаемая структура КВ (2нафталин·2о-карборан) $@$ 4 β -CD.

Согласно энергетическим характеристикам, добавление о-карборана в раствор НФ $@\beta$ -CD приводит к образованию комплекса

(2нафталин·2о-карборан)@4β-CD, что ведет к более прочной параллельной фиксации двух молекул нафталина, которые при облучении образуют возбужденный димер НФ·НФ*. Упрочнение комплекса 2НФ@2 β-CD способствует сдвигу равновесия (рис. 21), в результате чего ЭФ появляется даже при сильно пониженных концентрациях нафталина $<10^{-4}$ М.

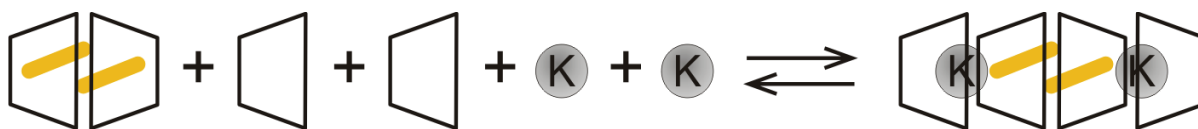


Рис. 21. Схема образования КВ (2нафталин·2о-карборан)@4β-CD.

Такое действие о-карборана обусловлено двумя факторами. Во-первых, он обладает большей гидрофильностью по сравнению с углеводородами и поэтому имеет склонность к внедрению в β-ЦД с узких концов полости, где сосредоточены наиболее гидрофильные первичные ОН группы. Во-вторых, из-за своего сравнительно большого размера он не может конкурировать с одной из молекул нафталина, вытесняя ее из димера β-ЦД, что могло бы, в принципе, приводить к разрушению димера нафталина.

Следует отметить, что замена β-ЦД в этих комплексах на гидроксипропил-β-ЦД или метил-β-ЦД (которые не димеризуются, хотя и растворимы в воде лучше родительского β-ЦД) не приводит к фиксации двух параллельно ориентированных молекул нафталина, и ЭФ отсутствует. Таким образом, введение в раствор НФ@β-CD в качестве третьего компонента каркасного соединения о-карборана эффективно усиливает ЭФ.

Усложнение структуры СМС путем введения в качестве третьих компонентов углеводов (гексана, циклогексана, адамантана и его производных) в водный раствор комплекса «нафталина - β-ЦД» (спектр 1 на рис. 19) также приводит к изменению люминесцентных свойств нафталина. В первую очередь это выражается в исчезновении слабой полосы ЭФ и появлении полос долгоживущей ФКТ (спектр 3 на рис. 19) формально за счет образования комплекса состава 1:1:1. Если для жидких углеводов для наблюдения ФКТ требуется удаление кислорода из раствора [142,143], то при использовании каркасных соединений адамантана или диадамантила удается наблюдать ФКТ нафталина-d₈ без удаления кислорода со временами жизни 10.3 с и 11.9 с, соответственно [133,144,145].

Очевидно, что появление спектра ФКТ при комнатной температуре должно вызываться иными причинами, нежели те, которые обуславливают МФ и ЭФ нафталина в присутствии β-ЦД. А именно, совместное присутствие в комплексе β-ЦД и третьего компонента создает условия, фактически сходные с фиксацией сигнальной молекулы в органических стеклах при температуре жидкого азота.

Мы предприняли квантово-химические расчеты структуры и энергии образования СМС, ответственных за появление ФКТ без удаления кислорода, в попытке построения модели комплекса, которая позволила бы объяснить наблюдаемый спектр его. Расчет проведен модифицированным методом РМЗННР [141]. Полученная структура многокомпонентного комплекса показана на рис. 22.

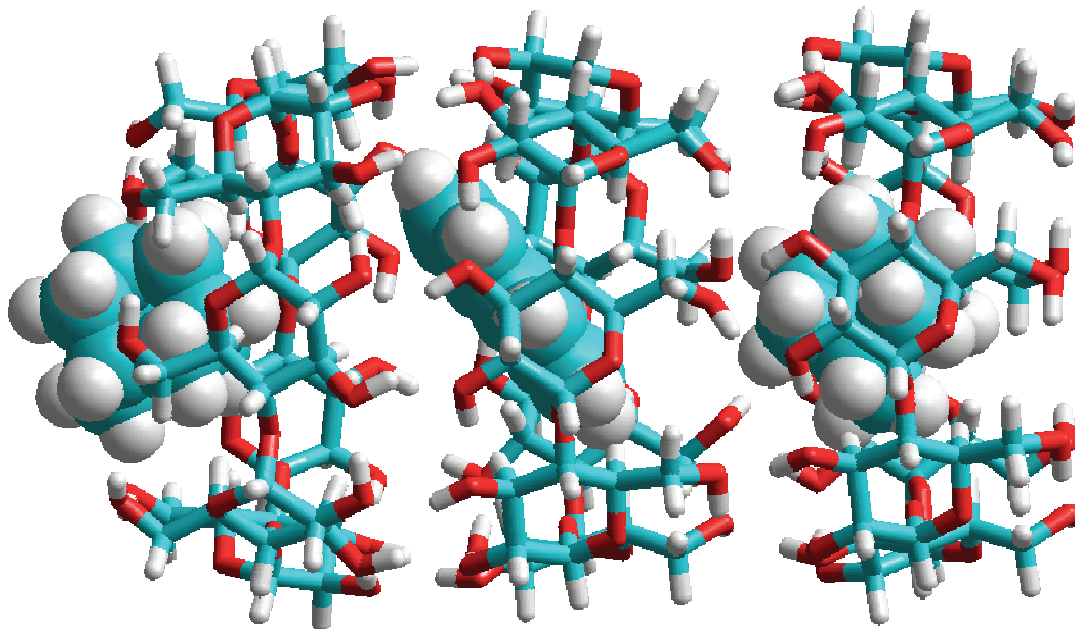


Рис. 22. Рассчитанная структура комплекса (нафталин·2адамантан)@3 β -ЦД.

Видно, что в данном случае бинарный комплекс НФ@ β -CD, окружен двумя прочными комплексами адамантан@ β -ЦД. Благодаря тому, что адамантан плотно встраивается в полость β -ЦД, он надежно изолирует НФ@ β -ЦД от диффузии в него растворенного в воде кислорода, что препятствует тушению ФКТ. Компоненты комплексы скреплены между собой многочисленными водородными связями, образованными между β -ЦД. Слева оба β -ЦД связаны в димер «голова-голова», справа – в димер «голова-хвост». Оба димера, изображенные с учетом ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов, показаны на рис. 23 для демонстрации плотности структур, скрепленных водородными связями. Видно, что диффузия кислорода внутрь комплекса невозможна.

Противоположное действие тех же каркасных соединений наблюдается для водного раствора комплекса «нафталин-d₈ – γ -ЦД», добавление к которому адамантана приводит к эффективному росту ЭФ, тогда как добавленный о-карборан разрушает существующие эксимеры и приводит к возникновению ФКТ, если

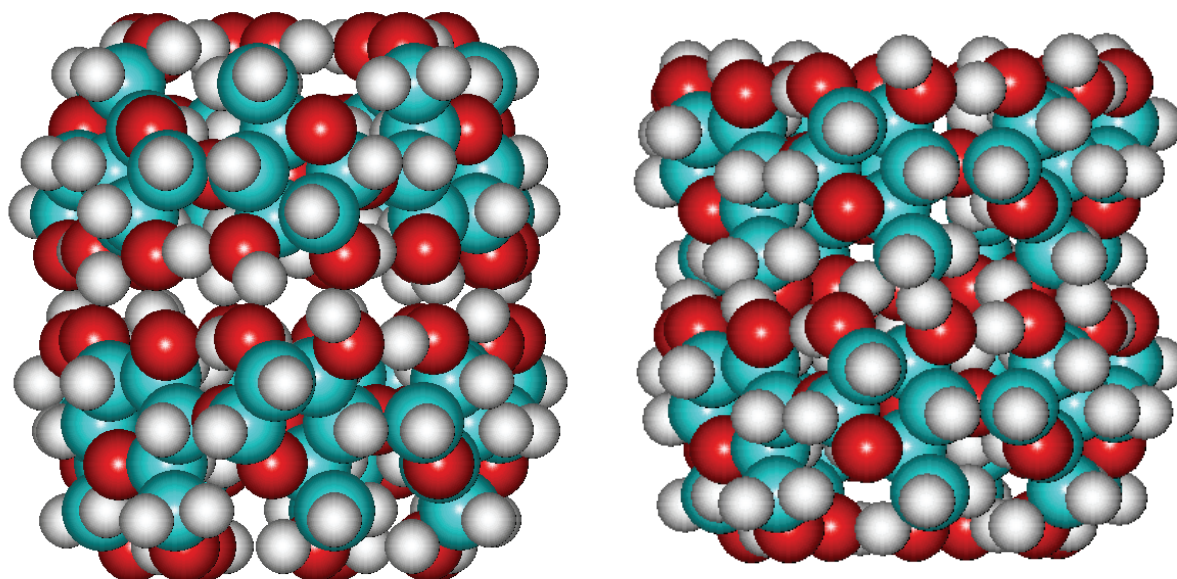


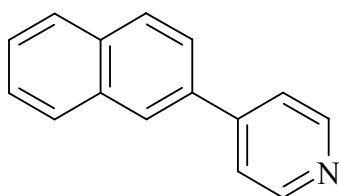
Рис. 23. Рассчитанные структуры димеров β -циклодекстринов типа «голова-голова» (слева) и «голова-хвост» (справа), изображенные с учетом ван-дерваальсовых радиусов.

предварительно из раствора удален тушитель фосфоресценции кислород.

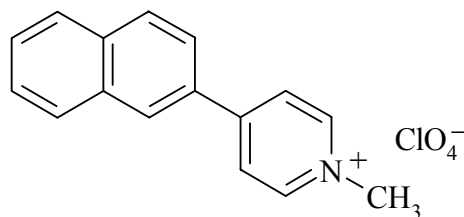
Таким образом, по мере усложнения структуры СМС происходят радикальные изменения люминесцентных свойств модельного соединения нафталина- d_8 в комплексе с β -ЦД, а посредством выбора каркасного соединения, добавляемого к двухкомпонентному комплексу, можно эффективно управлять этими свойствами.

Адамантан и диадамантил позволяют получить в СМС долгоживущую ФКТ в присутствии тушителя триплетных состояний кислорода, что указывает на высокую степень изоляции арена от кислорода. *O*-карборан приводит к интенсивной эксимерной флуоресценции при низких концентрациях излучающей молекулы нафталина- d_8 в СМС.

Механизм 4 реализуется в изменении спектрально-люминесцентных свойств нафтилпиридина и его производных в СМС на основе циклодекстринов. Ниже приведены структуры исследованных соединений, спектральные свойства которых в растворах и в СМС определяются существованием двух форм – непротонированной и протонированной.



4-(2-нафтил)пиридин
(НП)



перхлорат 1-метил-4-(2-нафтил)пиридиния
(МНП⁺ClO₄⁻)

Электронные спектры поглощения.

На рис. 24 приведены нормированные электронные спектры поглощения **НП** и **МНП** в различных растворителях.

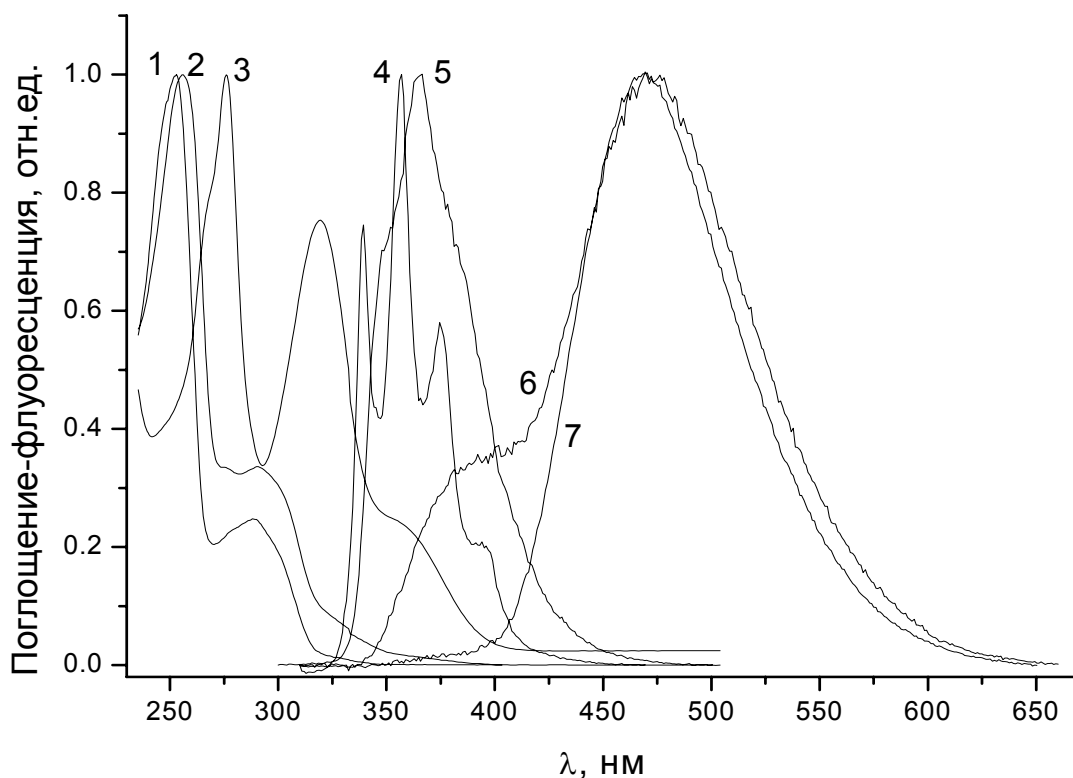


Рис. 24. Нормированные электронные спектры поглощения (1 – 3) и флуоресценции (4–7) растворов **НП** в гексане (1, 4), в воде (2, 7), в ацетонитриле (1, 5), в комплексе с β -ЦД (6) и **НП** в воде с добавлением водного раствора кислоты HClO_4 или $\text{MNPN}^+\text{ClO}_4^-$ в воде (3, 7).

В неполярном гексане длинноволновые максимумы поглощения **НП** наиболее смещены в коротковолновую область. Спектр **МНП** в водном растворе, как и спектр **НП** при низких значениях pH, имеет большой батохромный сдвиг относительно спектра нейтрального **НП** и более разрешенную колебательную структуру полос.

Этот спектральный эффект объясняется протонированием **НП** и образованием иона НПН^+ , который по спектральным свойствам похож на **МНП**.

Спектры люминесценции **НП** в растворах и в СМС.

Спектры люминесценции **НП** и **МНП** существенно отличаются как от спектров незамещенного нафталина, так и от спектров аналогичных соединений, имеющих пиридиновый фрагмент.

На рис. 24 (спектры 4 и 5) видно, что в безводных гексане и ацетонитриле **НП** обладает флуоресценцией, которая по форме похожа на флуоресценцию нафталина в этих растворителях, но имеет батохромный сдвиг за счет пиридинового заместителя. Хорошо разрешенная колебательная структура спектра флуоресценции **НП** обнаруживается только в неполярном гексане. Добавление к этим растворам кислоты приводит за счет образования катиона **НПН⁺** к появлению интенсивной (квантовый выход ≈ 1) флуоресценции с максимумом на 475 нм (рис 24, спектр 7).

Такая же флуоресценция наблюдается и в нейтральном водном растворе **НП**, которая возникает благодаря протонированию **НП** в возбужденном состоянии [146].

Образование СМС в виде комплекса включения **НП** в β -ЦД в водном растворе приводит к появлению в спектре флуоресценции дополнительной полосы с максимумом на 380 нм (спектр 6 на рис. 24), которая принадлежит непротонированной форме **НП**.

Еще более эффективно появление флуоресценции непротонированной формы (ФНФ) **НП** происходит при замене β -ЦД на гидроксипропил- β -ЦД (НР- β -ЦД) [147]. Механизм этого явления подробно рассмотрен в [148].

Очевидно, препятствие протонированию возникает в комплексе, где пиридиновый остаток **НП** должен находиться в полости НР- β -ЦД и не контактировать с водным окружением. Но полость НР- β -ЦД является гидрофобной относительно воды, а пиридиновый фрагмент обладает гидрофильным характером. Поэтому следовало ожидать образования комплекса, в котором относительно гидрофобный нафталиновый фрагмент **НП** будет находиться в полости НР- β -ЦД, а гидрофильный пиридиновый фрагмент останется вне полости и будет иметь контакт с водным окружением.

Но тогда становится непонятным, за счет чего возникает препятствие протонированию **НП** и наблюдается ФНФ при комплексообразовании.

Ответ на этот вопрос получен в результате комплексных исследований.

В квантово-химическом расчете использована более сложная структура комплекса включения, учитывающая присутствие воды в виде пентамера. На основе анализа измеренных времен жизни и кинетики флуоресценции **НП** в растворах и в комплексе включения доказано и подтверждено квантово-химическим расчетом, что наряду с комплексом включения **НП** в НР- β -ЦД, у которого внутри полости находится нафтальный фрагмент, также образуется комплекс **НП** с НР- β -ЦД с частично гидратированным пиридиновым фрагментом **НП** внутри полости.

Однако имеющихся внутри полости молекул воды недостаточно для стабилизации протонированной формы **НП**, что блокирует в течение некоторого времени процесс его протонирования в возбужденном состоянии и приводит к появлению ФНФ. Время жизни ФНФ составляет единицы наносекунд и определяется скоростью протонирования **НП** в возбужденном состоянии, которая зависит от структуры образовавшейся СМС.

Сенсибилизированная переносом энергии фосфоресценция в супрамолекулярных системах флуорен- β -ЦД-ацетон.

На рис. 25 приведены спектры люминесценции флуорена в комплексе с β -ЦД в присутствии ацетона при возбуждении как в области поглощения флуорена, так и в более длинноволновой области, где поглощает только ацетон. В первом случае в люминесценцию дают вклад флуоресценция и фосфоресценция, тогда как во втором случае обнаруживается только фосфоресценция с временем жизни 1.9 с при 20 °С.

Это означает, что мы наблюдаем сенсибилизированную ацетоном фосфоресценцию флуорена, которая возникает после заселения нижнего

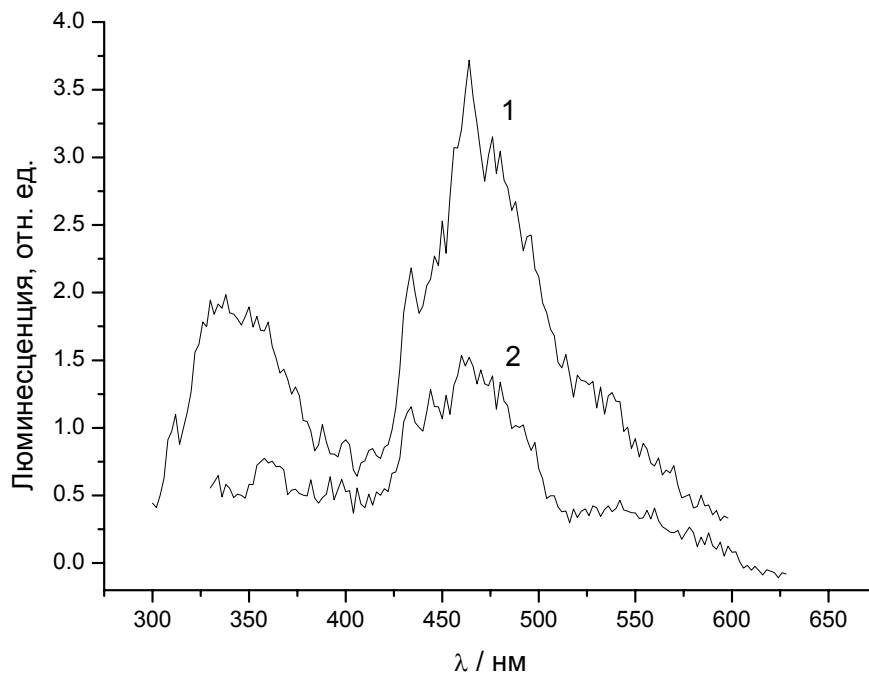


Рис. 25. Спектры люминесценции комплекса флуорена (10^{-4} М), β -ЦД ($2 \cdot 10^{-2}$ М) и ацетона (0.4М) в воде при возбуждении на длинах волн 300 нм (1) и 315 нм (2).

триплетного уровня флуорена в результате триплет-триплетного переноса энергии с ацетона [142]. Такой перенос возможен, т.к. энергии триплетных уровней ацетона и флуорена составляют 28000 и 23580 см⁻¹, соответственно. Появление долгоживущей ФКТ было обнаружено также при возбуждении в области поглощения добавленного ацетона к комплексам включения нафталина и фенантрена с β -ЦД.

Структура спектров флуоресценции трехкомпонентных супрамолекулярных систем на основе циклодекстринов

По сравнению с гомогенным раствором молекулы аренов в СМС на основе циклодекстринов имеют ограниченное количество конформаций и находятся в одинаковом окружении, вследствие чего в такой системе можно ожидать уменьшения неоднородного уширения линий в спектрах люминесценции. Особенно это могло бы проявиться в трехкомпонентных комплексах «арен-циклодекстрин-углеводородное соединение». На рис. 26. приведены спектры флуоресценции трехкомпонентных комплексов, измеренные для проверки предположения об уменьшении неоднородного уширения.

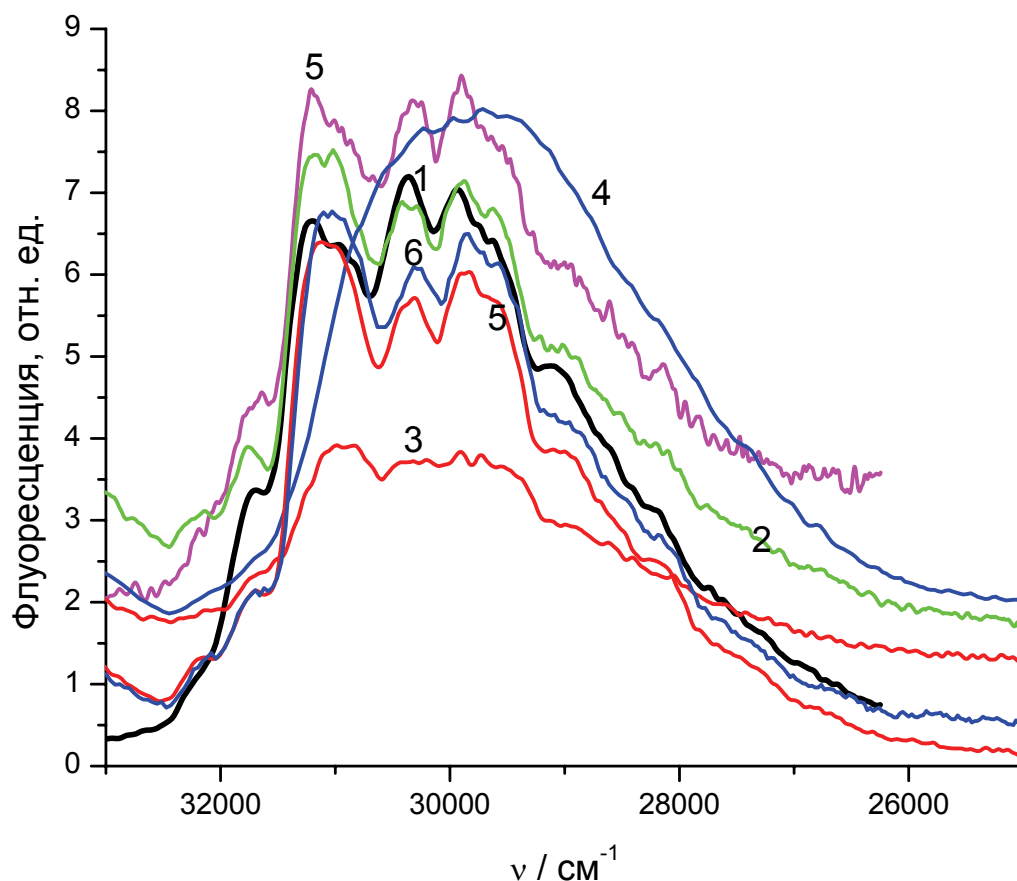


Рис. 26. Спектры флуоресценции водного раствора нафталина_{d8} (спектр 1) и спектры двухкомпонентного комплекса «нафталин_{d8} – β -ЦД» с добавленными: 2 - толуолом, 3 – бензолом, 4 – пара-ксилолом, 5 – циклогексаном, 6 – гексаном. Измерения сделаны в одинаковых условиях при температуре 20°C.

Можно видеть, что в трехкомпонентных комплексах при комнатной температуре не наблюдается существенного сужения линий флуоресценции аренов

по сравнению с их флуоресценцией в водном растворе (спектр 1). В зависимости от структуры добавленного к комплексу «арен-циклодекстрин» углеводородного соединения имеется индивидуальное распределение структуры вибронных уровней (амплитуда, ширина линии), а в некоторых случаях вибронная структура практически исчезает и остается только широкая бесструктурная линия (спектры 3 и 4). Однако при температуре 77К для флуоресценции нафталина-d8 разрешение в спектре несколько увеличивается (см. рис. 27) по мере перехода от толуольного раствора (1) к бинарному комплексу «нафталин_{d8} – β-ЦД» (2) и добавлении к этому бинарному комплексу толуола (3).

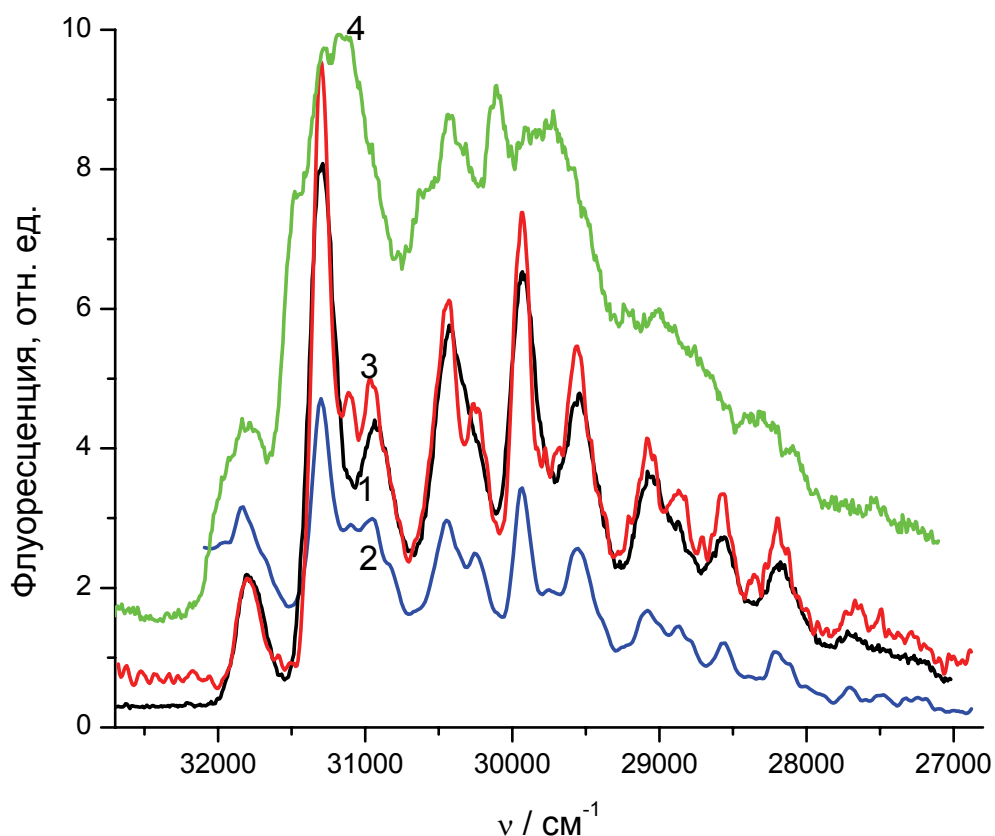


Рис. 27. Спектры флуоресценции при 77К нафталина_{d8}: 1 - в толуоле, 2 – в комплексе «нафталина_{d8} - β-ЦД», 3 и 4 – с добавленными к комплексу толуолом и бензолом, соответственно.

Обнаруженное при комнатной температуре различие в структуре спектров флуоресценции при добавлении к комплексу «нафталина_{d8} - β-ЦД» бензола или толуола сохраняется и при 77К (рис. 27, спектры 3 и 4).

Спектры фосфоресценции и времена ее затухания при 77К в образцах с нафталином_{d8}, образующим комплекс включения с β-ЦД, который организован затем в виде микрокристаллов под действием циклогексана или за счет пересыщения раствора β-ЦД, заметно отличаются от наблюдаемых в гомогенных

растворах. Полученные таким способом образцы имеют два уровня организации: комплекс включения и микрокристалл. При такой организации спектры флуоресценции получаются более высокоразрешенными по сравнению со спектрами гомогенных растворов за счет уменьшения неоднородного уширения линий. Приведенные на рис. 28 спектры флуоресценции нафталина-d₈ в разных матрицах подтверждают сделанные предположения [133]. Ширины линий на полувысоте в области 21500 см⁻¹ и времена жизни флуоресценции для спектров 1 – 4 составляют 173, 277, 247 и 119 пс и 18.1, 17.2, 21.7 и 25.1 нс, соответственно. В трехкомпонентном комплексе приблизительно вдвое меньше ширина линий, что особенно хорошо видно также по разрешенности полосы в области 20000 см⁻¹.

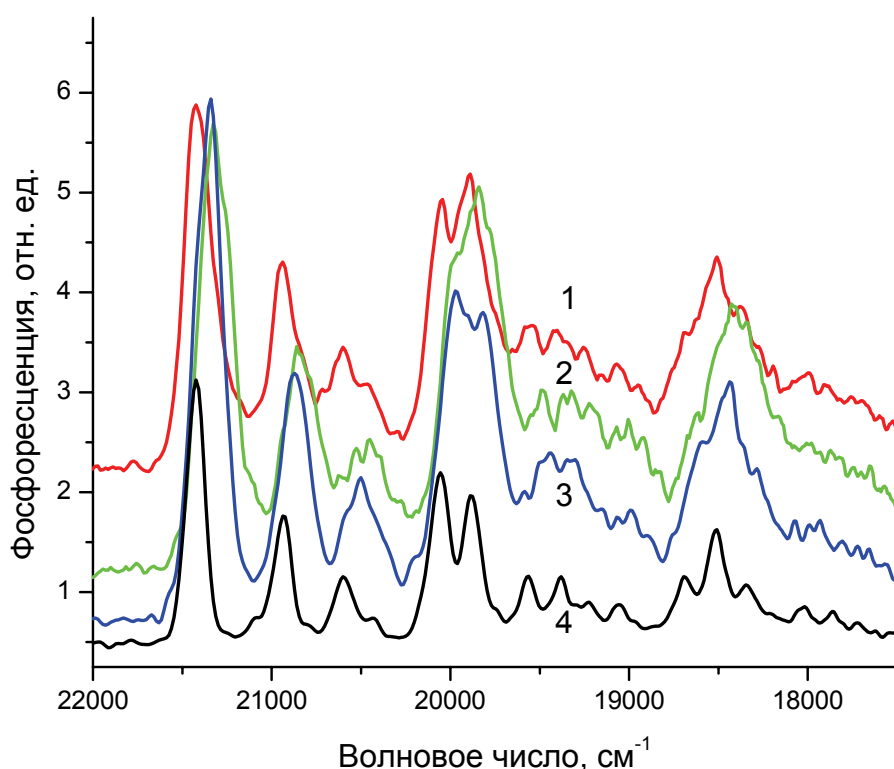


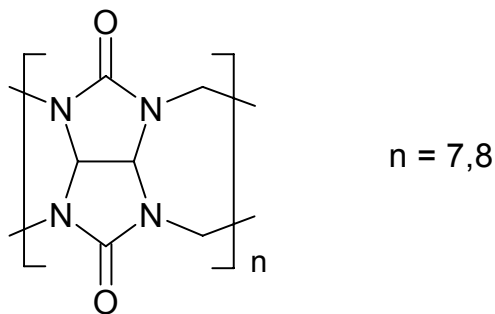
Рис. 28. Спектры флуоресценции при 77К: 1- нафталин-d₈ в микрокристаллах β-ЦД, 2- в гексане, 3 – в диэтиловом эфире и 4 – в трехкомпонентном комплексе «нафталин-d₈ – β-ЦД – циклогексан».

Вывод. При комнатной температуре значительного уменьшения неоднородного уширения в спектрах флуоресценции аренов при переходе от раствора к СМС на основе β-ЦД не наблюдается, тогда как при температуре 77К в спектрах флуоресценции такой эффект обнаружен.

4. Супрамолекулярные системы на основе кукурбитурилов

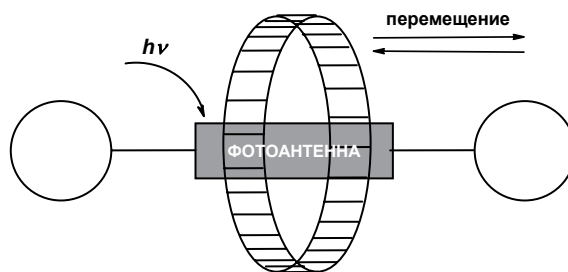
Бимолекулярные и тримолекулярные псевдоротаксановые комплексы

Комплексообразующие свойства сравнительно нового класса макроциклических соединений – кукурбит[*n*]урилов (CB[*n*]), имеющих гидрофобную электронодонорную полость, интенсивно исследуются в последнее время [149]. Особый интерес вызывает способность CB[*n*] образовывать в водной среде прочные комплексы с положительно заряженными органическими молекулами.



кукурбит[*n*]урилы

Прототипами фотоуправляемых молекулярных машин могут быть ротаксановые и псевдоротаксановые комплексы непердельных соединений и кукурбитурилов.



фотоуправляемая молекулярная машина

Новым направлением наших исследований стала самосборка фотоуправляемых молекулярных машин на основе непердельных и макроциклических соединений. Такими прототипами молекулярных машин могут быть псевдоротаксановые комплексы кукурбитурилов и непердельных аналогов виологена. Оказалось, что кукурбитурилы образуют с ними достаточно устойчивые комплексы (схема 33) [150].

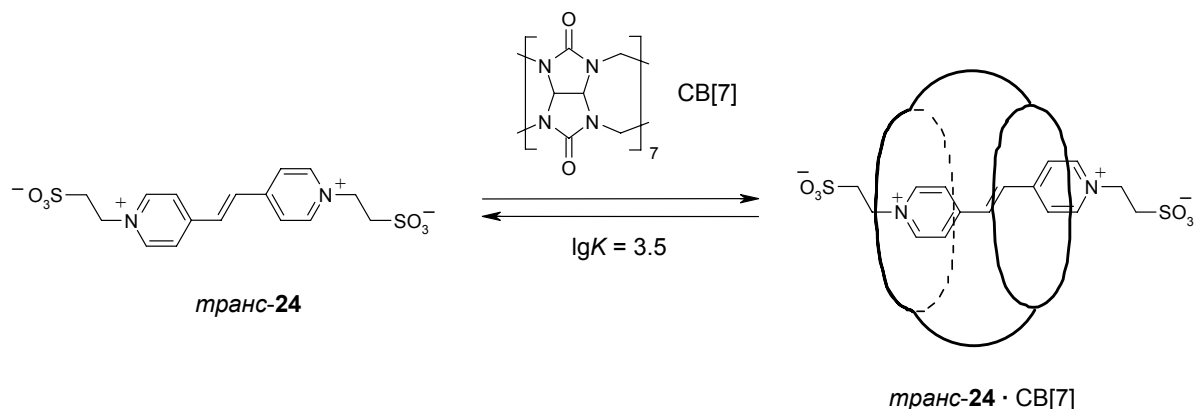


Схема 33.

Мы смогли исследовать пространственное строение такого псевдоротаксанового комплекса методом рентгеноструктурного анализа (см. рис. 29). Обратите внимание на возможность механического перемещения макроцикла вдоль оси молекулы гостя [150].

Представляло интерес исследовать возможность фотоуправления такими механическими движениями. Это нам удалось осуществить на примере псевдоротаксанового комплекса кукурбитурилы и производного дихинолилэтилена. В этом случае облучение светом приводит к образованию комплекса *цис*-формы непредельного соединения с кукурбитурилом (схема 34) [151].

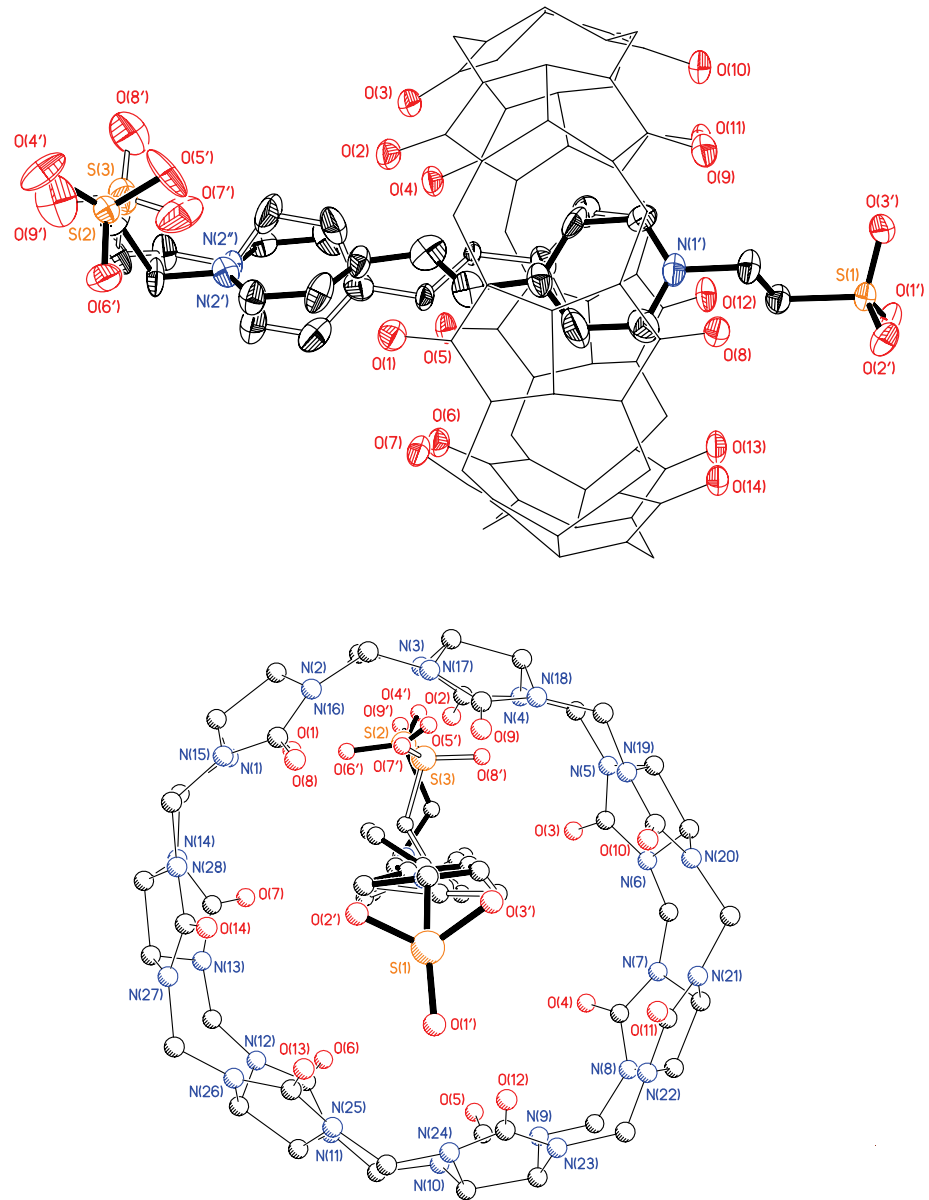


Рис. 29. Строение комплекса *транс*-23·CB[7] в двух проекциях. Молекула 13 неупорядочена по двум положениям.

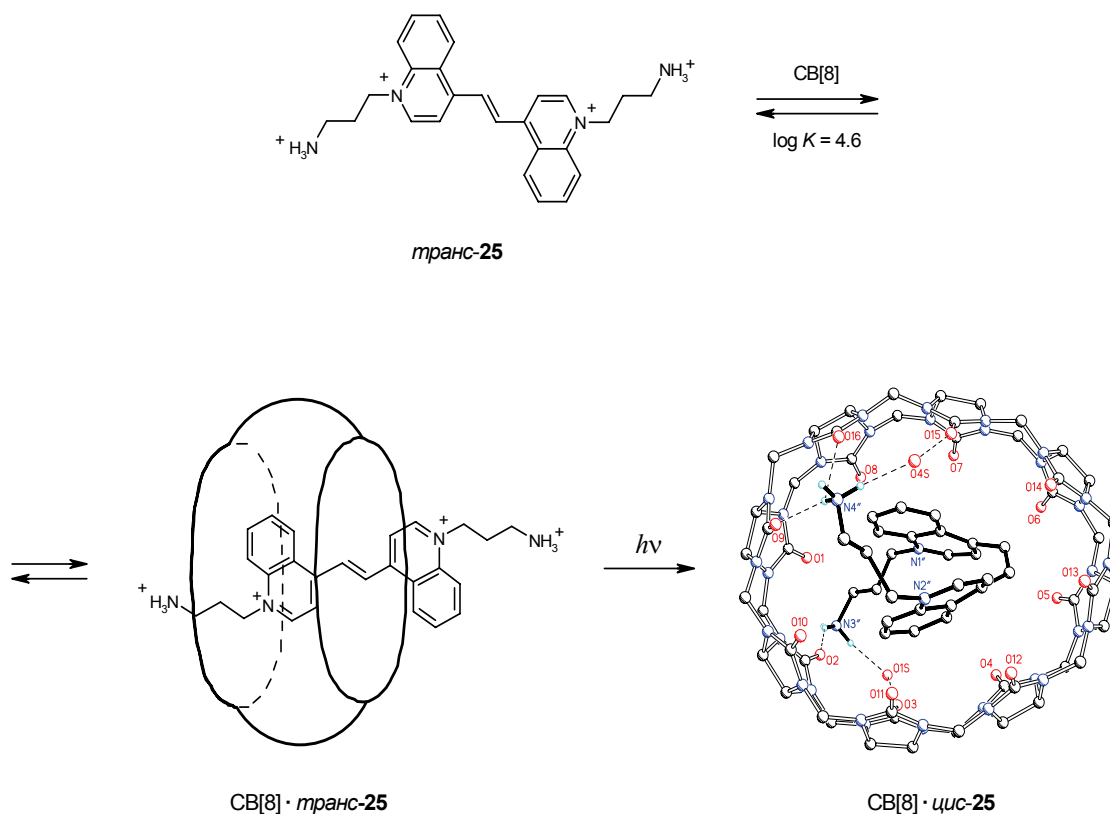


Схема 34.

Анализ его пространственного строения методом РСА показывает, что такое механическое перемещение в полости макроцикла может быть легко осуществимо [151].

Оказалось, что в полости кукурбитурила могут разместиться две молекулы стирилового красителя (**26**). Это позволяет осуществить между ними при облучении реакцию [2+2]—циклоприсоединения.

Определение констант устойчивости комплексов включения показало, что образовавшийся циклобутан связан с кукурбитурилом более прочно, чем исходные компоненты (табл. 5).

Таким образом, мы получаем возможность управлять не только механическими перемещениями внутри макроцикла молекулярной машины, но и прочностью связывания компонентов [152].

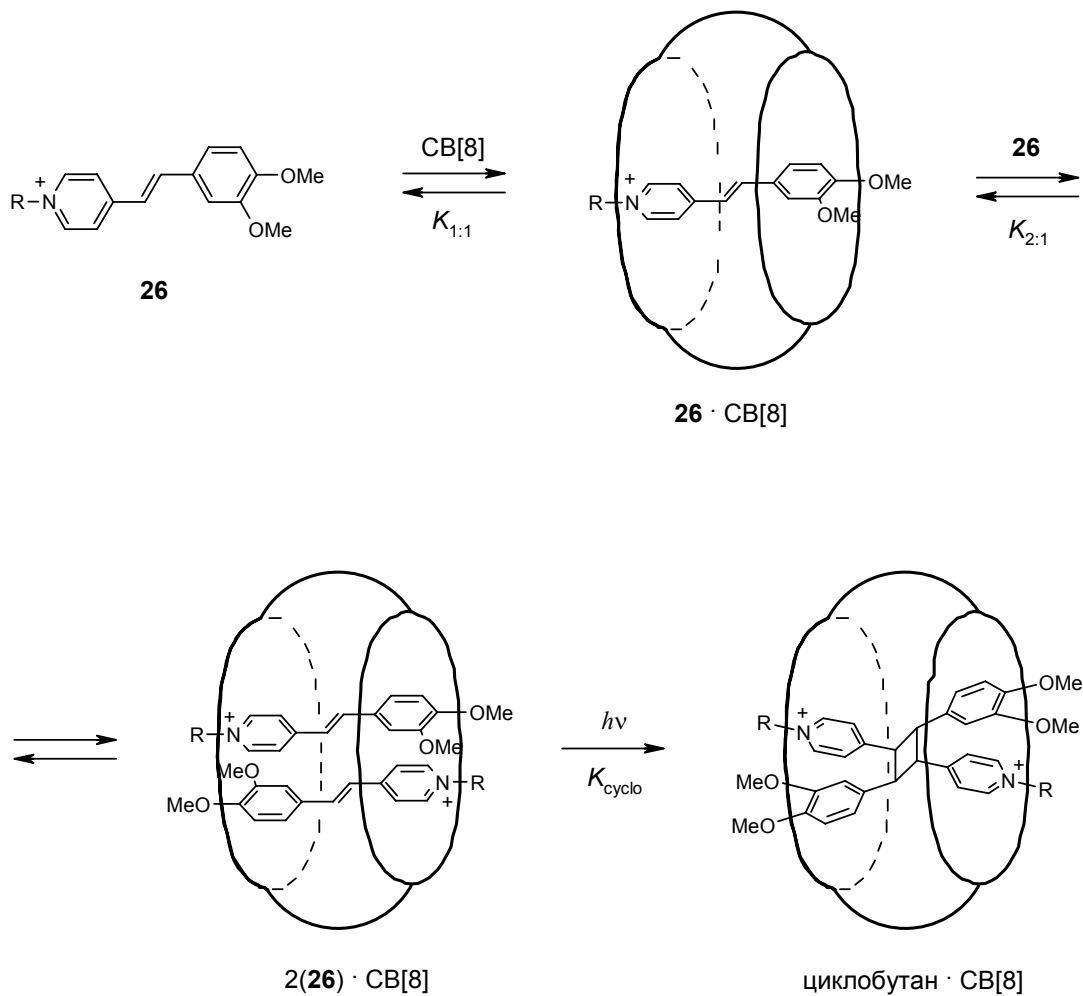


Схема 35.

Таблица 5. Константы устойчивости псевдоротаксановых комплексов красителей **25** и циклобутанов с кукурбитурилом CB[8].

Красители 25	CB[8]			
	R	lg $K_{1:1}$	lg $K_{2:1}$	lg K_{cyclo}
Et		4.9	4.1	4.3
$(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$		5.0	4.4	4.8
$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$		4.0	2.6	3.2

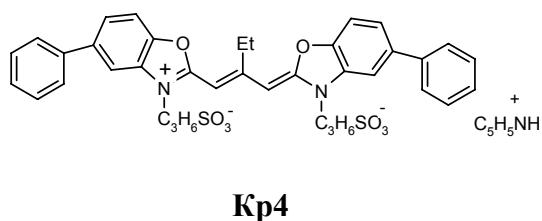
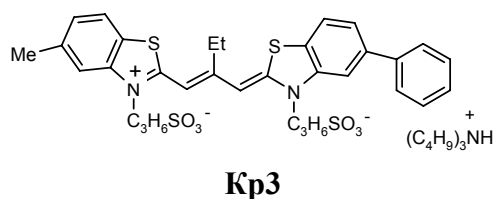
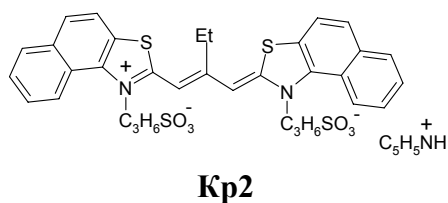
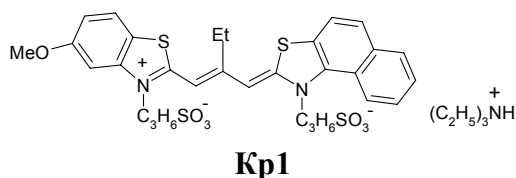
5. J-агрегаты цианиновых красителей. Спектрально-кинетические исследования J-агрегации

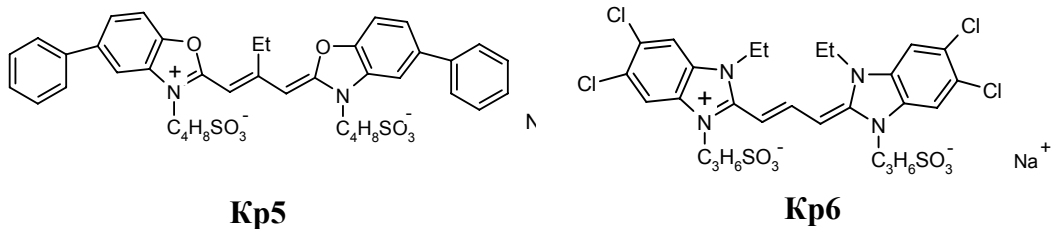
Одной из замечательных способностей молекул цианиновых красителей является их склонность к самосборке. В зависимости от строения молекул красителей и окружения они образуют агрегаты различного строения и состава, начиная от простейших – димеров и заканчивая сложными полимолекулярными образованиями такими как H- и J-агрегаты. Особый интерес представляют J-агрегаты, имеющие упорядоченную структуру и специфические свойства. Последнее в частности проявляется в способности J-агрегатов выступать в качестве спектральных сенсibilizаторов [153-155]. J-агрегаты используются также при создании светодиодных устройств [156-158], преобразовании частоты лазерного излучения [159, 160] и др.

Формирование J-агрегатов в растворах обычно имеет место в присутствии добавок, таких как соли металлов [161-166], поверхностно-активные вещества [167-173], полиэлектролиты [174-177], полимеры [178], ДНК [179,180], желатина [181,182]. Важным в проблеме самосборки цианиновых красителей является изучение кинетики и установление механизма J-агрегации, что принципиально позволяет управлять процессом самосборки. Вопросам кинетики J-агрегации посвящено несколько работ [183-186], в которых на примере 1,1'-диэтил-2,2'-цианин йодида рассматривается порядок реакции, влияние NaCl и Na₂SO₄ на процесс агрегации, а также скорость J-агрегации в присутствии поливинилсульфоната. Значительный интерес представляет нахождение условий, при которых цианиновые красители проявляют оптическую активность. Образование оптически активных J-агрегатов имеет место в присутствии ДНК [187], аминокислот [188], оптически активных спиртов [189].

В настоящей работе обобщены полученные нами результаты по спектрально-кинетическим свойствам J-агрегатов, образующихся в водных растворах в присутствии солей металлов и белков (желатина, рибонуклеаза, лизоцим, трипсин) [164,190-198].

Для получения J-агрегатов использовали 9-этилтиакарбоцианины (**Кр1-Кр3**), 9-этилоксакарбоцианины (**Кр4, Кр5**) и имидокарбоцианин (**Кр6**).





J-Агрегация в присутствии ионов металлов. Спектральные свойства J-агрегатов и кинетика J-агрегации

Образование J-агрегатов 9-этилтиакарбоцианинов (**Кр1-Кр3**), 9-этилоксакарбоцианинов (**Кр4, Кр5**) и имидокарбоцианина (**Кр6**) при концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л происходит в присутствии солей, содержащих одно-, двух и трехвалентные ионы металлов (рис. 30) [164,190,191,194].

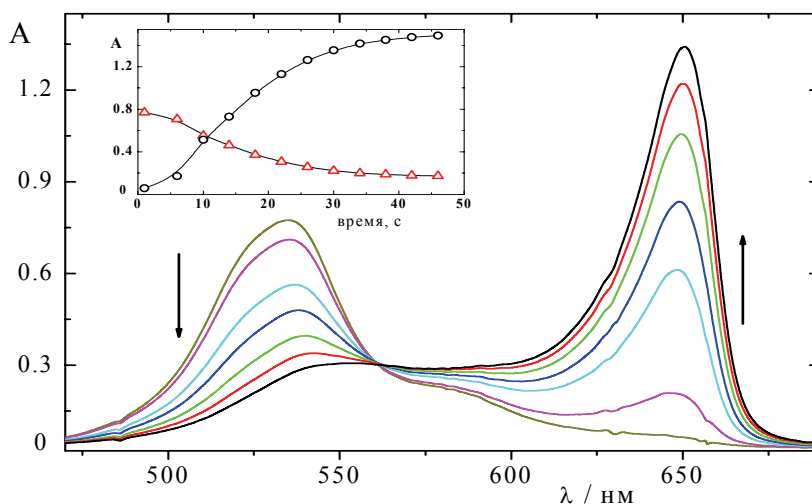


Рис. 30. Разрешенные во времени спектры поглощения **Кр2** в воде в присутствии 0.2 ммоль/л $Mn(NO_3)_2$. На вставке – кинетические кривые при (o) 650 нм и (Δ) 534 нм.

В ходе J-агрегации красителей происходит падение интенсивности димерной и мономерной полос для **Кр1-Кр5** и мономерной для **Кр6** и возникновение длинноволновой полосы поглощения, относящейся к J-агрегатам. В качестве меры количественной характеристики скорости J-агрегации используется величина $(dA_J/dt)_{\max}$. Кинетические кривые образования J-агрегатов для **Кр1** и **Кр2** имеют сигмоидный вид (вставка на рис. 30) и для них $(dA_J/dt)_{\max}$ соответствует точке перегиба. Для систем, которые характеризуются несигмоидной кинетической кривой (**Кр3**), $(dA_J/dt)_{\max}$ соответствует началу агрегации.

Скорость J-агрегации зависит от строения молекулы красителя, типа иона металлов и их концентрации. При прочих равных условиях скорость максимальна для **Кр2**, существенно меньше для **Кр1** и **Кр3**. Для **Кр4** J-агрегаты образуются с низкой скоростью в присутствии только ионов одновалентных металлов. Действие

двух- и трехвалентных ионов металлов для **Кр4** первоначально сводится к формированию J-агрегатов с их последующим распадом и образованием димеров. Максимальная скорость J-агрегации для красителя **Кр2** обусловлена наибольшей гидрофобностью его молекулы.

Скорость J-агрегации зависит от заряда катиона металла. Для сравнения влияния типов ионов металлов на скорость J-агрегации используется удельная максимальная скорость, $(dA_J/dt)_{\text{макс}}/[Me^{z+}]$, где $[Me^{z+}]$ – концентрация ионов металла. В табл. 6 приведены значения удельной максимальной скорости, из которой следует резкое увеличение $(dA_J/dt)_{\text{макс}}/[Me^{z+}]$ при переходе от одно-, к двух- и к трех зарядным катионам металла.

Таблица 6. Удельная максимальная скорость J-агрегации $(dA_J/dt)_{\text{макс}}/[Me^{z+}]$

$(dA_J/dt)_{\text{макс}}/[Me^{z+}]$ (л.моль ⁻¹ с ⁻¹)				
катион	Кр1	Кр2	Кр3	Кр4
K ⁺	0.3	15	0.4	0.01
Mn ²⁺	12	340	12	-
Ni ²⁺	13	530	8	-
Tb ³⁺	10 000	>10 000	210	-

Влияние ионов металлов на скорость J-агрегации обусловлено образованием ионных пар между катионами металлов и анионами красителей в мономерной и/или димерной форме, выступающих в качестве реагента в реакции образования J-агрегатов. При прочих равных условиях с увеличением заряда катиона происходит смещение равновесия в сторону ионных пар, в состав которых могут входить два или три аниона красителя, приходящихся на один катион металла. В этом случае координированные анионы красителя могут агрегировать в результате гидрофобного взаимодействия.

Процесс J-агрегации начинается с пороговой концентрации соли, при этом скорость J-агрегации линейно зависит от концентрации ионов металла и нелинейно - от концентрации красителя. Сигмоидный характер кинетических кривых обычно указывает на автокаталитический механизм J-агрегации [199-201]. Процесс J-агрегации является обратимым и в общем случае может протекать как через мономеры (путь А), так и димеры (путь Б). Оба пути представлены на схеме 36,

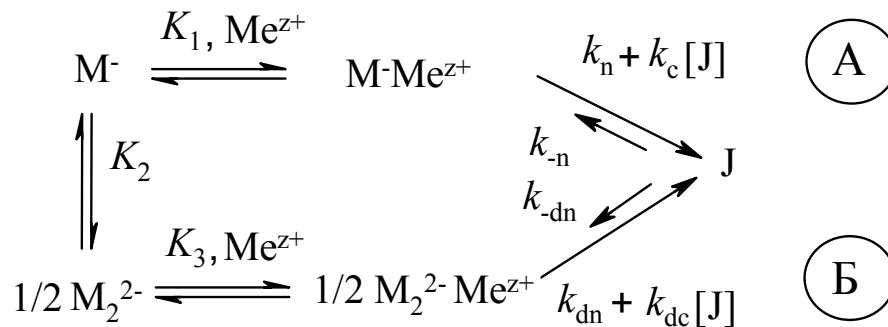


Схема 36

где $\text{M}^- \cdot \text{Me}^{z+}$ и $\text{M}_2^{2-} \cdot \text{Me}^{z+}$ - ионные пары, K_1 , K_2 и K_3 – константы равновесия, k_n , k_{dn} , k_c , k_{dc} – константы скорости некаталитического и каталитического образования и k_{-n} , k_{-dn} распада J-агрегата, соответственно.

Необходимым условием J-агрегации является образование зародышей критического размера, проявляющееся в виде индукционного периода на кинетических кривых. Наличие индукционного периода свойственно также процессу кристаллизации [200], требующего спонтанного образования зародышей.

Влияние температуры и органических растворителей на скорость J-агрегации

Необычный ход характерен для температурной зависимости кинетики J-агрегации. С ростом температуры величина $(dA_J/dt)_{\text{макс}}$ уменьшается (рис. 31); температурный коэффициент $\Delta(dA_J/dt)_{\text{макс}}/\Delta T$ лежит в интервале $-0.001 \div -0.002$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) для **Кр1** в присутствии K^+ , Mn^{2+} , Tb^{3+} . Падение скорости J-агрегации является следствием нескольких причин, к числу которых относятся распад зародышей агрегации с ростом температуры и уменьшение концентрации ионных пар в результате их диссоциации на анион красителя и катион металла.

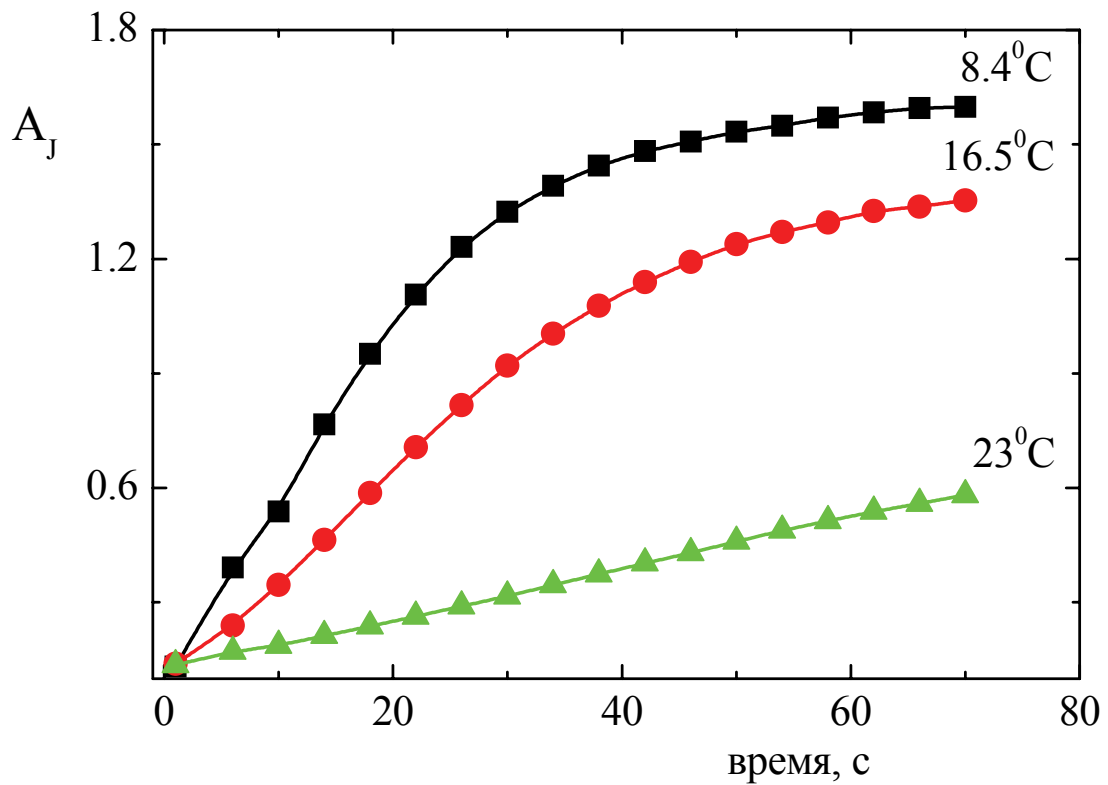


Рис. 31. Кинетические кривые образования J-агрегатов **Кр1** в присутствии 40 ммоль/л KCl при различной температуре.

Органические растворители в качестве добавки к водному раствору красителей, содержащих соли металлов, приводят уменьшению скорости J-агрегации (рис. 32).

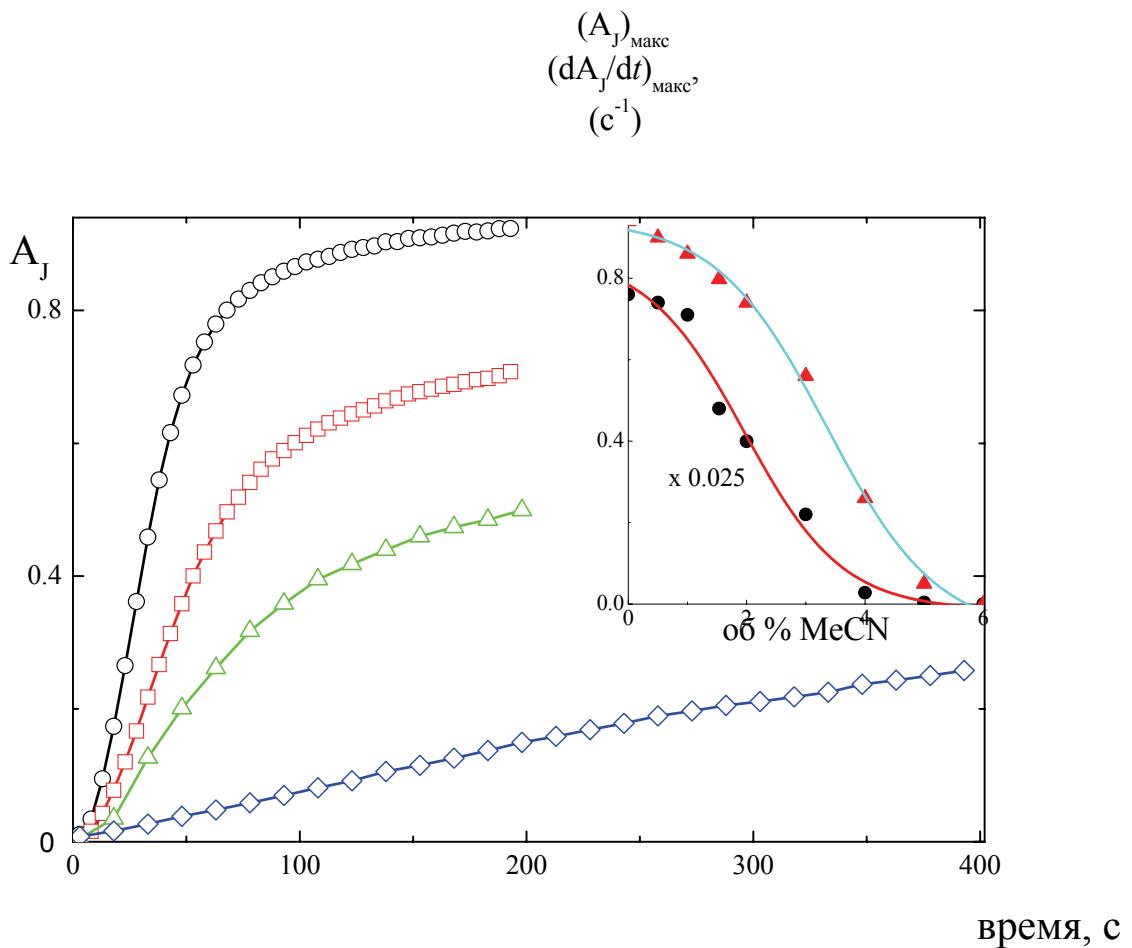


Рис. 32. Кинетические кривые образования J-агрегатов **Kp1** в водном растворе, содержащем 3 ммоль/л $Mn(NO_3)_2$ и 0(о), 2 (□), 3(Δ) и 4(◇) об % ацетонитрила. На вставке: зависимости $(A_J)_{\text{макс}}$ (Δ) и $(dA_J/dt)_{\text{макс}}$ (●) от концентрации ацетонитрила.

В табл. 7 приведены значения максимальной скорости J-агрегации для различных растворителей.

Падение скорости J-агрегации связано с уменьшением концентрации ионных пар в результате их диссоциации, вызванной предпочтительной сольватацией мономеров. Органические растворители способствуют также процессу дезагрегации, смещая равновесие «мономер/димер – J-агрегат» в сторону мономера.

Таблица 7. Влияние растворителей на скорость J-агрегации и дезагрегации ^{a)}

Растворитель	$(dA_J/dt)_{\text{макс}} (\text{с}^{-1})$	$(-dA_J/dt)_{\text{макс}} (\text{с}^{-1})$
Вода	0.020	
2,2,2-трифторэтанол	0.009	0.005
Ацетонитрил	0.010	0.0016
Диметилформамид	0.0016	0.005
Диметилсульфоксид	0.006	
Диоксан	0.003	0.004

^{a)}Для **Кр1** (7 мкмоль/л) в присутствии Mn^{2+} (3 ммоль/л) в смеси 2 об % органического растворителя с водой.

J-Агрегация в присутствии белков. Свойства J-агрегатов

Образование J-агрегатов в присутствии белков является следствием взаимодействия красителей с макромолекулой белка и для сульфопроизводных 9-этилкарбоцинина в водном растворе зависит от структуры красителя и природы белка [192,193,195,196]. Так, J-агрегация имеет место для красителей **Кр1**, **Кр2**, **Кр4** в присутствии желатины, **Кр1**, **Кр2** в присутствии лизоцима и рибонуклеазы (рис. 33) и **Кр2** в присутствии трипсина.

Взаимодействие красителей с белком следует из данных по спектрам кругового дихроизма, КД (рис. 34).

Красители **Кр1-Кр4** являются оптически неактивными, и возникновение КД-спектра есть результат связывания молекул красителей периодичными элементами вторичной структуры белка. Спектры КД для системы рибонуклеаза/**Кр1-Кр3**, также лизоцим/**Кр1**, **Кр2** указывают на формирование J-агрегатов на левоскрученном β -слое молекулы белка, тогда как для системы трипсин/**Кр2** - на правой α -спирали.

Возникновение J-агрегатов спектрально проявляется в виде полосы поглощения, сдвинутой в длинноволновую область по отношению к полосе

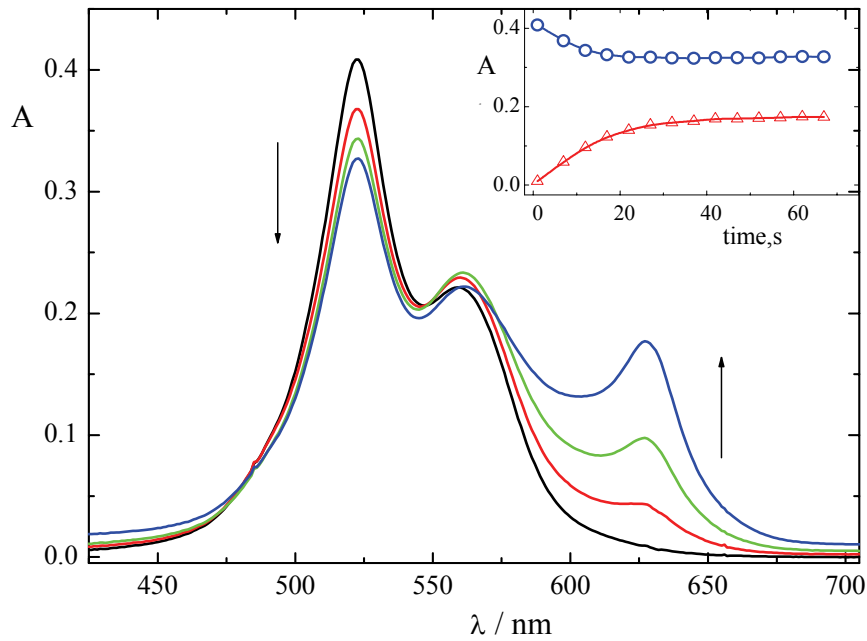


Рис. 33. Разрешенные во времени спектры поглощения **Кр4** в воде в присутствии 0.8 мкмоль/л рибонуклеазы (рН 6), измеренные через 1, 7, 12 и 70 с. На вставке – кинетические кривые при (○) 523 нм и (△) 629 нм.

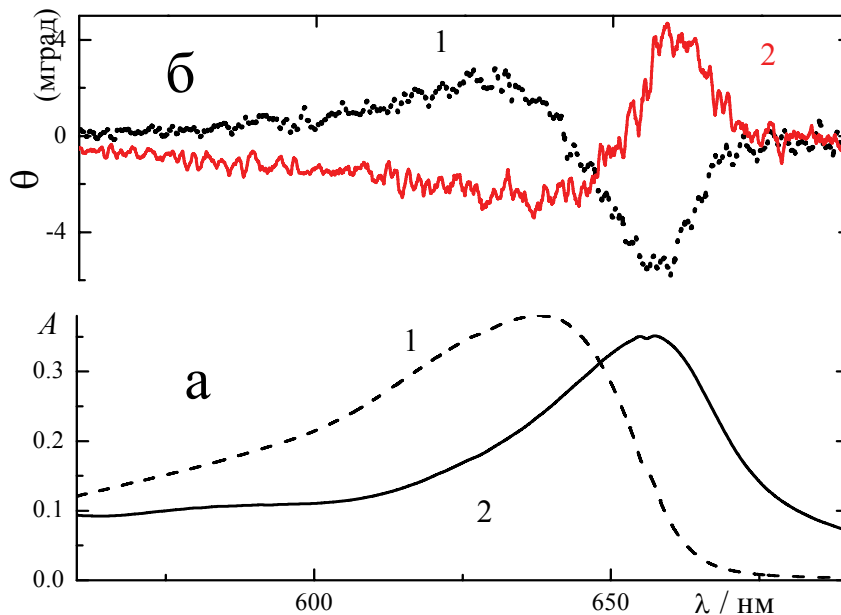


Рис. 34. Спектр поглощения (а) и индуцированный КД-спектр (б) **Кр2** в присутствии 1 мкмоль/л лизоцима (1) и 1 мкмоль/л трипсина (2) при рН 6.

поглощения мономеров. При этом образование J-агрегатов сопровождается падением полосы поглощения димеров. Положение максимума J-полосы зависит от отношения концентрации белка и красителя.

Связывание цианиновых красителей молекулами белков отражает общее явление взаимодействия макромолекул с лигандами различной природы. Для анализа процесса связывания красителей применяют подход, развитый Скэтчардом [202,203]. Биомacroмолекула белка в общем характеризуется числом n мест связывания лигандов и константой диссоциации K , которые выражаются через концентрацию свободных молекул красителя $[L]$, находящихся в равновесии со связанными молекулами, и степень связывания ν . Зависимость $\nu/[L]$ от ν (график Скэтчарда) в случае невзаимодействующих центров связывания представляется прямой. Отклонение от линейной зависимости указывает на взаимодействие центров и кооперативный механизм связывания. Для всех исследованных нами систем график Скэтчарда представляется выпуклой кривой, что указывает на кооперативный механизм связывания молекулы красителя макромолекулой белка, обуславливающего образование J-агрегатов. Значение n изменяется от 6 до 40 для **Kp1**, **Kp2** и желатины, рибонуклеазы, лизоцима и трипсина.

Кинетика J-агрегации

Кинетические кривые образования J-агрегатов в присутствии белков имеют как сигмоидный, так несигмоидный вид. Сигмоидного типа кинетические кривые характерны для трипсина/**Kp2** и желатины/**Kp4** (вставка на рис. 35), тогда как несигмоидного вида кривые типичны для желатины/**Kp2** и лизоцима/**Kp1**.

При взаимодействии мест связывания изменяется сродство макромолекулы к последующим молекулам лиганда. Константа связывания зависит от количества связанных молекул и растет со временем. Это приводит к тому, что при кооперативном связывании молекул красителей макромолекулами белков константа скорости J-агрегации (k), также зависит от времени и представляется в виде протяженной (stretched) экспоненты [195].

$$A_J = A_J^0 + (A_J^\infty - A_J^0) \{1 - \exp(-kt)^m\},$$

где A_J^0 , A_J^∞ - оптические плотности J-агрегатов сразу после начала (0) и после завершения (∞) J-агрегации, m – подгоночный параметр.

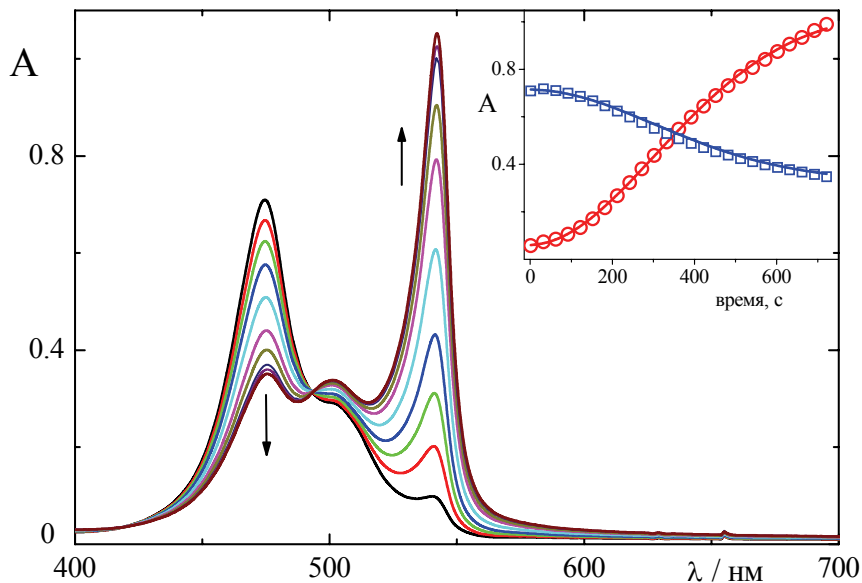


Рис. 35. Разрешенные во времени спектры поглощения **Кр4** в воде в присутствии 0.005 вес % желатины. На вставке – кинетические кривые при (○) 542 нм и (□) 475 нм.

Влияние pH и температуры на скорость J-агрегации

Относительный выход J-агрегатов и скорость J-агрегации существенно зависят от pH среды. Молекулы белков содержат как положительно-, так и отрицательно-заряженные аминокислотные остатки и могут быть рассмотрены как полиэлектролиты. В зависимости от pH среды и значения изоэлектрической точки (pI) молекулы белков могут нести общий положительный или отрицательный заряд. В основе связывания красителей с белками лежит электростатическое взаимодействие между разноименно заряженными молекулами цианинов и положительно заряженными аминокислотными остатками при $pH < pI$. При $pH > pI$ связывание молекул красителей молекулами белков практически не происходит вследствие электростатического отталкивания. Так, J-агрегация не наблюдается для системы «желатина/**Кр2**» при $pH > 6$ и для системы «лизоцим/**Кр1**» при $pH > 11$.

Изменяя значение pH среды, можно управлять скоростью и выходом J-агрегатов. На рис. 36 приведены кинетические кривые образования J-агрегатов и расходования димеров **Кр4** в водном растворе желатины при различных значениях pH.

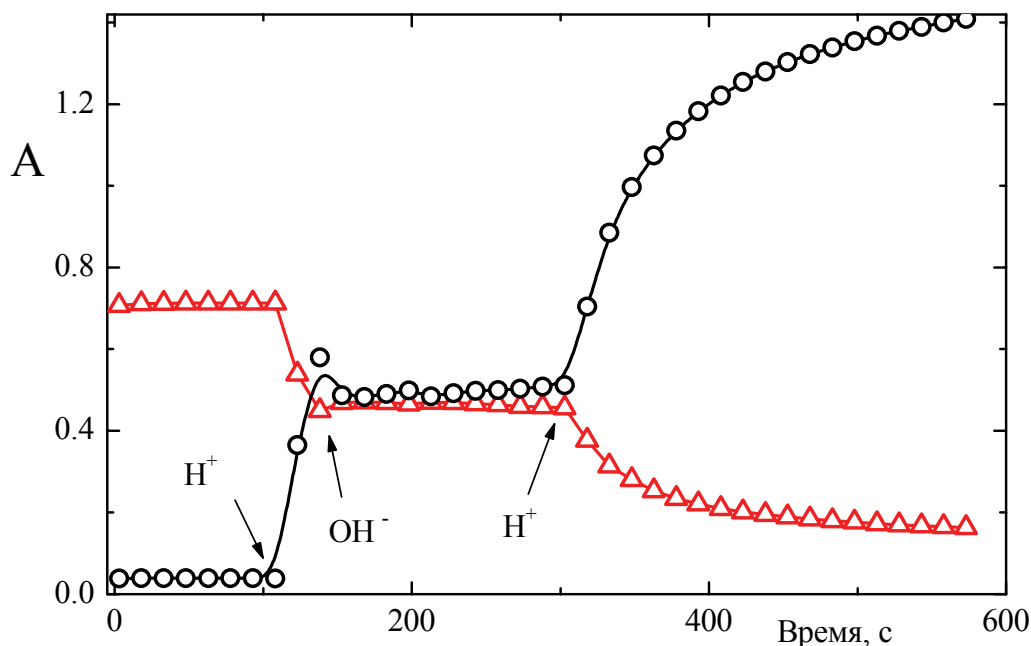


Рис. 36. Кинетические кривые образования J-агрегатов (○) и расходования димеров (△) **Кр4** в присутствии 0.005 вес % желатины до (рН 5.6) и после впрыска H^+ к моменту времени 100 с (рН 4.4), последующего впрыска OH^- к моменту времени 140 с (рН 5.6) и последующего впрыска H^+ к моменту времени 300 с (рН 4.4).

Процесс J-агрегации начинается с уменьшением рН раствора от 5.6 до 4.4, затем прекращается при увеличении рН до 5.6 и вторично «запускается» при рН 4.4. Кривая расходования димеров является зеркально симметричной кривой образования J-агрегатов.

Скорость J-агрегации зависит от температуры раствора, содержащего красители и белки. С ростом температуры скорость возрастает или падает в зависимости от структуры красителя.

Для **Кр1** и **Кр2** скорость уменьшается, что является следствием падения концентрации димеров как реагентов в результате их диссоциации на свободные мономеры. В случае **Кр4** скорость J-агрегации увеличивается, поскольку реагентами являются мономеры, а их концентрация возрастает в результате диссоциации димеров с ростом температуры.

Оптическая активность J-агрегатов

Как отмечалось выше, оптическая активность J-агрегатов была установлена нами для **Кр1**, **Кр2**, **Кр4** в присутствии желатины, **Кр1**, **Кр2** в присутствии рибонуклеазы и лизоцима и **Кр2** в присутствии трипсина. В этих случаях молекулы белков выступают в качестве матриц (template). В отсутствие матриц оптическая активность J-агрегатов цианиновых красителей впервые была показана для

бензимидацианинов, имеющих длинные алкильные цепи [204]. Краситель **Кр5** образует оптически активный J-агрегат в отсутствие матриц и оптически активных добавок [198]. Особенность **Кр5**, имеющего сульфобутильные заместители у N-атома и характеризующегося большей гидрофобностью по сравнению **Кр4**, имеющего сульфопропильные заместители, состоит в последовательном образовании двух J(1) и J(2) агрегатов. При этом J(1) не обладает оптической активностью, тогда как J(2) является оптически активным агрегатом. Спектр кругового дихроизма (КД) состоит из положительных и отрицательных полос (рис. 37) и их вид и знак зависят от типа иона металла.

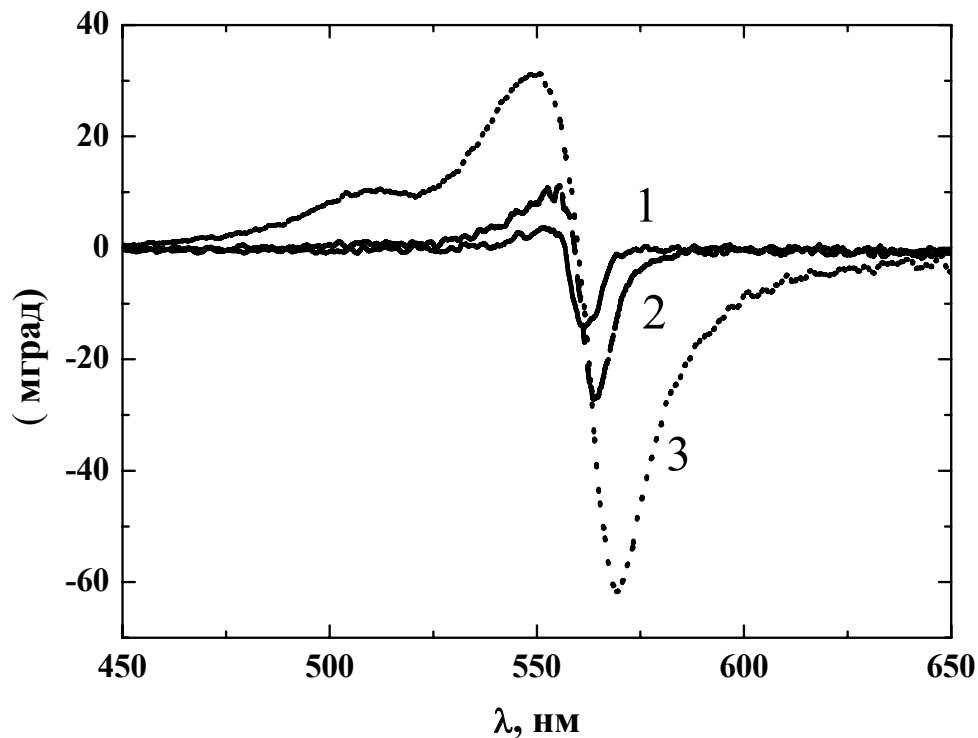


Рис. 37. Спектр КД **Кр 5** в водном растворе в присутствии 2 ммоль/л (1), 10 ммоль/л (2) and 40 ммоль/л (3) NaCl.

Оптически активный J(2) образуется либо из оптически активного зародыша агрегации, либо из оптически неактивного J(1), являющегося предшественником J(2). Оптическая активность возникает в результате цис-транс изомеризации молекул **Кр5**. Для двух зарядных ионов металлов сигнал КД является однокомпонентным (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) или двухкомпонентным (Mg^{2+} и Mn^{2+}). Наличие двухкомпонентного сигнала КД указывает на существование экситонного взаимодействия в J-агрегате. Спектр КД отражает изменения электронного состояния хромофоров и оказывается более чувствительным по сравнению с электронным спектром поглощения к конформационным изменениям в структуре J-агрегата. Зависимость сигнала КД от типа иона металла указывает на включение катиона в структуру J(2).

Заключение

Самосборка молекул 9-этилтиа- и оксакарбоцианиновых красителей включает образование J-агрегатов в присутствии ионов металлов или белков. J-агрегация в присутствии ионов металлов протекает по механизму автокатализа, где процесс зародышеобразования является необходимой стадией агрегации. Сигмоидный вид кинетических кривых определяется соотношением констант скоростей образования и распада зародышей.

Специфика J-агрегации в присутствии макромолекул белков состоит в кооперативном механизме связывания, для которого число мест связывания является характерным для каждой пары краситель-белок. Число мест связывания определяет максимальный размер J-агрегата. Изменяя отношение концентрации белка и красителя можно создавать J-агрегаты разного размера. На скорость J-агрегации существенное влияние оказывают температура и pH среды. Варьируя оба параметра, удается управлять скоростью и выходом J-агрегатов. J-агрегаты проявляют оптическую активность в присутствии матриц белковых молекул. Молекулы 9-этил-оксакарбоцианинового красителя, имеющего сульфобутильный заместитель у атома азота, образуют в отсутствие матриц два последовательно в J-агрегата, из которых последний обнаруживает оптическую активность.

6. Самоорганизация молекул в бинарных системах

Интересным примером самосборки супрамолекулярных систем является селективная сольватация в бинарных растворителях.

Сольватация – процесс окружения частицы растворенного вещества шубой из молекул растворителя, сольватной оболочкой, в которой каждая частица растворителя удерживается в окрестности молекулы растворенного вещества за счет нековалентных связей [205]. Можно выделить два класса межмолекулярных взаимодействий, имеющих отношение к сольватации: специфические, такие как при образовании комплексов или водородных связей, и универсальные, кулоновские по своей физической природе.

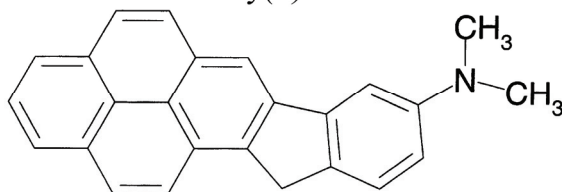
Кроме однокомпонентных растворителей в химии широко используются их бинарные смеси. Традиционно термодинамически устойчивые смеси растворителей рассматриваются как полностью гомогенная среда (фаза) с некоторыми новыми физико-химическими свойствами по сравнению с исходными компонентами, что не всегда адекватно описывает физическую картину сольватации. В бинарном растворителе состав сольватной оболочки молекул растворенного вещества может отличаться от состава среднего по объему раствора. Это явление называется селективной сольватацией.

Существование даже неустойчивых надмолекулярных структур может существенно влиять на механизмы реакций, в которых участвуют молекулы растворенного вещества. Растворы в жидких бинарных смесях, в которых может проходить селективная сольватация, естественно вписываются в современную концепцию супрамолекулярной химии. Для фотохимических систем, это было ясно сформулировано в обзоре [206], где проводится аналогия между молекулой

растворенного вещества, окруженной частицами растворителя, и комплексами типа «гость-хозяин». При этом, гость - это молекула растворенного вещества, например флуорофора, а хозяин - молекулярный агрегат, кластер, который может насчитывать в своем составе от нескольких до десятков частиц растворителя. Рассмотрение многокомпонентных растворов как супрамолекулярных систем с надмолекулярной наноструктурой может стимулировать развитие новых подходов в решении общей проблемы влияния растворителей на реакции с участием заряженных частиц.

Образование гетерогенных структур в жидких бинарных системах удобно изучать методами оптической спектроскопии. Сольватохромный сдвиг спектров флуоресценции флуорофоров, растворенных в бинарных смесях, наиболее хорошо изученное проявление селективной сольватации, которая приводит к возникновению, самосборке, молекулярных образований, микроскопический состав которых в ограниченной области может отличаться от среднего по объему раствора. В случае неспецифических типов взаимодействия, выборочная сольватация заряженных или обладающих большим дипольным моментом частиц растворенного вещества наиболее ярко выражена в смесях, компоненты которых сильно различаются по диэлектрическим свойствам.

Py(S)DMA



Современная время-разрешенная флуоресцентная спектроскопия позволяет наблюдать динамику молекулярной перестройки сольватной оболочки, вызванной фотовозбуждением молекулы растворенного вещества. Фотовозбуждение, как правило, сопровождающееся существенным перераспределением заряда в молекуле-зонде – это практически мгновенное нарушение равновесия между молекулой и растворителем, после чего начинается перестройка окружения (сольватной оболочки) с последующим установлением нового равновесия (релаксационный процесс). Для описания динамики сольватации обычно используется экспериментально определяемая функция отклика [207].

$$S(t) = \frac{\tilde{\nu}(t) - \tilde{\nu}(\infty)}{\tilde{\nu}(0) - \tilde{\nu}(\infty)}, \quad (1)$$

где $\tilde{\nu}(t)$ - положение максимума спектра флуоресценции флуорофора-зонда как функция времени после импульсного возбуждения в момент времени $t = 0$.

В качестве такого флуоресцентного зонда для изучения супрамолекулярных структур в бинарных растворителях: может использоваться молекула, в которой пирен (Py) жестко связан с *N,N*-диметиланилином (Py(S)DMA). Длительное время жизни флуоресценции (25-29 нс) фото-возбужденного состояния с переносом заряда и большой дипольный момент около 20 Д делает использование этой

молекулы особенно удобным в исследовании обогащения сольватной оболочки молекулами полярной компоненты бинарного растворителя.

При этом, время жизни возбужденного состояния не ограничивает установление равновесия между возбужденным диполем и средой.

При помощи флуоресцентного зонда Ru(S)DMA в работе [208] впервые был обнаружен относительно медленный (по времени) сдвиг флуоресценции в длинноволновую спектральную область в смесях толуол/ДМСО, толуол/ДМФ и толуол/ацетонитрил.

Характерное время сдвига составляет 1 нс для смесей с объемной долей ДМСО, соответствующей концентрации приблизительно 1 моль/л. При этом, стационарные спектры флуоресценции практически совпадают со спектрами, усредненными по интервалу времени 6 нс.

Другими словами селективная сольватация – это процесс с насыщением по времени, т.е. процесс формирования сольватной оболочки около возбужденного флуорофора существенно короче, чем время жизни возбужденного состояния.

Наблюдаемую динамику спектрального сдвига флуоресценции в бинарных растворах качественно можно объяснить следующим образом. После возбуждения молекулы-зонда в ее первое синглетное состояние ${}^1\text{Ru}^*(\text{S})\text{DMA}$, происходит внутримолекулярный перенос электрона с существенным увеличением дипольного момента. Быстрое (≤ 10 пс) изменение ориентации небольшого количества полярных молекул в сольватной оболочке флуоресцирующего состояния ($\text{Ru}^*(\text{S})\text{DMA}^+$)^{*} вызывает начальный спектральный сдвиг флуоресценции в красную область.

Последующий более медленный спектральный сдвиг эксиплексной флуоресценции связан с образованием первой сольватной оболочки возбужденного диполя за счет диффузии молекул ДМСО из объема и длится сотни пикосекунд.

В самом общем случае, селективная сольватация возбужденного диполя в бинарном растворителе может быть описана системой последовательных обратимых реакций, где каждый этап – это поглощение одной полярной молекулы сольватной оболочкой возбужденного диполя (см. Рис. 38).

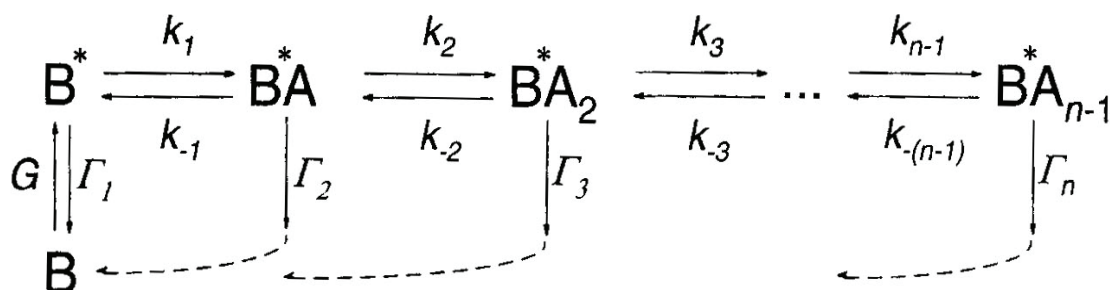


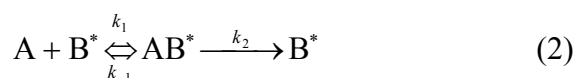
Рис. 38. Кинетическая схема сольватации с последовательными обратимыми стадиями (см. объяснения в тексте).

Здесь V – основное состояние флуоресцентного зонда, V^* -его возбужденное состояние, V^*A , V^*A_2 – комплексы с одной и двумя молекулами сольватирующей компоненты, соответственно. Константы скорости флуоресценции различных состояний Γ_i предполагаются значительно меньше, чем константы, описывающие образование и диссоциацию сольватной оболочки. Поскольку возбужденные состояния V^*A , V^*A_2 , V^*A_3 различаются по энергии, они должны, в принципе, флуоресцировать в различных спектральных областях.

Константы скорости псевдопервого порядка k_1 , k_2 и k_3 описывают диффузионный транспорт молекул A в первую сольватную оболочку V . Следует отметить, что $k_i \approx k_d[A]$ ($i=1, 2, 3\dots$), где $[A] \approx [A]_0$; k_d диффузионная бимолекулярная константа скорости. Молекула A может покинуть сольватную оболочку, этот процесс описывается константами скорости первого порядка k_{-i} ($i=1,2, \dots n$). Для учета эффекта насыщения следует предположить, что число стадий n в общей схеме должно быть ограничено.

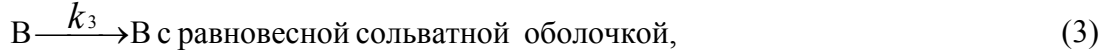
В рамках этой кинетической схемы фазо-модуляционный метод позволяет определить некоторые константы скорости [209]. Для смеси толуол/ДМСО – константа скорости диссоциации $k_{-1} = 1.1 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$; константа скорости $k_1 = 2.56 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, что соответствует диффузионной бимолекулярной константе $k_d = 1.19 \cdot 10^{10} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, которая находится в отличном согласии с величиной, определяемой по вязкости толуола ($k_d = 1.13 \cdot 10^{10} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Была также определена константа $k_{-2} = 1.4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$.

Общую схему селективной сольватации (Рис. 38) можно упростить, сделав ее более удобной для изучения селективной сольватации время-разрешенными методами флуоресцентной спектроскопии [210,211]. В рамках теории молекулярных соударений, образование первой сольватной оболочки около электронно-возбужденной частицы V^* полярными молекулами A в бинарных растворителях (например, толуол/ДМСО) можно описать двух-стадийным процессом (т.е. перенос полярных молекул в окрестность сольватируемой частицы и собственно сольватация):



Здесь V^* обозначает возбужденный диполь, A – полярные молекулы. Концентрация последних значительно больше, чем концентрация V^* , и поэтому практически не зависит от времени, другими словами: $[A] \approx [A]_0$. Столкновительный комплекс AV^* образуется, когда полярные молекулы оказываются в окрестности молекулы V^* . Следует отметить, что время жизни флуоресценции предполагается значительно длиннее, чем характеристическое время сольватации так, что дезактивация молекул V^* по отношению к флуоресценции пренебрежимо мал. Напомним, что компоненты бинарных растворителей сильно различаются по величине взаимодействия с молекулярным зондом V так, что неполярная компонента (т.е., толуол) может рассматриваться как инертная матрица.

Стадия сольватации рассматривается как мономолекулярная реакция перегруппировки столкновительного комплекса, т.е., перепрыгивание молекулы А в сольватную оболочку частицы В*. Будучи связанная с В*, молекула А не может диффундировать, а молекула В* вместе с сольватной оболочкой снова готова связать другую полярную молекулу. Возможна аналогия с каталитической реакцией, которая приводит к образованию кластеров полярных молекул А, «катализатор» – электронно-возбужденные молекулы В*. Насыщение сольватации во времени можно формально рассматривать, добавив дополнительный процесс в схему (2):



при этом $\tau_{sol} = 1/k_3 \sim 1\text{нс}$.

В рамках кинетической схемы (2), (3) можно получить [190]

$$\tilde{\nu}(t) = \tilde{\nu}(\infty) + \frac{\Delta\tilde{\nu}}{1 + n(\infty)(1 - \exp(-k_3 t))}, \quad (3)$$

Формула (3) удивительно хорошо (см. рис. 39) описывает экспериментальные данные. Полученные подгоночные параметры (табл.8)

Таблица 8. Числа сольватации как функция объемной доли ДМСО.

ДМСО, об. %	3	4	6	7
$n(\infty)$	1.5	2.1	7.0	8.0

имеют физический смысл: $\Delta\tilde{\nu} = 5384 \text{ см}^{-1}$ соответствует $m \approx 15 - 20 \text{ Д}$, $a \approx 3\text{\AA}$ и $\tilde{\nu}(\infty) = 18221 \text{ см}^{-1}$. Характерное время сольватации $\tau_{sol} = 1/k_3 = 921 \text{ пс}$ одинаково для всех композиций и хорошо согласуется с экспериментальными данными.

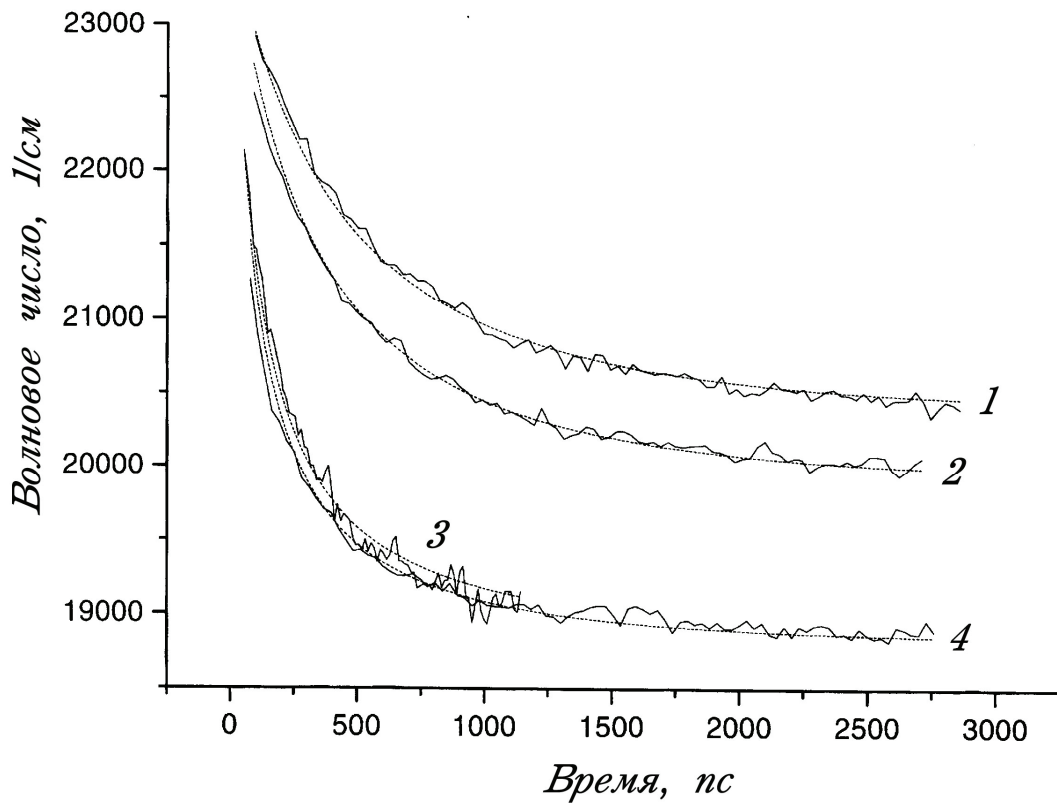
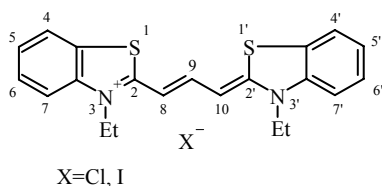


Рис. 39. Величина сольватохромного сдвига флуоресценции Ru(S)DMA как функция времени в смесях ДМСО с толуолом: (1) 3 об.% ДМСО (соответствует 0.4 моль/л), (2) 4 об.%, (3) 6 об.%, (4) 7 об.%.

Полученные величины чисел сольватации $n(\infty)$ зависят от объемной доли полярных молекул (см. табл. 8). Однако, если установление равновесия определяется заполнением фиксированного числа свободных мест в сольватной оболочке возбужденного диполя (как можно было бы предположить), то очевидно величины $n(\infty)$ должны быть равны для всех составов бинарной смеси, при этом характерное время сольватации должно было бы меняться. Как уже упоминалось, время жизни возбужденного состояния зонда (≥ 23 нс) достаточно, чтобы произошла адсорбция десятков полярных молекул, т.к. $\tau_{diff} = 1/k_1[A]_0 \approx 260$ пс для всех составов смеси ДМСО с толуолом. Бимолекулярная диффузионная константа скорости определяется вязкостью толуола и равна $k_1 = 1.13 \cdot 10^{10}$ л моль⁻¹с⁻¹. Поэтому число сольватации, по-видимому, определяется свойствами всей системы, а не только свойствами флуоресцирующего зонда. Это легко понять, если рассматривать кластер полярных молекул около зонда как зародыш новой полярной фазы. Размер зародыша в основном определяется энергией поверхностного натяжения, которая по аналогии с парахором может уменьшаться при увеличении объемной концентрации молекул полярной компоненты бинарной смеси. Уменьшение коэффициента поверхностного натяжения приводит к увеличению размера кластера, т.е. $n(\infty)$, что подтверждается на эксперименте.

На основе экспериментальных данных можно заключить, что в бинарных растворителях с различными по диэлектрическим свойствам компонентами образуются наноразмерные полярные кластеры как отклик среды на перераспределение заряда при фотовозбуждении молекул растворенного вещества. Рост сольватных оболочек происходит за счет трансляционной диффузии молекул полярной компоненты из объема раствора; полярные молекулы растворителя удерживаются в сольватной оболочке за счет кулоновских взаимодействий. Эффекты насыщения процесса сольватации во времени значительно более коротком по сравнению со временем жизни возбужденного состояния можно приписать энергетически невыгодному процессу образования поверхности раздела полярный кластер - бинарная смесь.



Наноразмерные кластеры, образующиеся в бинарных растворителях в результате селективной сольватации в бинарных растворителях, влияют на фотофизические свойства флуорофоров. Это было показано на примере цианиновых красителей 3,3'-диэтилтиакарбоцианин иодида (DTCI) и хлорида (DTCC) в смесях толуола и диметилсульфоксида (ДМСО) различного состава [212,213,214]. Цианиновые красители, структурная формула которых показана на схеме, – это солеобразные соединения, состоящие из положительного молекулярного иона с отрицательным противоионом. Следует отметить, что при фотовозбуждении в катионе красителя происходит существенное перераспределение заряда, например, положительный заряд из положения 3 перемещается в положение 3'.

Относительные квантовые выходы флуоресценции DTCl и DTCC как функции объемной доли ДМСО показаны на рис. 40. В чистом ДМСО величины квантовых выходов совпадают и равны ≈ 0.05 по абсолютной величине. В области < 20 об.% ДМСО обнаруживается заметное различие в поведении квантовых выходов в зависимости от состава смеси; квантовый выход флуоресценции DTCl уменьшается приблизительно в 10 раз при уменьшении доли ДМСО до 1.6 об.%, а квантовый выход DTCC при этом увеличивается более чем в полтора раза.

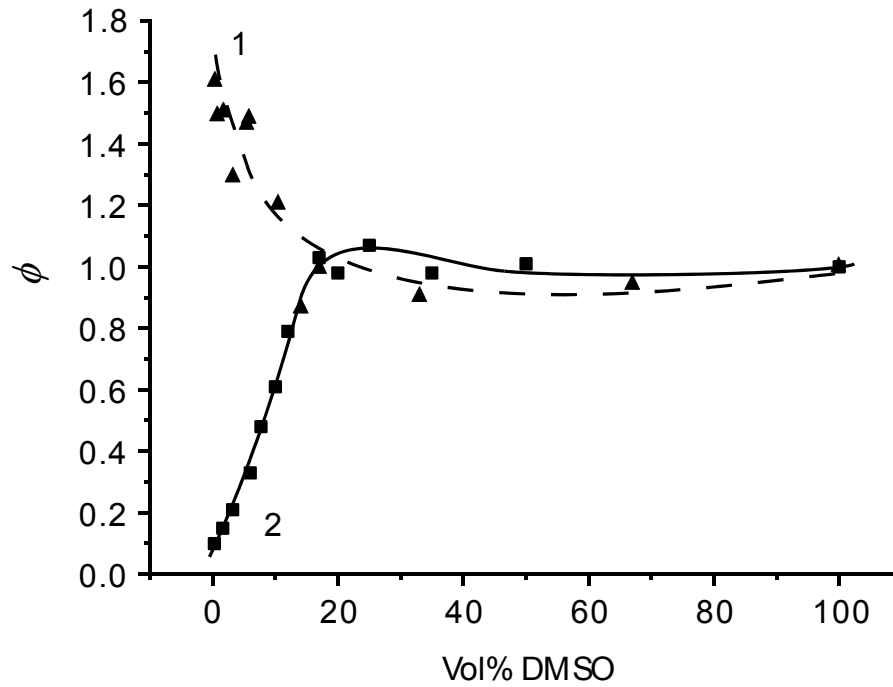


Рис. 40. Относительные квантовые выходы флуоресценции DTCC (1) и DTCl (2) как функции состава смеси ДМСО и толуола.

В стационарном режиме на основе диаграммы Яблонского было получено следующее выражение для квантового выхода флуоресценции:

Методом счета одиночных фотонов [212,213] были измерены длительности флуоресценции в зависимости от состава смеси (см. табл. 9 и 10).

Таблица 9. Эффективность безызлучательной релаксация q и время жизни флуоресценции DTCl для различных смесей ДМСО и толуола.

DMSO, vol.%	q	τ_1 , ps	τ_2 , ps
100	0.34	299	
20	0.33	295	
17		335	
14	0.33	284	452
12	0.25	236	419
8	0.10	178	497
6		507	
3.2	0.06	629	
1.6	0.06	684	

Таблица 10. Эффективность безызлучательной релаксация q и время жизни флуоресценции DTCC для различных смесей ДМСО и толуола.

DMSO vol%	q	τ , ps
100	0.13	305
50	0.12	305
20	0.11	307
17	0.11	342
12	0.14	363
6	0.10	439
1.6	0.07	596

Величины времени жизни флуоресценции практически совпадают для DTСI и DTCC в чистом ДМСО, при этом среднее время жизни флуоресценции растет при уменьшении доли ДМСО для обоих противоионов. Для DTСI обнаружена особенность в области < 20 об.% ДМСО: временная зависимость спада флуоресценции DTСI описывается 2-х экспоненциальным законом. В случае DTCC для любого состава смеси спад флуоресценции во времени описывается одной экспонентой.

Для оценки эффективности безызлучательной релаксации электронно-возбужденного состояния был разработан новый метод [215], основанный на сравнении спектров возбуждения флуоресценции и спектров оптического поглощения. Следует отметить, что основным безызлучательным процессом в растворах цианиновых красителей считается фотоизомеризация из электронно-возбужденного состояния.

Было обнаружено заметное уменьшение квантового выхода фотоизомеризации обоих цианиновых красителей при уменьшении содержания ДМСО в смеси, при этом замена иодид-иона на хлорид-ион уменьшает эффективность фотоизомеризации. Экспериментально определяемые величины: квантовый выход флуоресценции, время жизни флуоресценции и квантовый выход фотоизомеризации, – позволяют определить величину константы скорости флуоресценции k_f . В смесях с объемной долей ДМСО больше 20% она близка к литературным данным для типичных цианиновых красителей в полярных однокомпонентных растворителях и составляет соответственно $3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ и $2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ для DTСI и DTCC. Для смесей с малой долей ДМСО (< 20 об.%) в случае иодид-иона k_f монотонно уменьшается с уменьшением доли ДМСО до величины $\sim 10^7 \text{ с}^{-1}$, для хлорид-иона она практически не изменяется.

В рамках поляризационной спектроскопии, можно оценить эффективный объем агрегата флуорофора вместе с молекулами сольватной оболочки по формуле Перрена (4)

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} \left(1 + \frac{\tau k_B T}{V \eta} \right) \quad (4)$$

Здесь r - анизотропия флуоресценции, измеряемая в стационарном режиме; η - вязкость окружения излучающей молекулы, τ - время жизни флуоресценции, V - объем сольватной оболочки, k_B - константа Больцмана, T - абсолютная температура. Предельная величина анизотропии флуоресценции $r_0=0.372$ определялась экспериментально в растворах красителей в глицерине. Вязкость бинарных смесей измерялась экспериментально. На рис. 41 показаны результаты расчета по формуле (4) эффективного объема V флуорофора вместе с сольватным кластером. В присутствии иодид-иона эффективный объем растет, а для хлорид-иона он не изменяется при уменьшении объемной доли ДМСО.

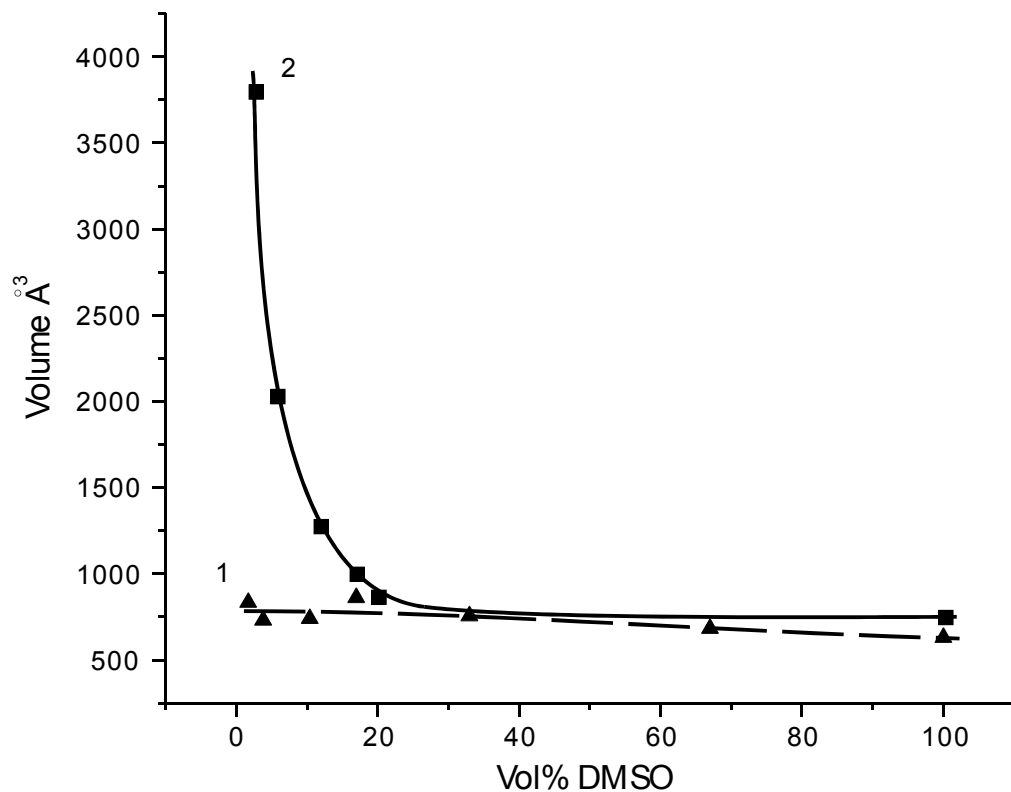


Рис. 41. Эффективный объем сольватной оболочки DTCC (1) и DTCl (2) как функция состав смеси ДМСО и толуола.

Все наблюдаемые эффекты, связанные с проявлением наноразмерной структуры в бинарных смесях толуола и ДМСО, проявляются, когда объемная доля полярной компоненты меньше чем ≈ 0.2 . Это можно объяснить в рамках теории протекания [216] а именно, используя решение 3-х мерной задачи на случайных узлах (задача сфер). Будем считать, что две молекулы ДМСО связаны в кластер, если расстояние между их центрами не превышает некоторой величины R . Если молекула 1 связана с молекулой 2, а молекула 2 связана с молекулой 3, то, по определению, молекулы 1 и 3 тоже связаны. Порогом протекания называется концентрация ДМСО, при которой возникает бесконечный кластер. Можно ожидать, что при концентрациях полярной компоненты больше пороговой, смесь вполне аналогична по своим свойствам однокомпонентному полярному

растворителю ДМСО. Естественно предположить, что R – это расстояние, на котором энергия диполь-дипольного взаимодействия двух молекул ДМСО равна тепловой энергии

$$\frac{2\mu^2}{\varepsilon R^3} = k_B T. \quad (5)$$

Здесь $\mu = 4\text{Д}$ – дипольный момент молекулы ДМСО, $\varepsilon = 2$ типичная диэлектрическая проницаемость неполярного компонента смеси, k_B – константа Больцмана, T – температура.

Из формулы (5) следует, что при комнатной температуре $R \approx 7.2 \text{ \AA}$, что несколько больше, чем удвоенный ван-дер-ваальсовский радиус молекулы ДМСО, который равен в сферическом приближении для «голой» молекулы 2.6 \AA .

Концентрация молекул полярного растворителя N , при которой происходит образование бесконечного кластера, определяется уравнением

$$B_c = \frac{4\pi}{3} NR^3, \quad (6)$$

где $B_c = 2.7$ некоторая константа, значение которой определяется в рамках теории перколяции. Если R представить как радиус сферы около центра полярной молекулы, то B_c равно среднему количеству других полярных молекул, связанных с данной. Из формулы (6) следует, что критическая величина N равна $1.7 \cdot 10^{21} \text{ 1/см}^3$, что приблизительно соответствует 20 об.% ДМСО в хорошем согласии с экспериментом.

Сильное влияние противоиона можно объяснить в рамках модели диэлектрической ловушки. В бинарных смесях, компоненты которых различаются по диэлектрическим свойствам (типичная система бензол/ДМСО), при комнатных температурах могут существовать динамические наноразмерные структуры в виде короткоживущих кластеров полярных молекул. Такие кластеры, насчитывающие от нескольких единиц до нескольких десятка частиц в своем составе, возникают и исчезают вследствие диффузионного движения, являясь фактически концентрационными флуктуациями. Ионные пары в зависимости от их типа – контактные ионные пары (КИП) или ионные пары, разделенные растворителем (ИППР) – по-разному взаимодействуют с полярными кластерами.

Потенциальная энергия ионной пары в зависимости от расстояния между ионами определяется кулоновским взаимодействием и, следовательно, зависит от диэлектрической проницаемостью ε среды. Эти зависимости для однокомпонентных растворителей различной полярности схематически показаны пунктиром на рис. 42.

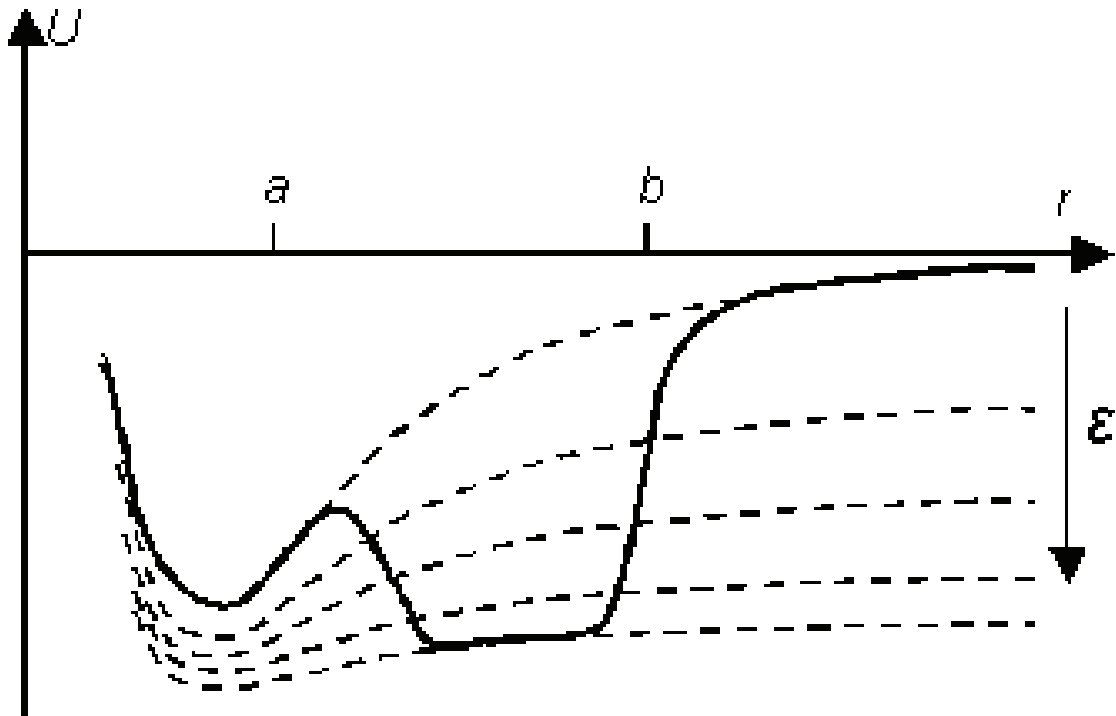


Рис. 42. Схематические зависимости потенциальной энергии ионных пар в бинарном растворителе в зависимости от расстояния между ионами (см. объяснение в тексте).

Пусть a — равновесное расстояние в КИП, т.е. в парах ионов, имеющих общую сольватную оболочку. Для $r < a$ следует учитывать короткодействующие обменные взаимодействия. КИП взаимодействует со средой по типу диполь-диполь, что слабее, чем взаимодействие типа ион-диполь, характерное для ИПРР, в которых каждый ион имеет свою собственную оболочку ($r > a$). Для смесей полярных и неполярных растворителей можно определить усредненную по объему величину диэлектрической проницаемости ϵ_m . Однако при $r > a$ кулоновский терм, соответствующий ϵ_m не устойчив. Ионы начинают обрастать шубой из полярных молекул, понижая энергию системы, при этом энергия фактически определяется термом полярного компонента смеси с диэлектрической проницаемостью $\epsilon \gg \epsilon_m$. Размер кластера полярных молекул ограничивается силами поверхностного натяжения и может быть значительным.

Если в результате диффузионного движения расстояние между ионами становится настолько большим ($r > b$), что общая сольватная оболочка разделяется между двумя ионами, то вновь появляются определяемые величиной ϵ_m электростатические силы, стремящиеся вернуть ионную пару во вторую потенциальную яму (диэлектрическая ловушка). Глубина и ширина ямы в области $a < r < b$ зависит от состава смеси. Барьер между двумя ямами определяется количеством работы, необходимой для перестройки сольватной оболочки диполя (КИП) в сольватную оболочку ИПРР.

Между двумя потенциальными ямами устанавливается равновесие. Если взаимодействие с противоионом относительно слабо (как в случае с иодид-ионом), то КИП легко распадается на ИПРР, сдвигая равновесие вправо, и это состояние становится более выгодным по энергии. При этом ионная пара обрастает шубой полярных молекул. В случае хлорид-иона система преимущественно находится в левой яме (равновесие сдвинуто влево), так как из-за малого размера хлорид-ион сильно связан с катионом красителя, и, вследствие более слабого взаимодействия контактной пары с бинарной смесью, сольватный кластер оказывается меньше по размерам.

Эта качественная модель подтверждается и тем, что в отличие от хлорид-иона, для иодид-иона наблюдался 2-х экспоненциальный характер затухания флуоресценции. Последние отражает наличие равновесия между двумя состояниями при промежуточных составах смеси толуола с ДМСО. Обнаруженные корреляции между эффективным объемом сольватного окружения и типом противоиона позволяют предположить, что противоион в основном влияет на процесс селективной сольватации, а тушение флуоресценции осуществляется сольватной оболочкой в зависимости от ее размера.

Для объяснения зависимости константы скорости флуоресценции возбужденного флуорофора от наноразмерной структуры бинарных растворителей может быть использована простая модель [215]. В рамках классического подхода цианиновый краситель моделируется гармонически осциллирующим диполем по уравнение (7). В растворе на такой осциллятор действует также дополнительная запаздывающая по фазе сила, связанная с вызванной диполем реакцией среды E_R .

$$\frac{d^2 \mu(t)}{dt^2} + k_0 \frac{d\mu(t)}{dt} + \omega_0^2 \mu(t) = \left(\frac{e^2}{m} \right) E_R. \quad (7)$$

Используя известную модель Онзагера, можно связать величину дипольного момента с реактивным полем среды. В растворе время запаздывания (память среды) является скорее случайной величиной, которую в простейшем случае можно описать экспоненциальным распределением с некоторым характерным временем корреляции сольватной оболочки.

$$E_R(t) = \frac{2(n^2 - 1)}{a^3(2n^2 + 1)} \int_0^\infty K(\tau) \mu(t - \tau) d\tau, \quad (8)$$

где

$$K(\tau) \approx \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right) \quad (9)$$

В рамках этой классической модели константа скорости флуоресценции равна сумме

$$k_f = k_0 + k_1, \quad (10)$$

где первое слагаемое – это классическая константа скорости флуоресценции флуорофора в бесконечном пространстве (типичная величина около 10^7 c^{-1}), а второе – связано с влиянием сольватной оболочки и обратно пропорционально времени корреляции τ_0

$$k_1 = \frac{2e^2}{ma^3} \cdot \frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)} \cdot \frac{1}{\omega^2 \tau_0} \quad (11)$$

В растворах иодида красителя в смесях с малым содержанием ДМСО второе слагаемое в уравнении (10) приблизительно равно константе скорости в бесконечном пространстве, что дает величину времени корреляции в наносекундном диапазоне. Это довольно неожиданный результат, так как такие времена характерны для диффузионных процессов формирования сольватных оболочек, а в данном случае сольватная оболочка на момент фотовозбуждения красителя уже сформирована и происходит только ее перестройка (вероятно вращение молекул полярной компоненты) как отклик на перераспределение заряда в молекуле флуорофора при фотовозбуждении. Однако в системе, по крайней мере, в случае больших полярных кластеров есть подходящее характерное время

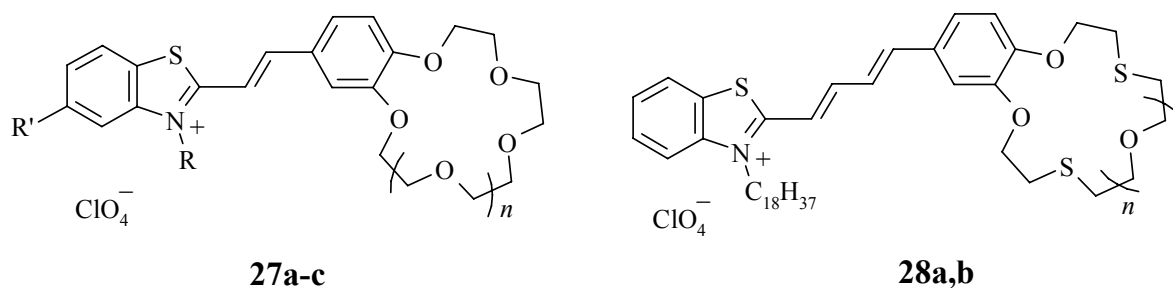
$$\tau_0 \sim \frac{(2L)^2}{D}, \quad (12),$$

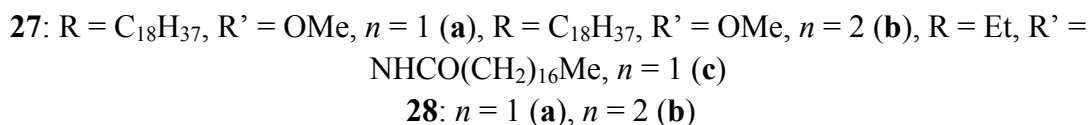
где L – размер кластера, D – коэффициент диффузии противоиона. Медленный отклик можно приписать диффузионным прыжкам анионов в кластере, сольватной оболочке. В случае КИП (хлорид-ион) более «жесткий», небольшой по размерам кластер имеет и более короткое время отклика.

Таким образом, поведение константы скорости флуоресценции цианиновых красителей в бинарных смесях, компоненты которых различаются по диэлектрическим свойствам, можно объяснить зависимостью от динамических характеристик (время корреляции) полярного кластера, образующегося около флуорофора благодаря селективной сольватации.

7. Самоорганизация молекул на границе раздела фаз воздух-вода

Создание и исследование ультратонких организованных пленок – мембранных наноструктур на основе краун-эфиров – это быстро развивающаяся область супрамолекулярной и биоорганической химии, поскольку эти наноструктуры могут служить удобными моделями для исследования процессов самоорганизации и молекулярного узнавания на границе раздела фаз [217,218]. Такие процессы характерны для биологических мембран, а сами наноструктуры на основе краун-эфиров перспективны как чувствительные материалы для хемосенсоров.





При изучении амфифильных краунсодержащих стироловых красителей **27a-c** установлено [219-223], что они способны образовывать стабильные монослои на границе раздела воздух/вода и воздух/растворы солей металлов. Основные параметры: площадь, приходящаяся на одну молекулу красителя (удельная площадь), поверхностное давление и потенциал при коллапсе монослоя – минимальны на поверхности воды и возрастают в присутствии солей в водной субфазе, что указывает на взаимодействие красителей с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Включение катионов в монослой красителя приводит к увеличению взаимного отталкивания положительно заряженных фрагментов молекул и относительному увеличению удельной площади, приходящейся на молекулу **27b** в монослое.

На основании данных гигантского комбинационного рассеяния и Брюстеровской микроскопии были сделаны выводы о существенных различиях в структуре монослоев красителей, сформированных на поверхности воды и растворах различных солей [219-221]. Монослой красителя **27b**, перенесенный с поверхности воды методом Ленгмюра-Блоджетт на слюду, представляет собой скопление большого количества различных по размеру агрегатов. Высота агрегатов составляет в среднем 1.8 нм, что соответствует длине алифатического N-заместителя в **27b**. В присутствии солей, например, NaCl, образуется «практически однородный» монослой. Подобные изменения в структуре монослоев характерны и для других краунсодержащих красителей, что служит дополнительным свидетельством их взаимодействия в монослое с катионами из водной субфазы [224].

Ценная информация об упаковке красителей в монослоях непосредственно на границе раздела фаз получена из данных абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии [220-224]. Например, в электронных спектрах монослоев **27a-c**, записанных непосредственно на поверхности дистиллированной воды и 10 мМ растворах солей, присутствует интенсивная полоса поглощения в области 450 нм. При увеличении поверхностного давления от 5 до 30 мН/м наблюдается сдвиг максимума поглощения в спектре монослоя **27b** от 446 до 438 нм, обусловленный образованием агрегатов. При этом происходит увеличение интенсивности поглощения, связанное с повышением поверхностной плотности хромофоров при сжатии монослоя красителя. Интенсивность в максимуме поглощения в спектрах монослоев **27b** в присутствии NaCl существенно превышает значения интенсивности поглощения монослоев в присутствии CaCl₂, MgCl₂ или KCl, т.е. наблюдается селективность связывания катионов с краун-эфирным фрагментом в монослое [220-224]. При фотооблучении монослоев амфифильных стироловых красителей, сформированных на поверхности солевых субфаз при постоянном поверхностном давлении, обнаруживаются резкие обратимые изменения интенсивности поглощения. Эти изменения связаны с протеканием эффективной

транс-цис- и *цис-транс-*изомеризации [220]. Природа катиона металла и характер организации молекул в монослое оказывают влияние на процесс фотоизомеризации.

Обнаружено, что амфифильные бутадиенильные красители **28a,b**, имеющие два атома серы в макроцикле, образуют относительно стабильные монослои на воде, растворах солей щелочных и тяжелых металлов [225, 78, 79, 81-83]. Существенное различие между изотермами и спектрами поглощения **28a,b** на поверхности 1 мМ раствора $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ и аналогичными характеристиками на поверхности других солей, а также воды, является свидетельством специфического взаимодействия между дитиамакроциклом и ионами Ag^+ и Hg^{2+} [81,83]. Методом Брюстеровской микроскопии обнаружены небольшие домены **28b** в монослоях на поверхности воды и 1 мМ растворов $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ и KClO_4 . Напротив, монослои на поверхности раствора $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ практически однородны, что является своеобразной визуализацией специфического взаимодействия бутадиенильного красителя с Hg^{2+} . Кроме того, только для монослоев **28b** на растворах перхлората ртути наблюдались обратимые изменения интенсивности отражения при облучении, что имеет важное значение для создания в дальнейшем наноматериалов с заданными свойствами [226].

8. Самоорганизация молекул на поверхности наночастиц

Сорбция, молекулярная динамика и флуоресценция молекул на поверхности нано/микро частиц двуокиси кремния

В последние годы большой интерес проявляется к функциональным наночастицам, построенным на основе двуокиси кремния. Они находят применение в качестве флуоресцентных наноразмерных материалов, квантовых точек, сорбентов в высокоэффективной жидкостной хроматографии, хемо и биосенсоров [227-236]. Преимущество наночастиц двуокиси кремния в качестве платформ для создания таких устройств состоит в их большей стабильности по сравнению с органическими полимерными матрицами, возможностью функционализации внешней поверхности и защиты внутреннего содержимого (для полых наночастиц) от внешних воздействий, в частности, кислорода.

Для построения функциональных наноматериалов на основе платформ солей двуокиси кремния и управления свойствами этих материалов необходимо изучение микроструктуры наночастиц и молекулярной динамики введенных в золи молекул. Для решения этих задач мы использовали метод спинового зонда. В последние десятилетия убедительно показано, что ЭПР спектроскопия спиновых зондов и меток дает важную и в ряде случаев уникальную информацию о структуре, динамике и межмолекулярных взаимодействиях в различных микрогетерогенных физико-химических и биологических системах [237-243].

Сорбция и молекулярная динамика спин-меченых молекул на поверхности наночастиц «Левасил»

Одним из перспективных представителей этого класса материалов являются золи кремнезема «Левасил», выпускаемые фирмой «Штарк». Золи «Левасил», представляют собой коллоидные дисперсии аморфной двуокиси кремния, обладающие высокой стабильностью и устойчивостью по отношению к гелеобразованию.

Коллоидные частицы образуются путем роста из молекулярных растворов кремниевой кислоты. Стабильность золь обеспечивается, в частности, добавлением небольшого количества щелочи (рН 8-11), которое приводит к образованию отрицательного заряда на поверхности частиц.

В работе [244] для изучения адсорбции и молекулярной динамики адсорбированных молекул на поверхности наночастиц двуокиси кремния «Левасил» мы использовали стабильные нитроксильные радикалы различной структуры, степени гидрофобности и заряда: Спин-меченые производные индола спиновые зонды МК5 и К6 и заряженные зонды RNH_2 и Cat7-Cat12, показанные на схеме 37:

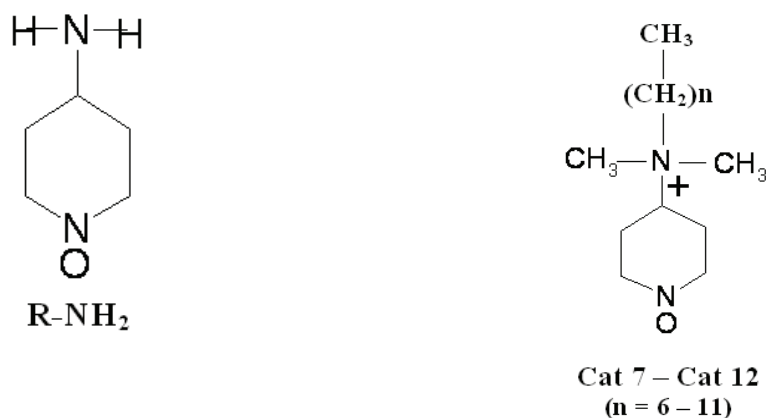
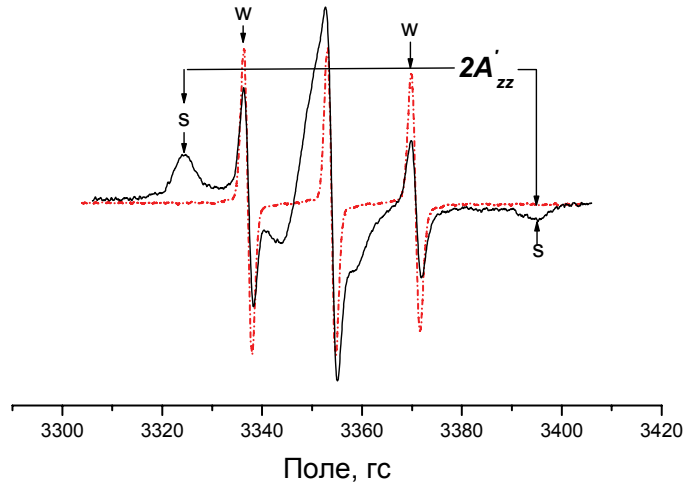
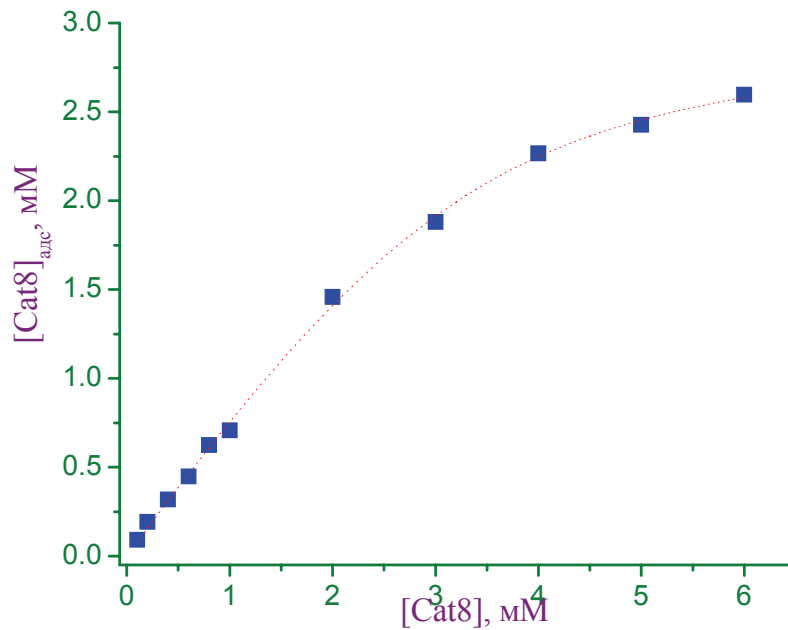


Схема 37

Незаряженные гидрофобные зонды МК5 и К6 не сорбируются на наночастицах, однако микровязкость и полярность их окружения отличаются от водного окружения. С помощью зонда RNH_2 , содержащего амино группу, определено значение рН в суспензии наночастиц «Левасил». Исследование адсорбции серии положительно заряженных спиновых зондов Cat с углеводородными заместителями различной длины показало, что эти заместители не дают вклада в связывание зондов с поверхностью. Из изотерм адсорбции катион-радикалов (рис. 43). мы определили константы связывания, среднее число отрицательно заряженных адсорбционных центров на одну наночастицу и поверхностный потенциал.



a



b

Рис. 43. а - Спектры ЭПР радикала Cat 8 в присутствии наночастиц «Левасил» и в водном растворе. S- спиновые зонды, связанные с поверхностью, б- Изотерма связывания радикала Cat 8 с наночастицами «Левасил» с учетом коррекции на «химический обмен» радикалов между частицами и раствором.

Из анализа формы спектров ЭПР мы определили параметры вращательной

подвижности адсорбированных радикалов. Обнаружена зависимость этих параметров от общей концентрации введенных в суспензии спиновых зондов. Показано, что эта зависимость обусловлена существованием быстрого динамического равновесия (химического обмена) между адсорбированными и несвязанными радикалами; оценены константы скорости химического обмена. Обнаружено медленное (за времена $\approx 10^4$ мин) увеличение адсорбции в равновесной суспензии наночастиц и изменение изотерм адсорбции, которые сопровождаются изменениями динамических параметров адсорбированных частиц. Медленная кинетика изменения этих параметров по-видимому связана с существованием достаточно глубоких энергетических ловушек (пор), куда диффундируют адсорбированные радикалы, причем вращательная подвижность радикалов в этих ловушках меньше, чем для поверхностных центров адсорбции.

Влияние гидрофобной модификации микрочастиц двуокиси кремния на адсорбцию и динамику адсорбированных молекул

Важными требованиями при создании и оптимизации хемосенсорных материалов являются: (1) достаточно высокая молекулярная и конформационная подвижность как самого молекулярного сенсора, так и молекул-аналитов, чтобы обеспечить возможность их комплексообразования и (2) высокая гидрофобность окружения оптического сенсора для достижения высоких квантовых выходов флуоресценции.

Одним из перспективных путей для достижения этих целей может быть модификация поверхности силикагеля алкильными группами. Насыщенные углеводородные цепи, в которых при обычных температурах происходит быстрая транс-гош изомеризация, могут обеспечить квазижидкую структуру на поверхности твердых частиц SiO_2 с низкой диэлектрической проницаемостью.

В настоящей работе [245] в качестве материалов, которые могут обладать такими свойствами, изучены микрочастицы «Силасорб», у которых поверхность ковалентно модифицирована связанными через линкер углеводородными цепями с различным числом атомов углерода ($n = 2, 8, 18$).

Эти материалы в ряде работ использовались в качестве сорбентов для ВЭЖХ [235,236]. Однако, как микроплатформы для создания хемосенсоров они не применялись. В качестве метода исследования мы использовали метод спинового зонда.

Мы исследовали молекулярно-динамические параметры и гидрофобность поверхности микрочастиц силикагелей марки Силосорб, ковалентно модифицированных алкильными группами $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ различной длины ($n = 2, 8, 18$), методом ЭПР спектроскопии спиновых зондов.

Мы показали, что углеводородные оболочки микрочастиц силикагеля в растворах обеспечивают высокую вращательную и конформационную подвижность и высокую гидрофобность окружения для встроенных в них спиновых зондов (см. рис. 44 и табл. 11).

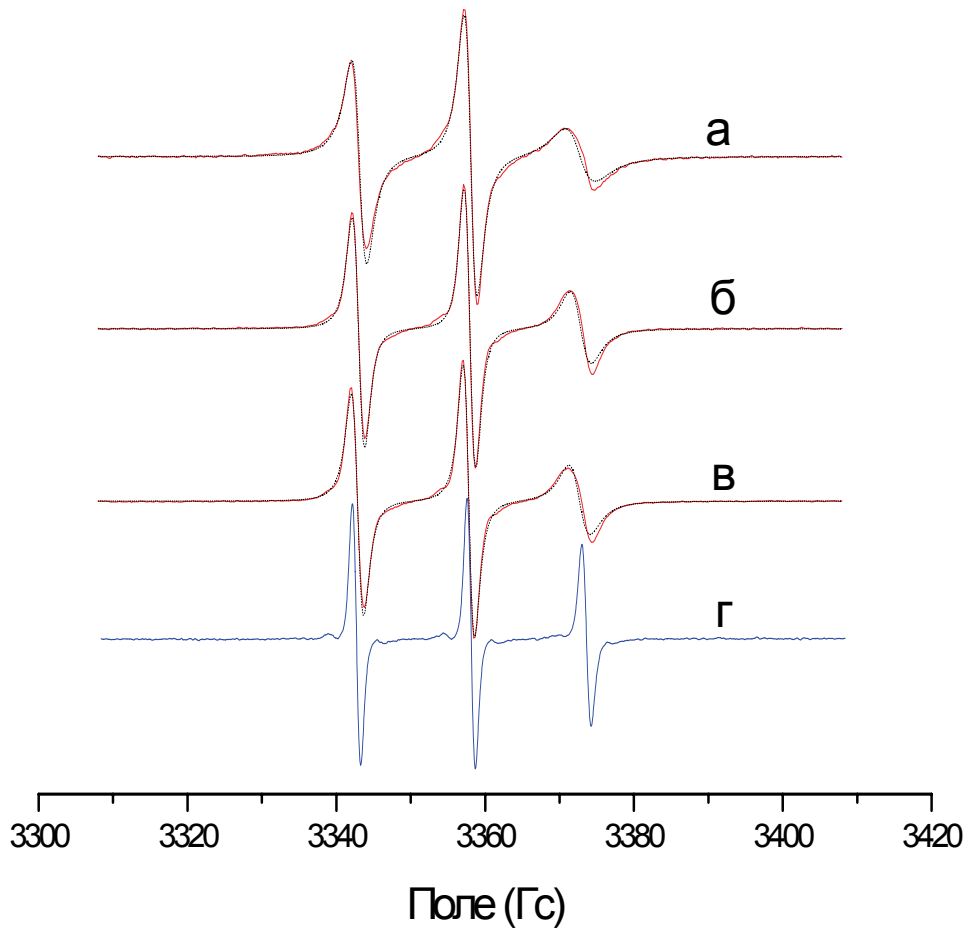


Рис. 44. Спектры ЭПР спинового зонда 16-dsa в 30% w/w суспензиях частиц С-2 (а), С-8 (б), С-18 (в) и в растворе боратный буфер (рН 8.8)56%/этанол 44%. Сплошные линии – эксперимент, пунктирные линии –теоретический расчет в модели анизотропного вращения с использованием программы Бьюдила-Фрида.

Таблица 11. Коэффициенты вращательной диффузии вокруг длинной оси ($\lg R_{//}$), коротких осей ($\lg R$), ориентационной упорядоченности (D_{20}), угла между осями магнитных тензоров и тензора вращательной диффузии (β) и параметры гидрофобности окружения (h) спиновых зондов 5-dsa и 16-dsa на частицах С-2, С-8, С-18.

Зонд	Частицы	$\lg R$	$\lg R_{//}$	D_{20}	β , град	h
5-dsa	С2	7,98	11,0	0	0	0,53

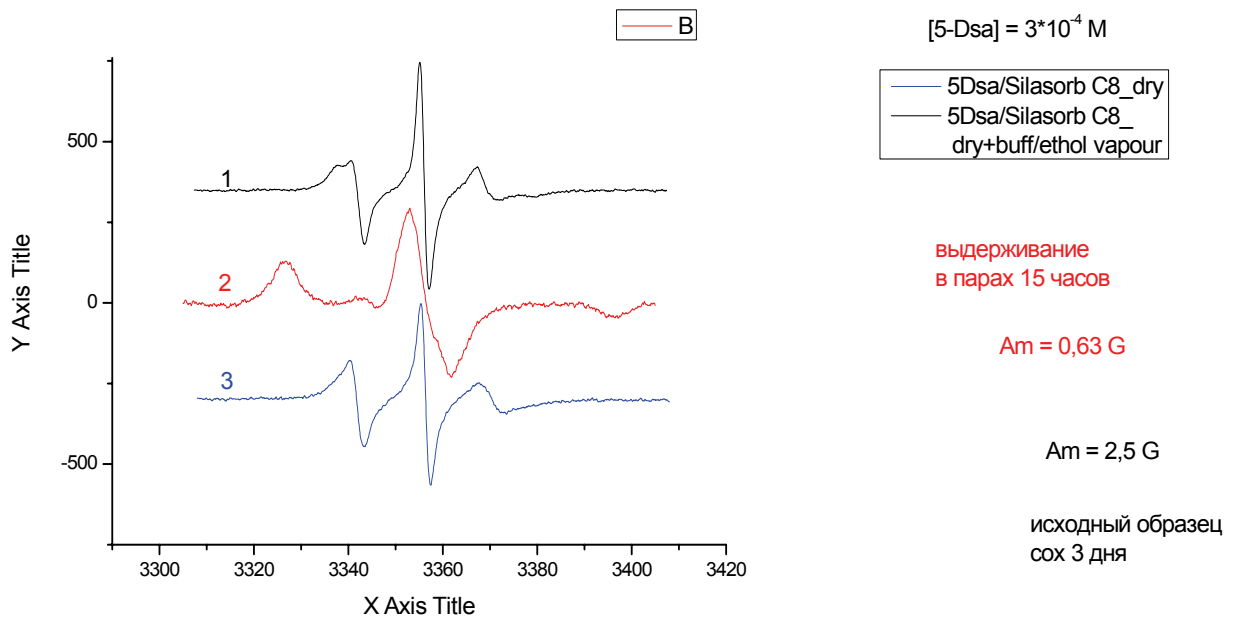
	C8	8,03	6,73	0,216	0	0,84
	C18	8,0	6,6	0,2235	0	0,80
16-dsa	C2	8,565	6,14	0,052	90	0,47
	C8	8,79	5,3	0,0574	90	0,56
	C18	8,74	7,75	0,067	90	0,53

Величины R , $R_{//}$, D_{20} и β получены путем спектрального моделирования. Величины h рассчитаны из экспериментальных спектров по формуле (2). В качестве эталонного растворителя гидрофобной фазы использован толуол.

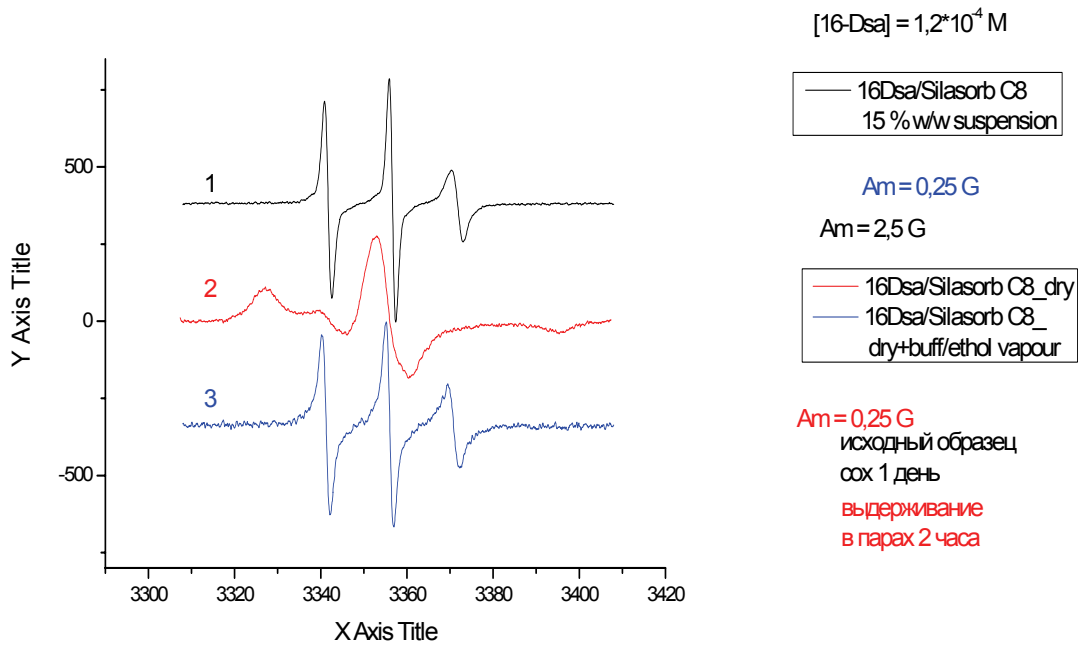
Установлены закономерности в изменении вращательной подвижности, ориентационной упорядоченности и гидрофобности окружения в зависимости от толщины углеводородной оболочки для зондов различной структуры: радикала, содержащего ароматический фрагмент, моделирующего флуоресцентный молекулярный сенсор, доксильных липидных спиновых зондов, чувствительных к микровязкости и упорядоченности липидного окружения, и заряженных зондов, чувствительных к электростатическим взаимодействиям с поверхностью.

Мы обнаружили, что подвижность липидных спиновых зондов резко (примерно на два порядка) падает после удаления растворителя и восстанавливается в присутствии паров воды и этанола (рис. 45).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что исследованные микрочастицы являются перспективными матрицами при создании молекулярных оптических хемосенсоров для аналитов в растворах или в газообразной фазе.



a



б

Рис. 45. Спектры 5-dsa (а) и 16-dsa (б) в 30 % w/w суспензии частиц С-8 в смеси буфер-этанол (1); после высушивания суспензии частиц С-8 на воздухе при

комнатной Т (2); после воздействия паров смеси буфер-этанол на сухой образец с частицами С-8.

Влияние ковалентной иммобилизации циклодекстриновых рецепторов на микрочастицах силикагеля на динамику и комплексообразование спин-меченых молекул-гостей

Функциональные материалы на основе циклодекстринов находят широкое применение в различных областях химической и биотехнологии [227-236]. Как уже отмечалось, одним из наиболее перспективных направлений является их использование в качестве молекулярных рецепторов при создании хемосенсоров. Принцип работы многих таких сенсоров основан на изменении спектральных параметров аналитов при их связывании с ЦД [230,233,246,247].

Необходимым условием при создании сенсорного материала является иммобилизация ЦД на носителе, причем связанный ЦД в большинстве случаев должен сохранять конформационную и молекулярную подвижность, чтобы быть способным связываться с аналитом.

В качестве носителя наиболее часто используются нано или микрочастицы силикагеля благодаря их химической инертности и физической устойчивости. При этом иммобилизация ЦД на носителе, сохраняющая его молекулярную подвижность, может осуществляться путем ковалентного связывания с матрицей с помощью химических линкеров.

В настоящее время сорбенты, модифицированные ЦД, в основном используются в качестве стационарной фазы в ВЭЖХ, где основной задачей является разделение смесей аналитов и оптических изомеров. Однако, при создании хемосенсоров, для оптимизации их параметров: чувствительности по концентрации, селективности, времени отклика и др. необходимо изучение на молекулярном уровне влияния свойств поверхности носителя и структуры линкера на молекулярную динамику и характер связывания аналитов с ЦД рецептором.

Перспективным подходом для решения этих задач может служить метод ЭПР спектроскопии спиновых зондов, если в качестве аналитов использовать их спин-меченые аналоги.

В данной работе [248] в связи с перспективами применения ЦД в качестве молекулярных рецепторов в хемосенсорных устройствах исследовано влияние ковалентной иммобилизации ЦД на поверхности микрочастиц силикагеля на комплексообразование и молекулярную динамику спин-меченых аналогов аналитов различной структуры.

В качестве функциональных систем, содержащих ЦД рецепторы, были использованы микрочастицы высокопористого силикагеля, с поверхностью которых через аминопропил метоксисилановые линкеры (АПТМС) ковалентно связаны ЦД двух типов: β -ЦД и фенил замещенный β ЦД (рис. 46).

В качестве спин-меченых аналогов аналитов были использованы стабильные нитроксильные радикалы различного размера и формы, с разной ориентацией тензора сверхтонкого взаимодействия относительно длинной оси молекулы и различным электрическим зарядом (см. схему 38).

Мы исследовали спектры ЭПР комплексов этих радикалов с обоими ЦД рецепторами на поверхности силикагеля в зависимости от концентрации микрочастиц и температуры.

Концентрация спинового зонда $1.2 \cdot 10^{-4}$ М. Соотношение буфер-этанол 56% и 44% соответственно.

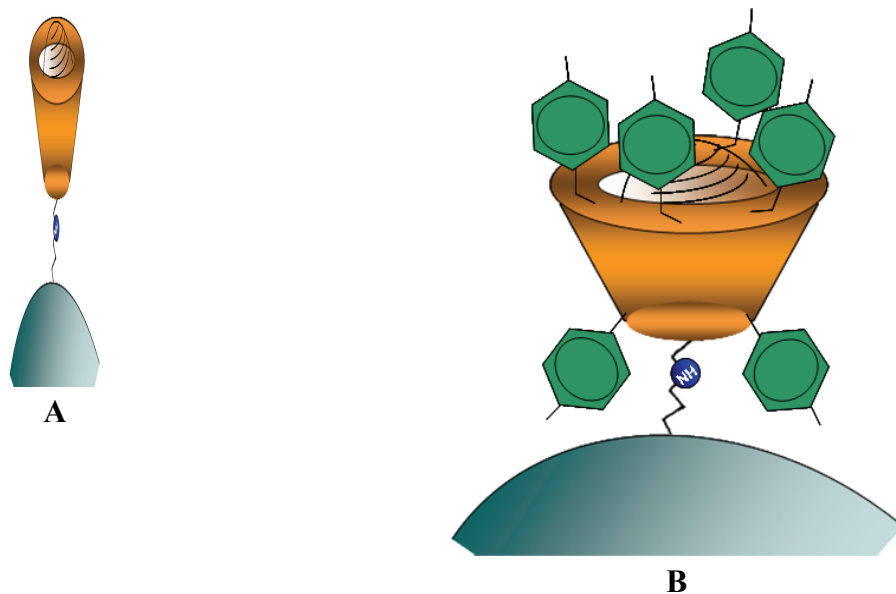


Рис. 46. Схематическое представление ковалентного связывания двух типов ЦД рецепторов с поверхностью высокопористого силикагеля через аминопропил-метоксисилановые линкеры: **a** - β-ЦД и **b** - фенил замещенный β-ЦД.

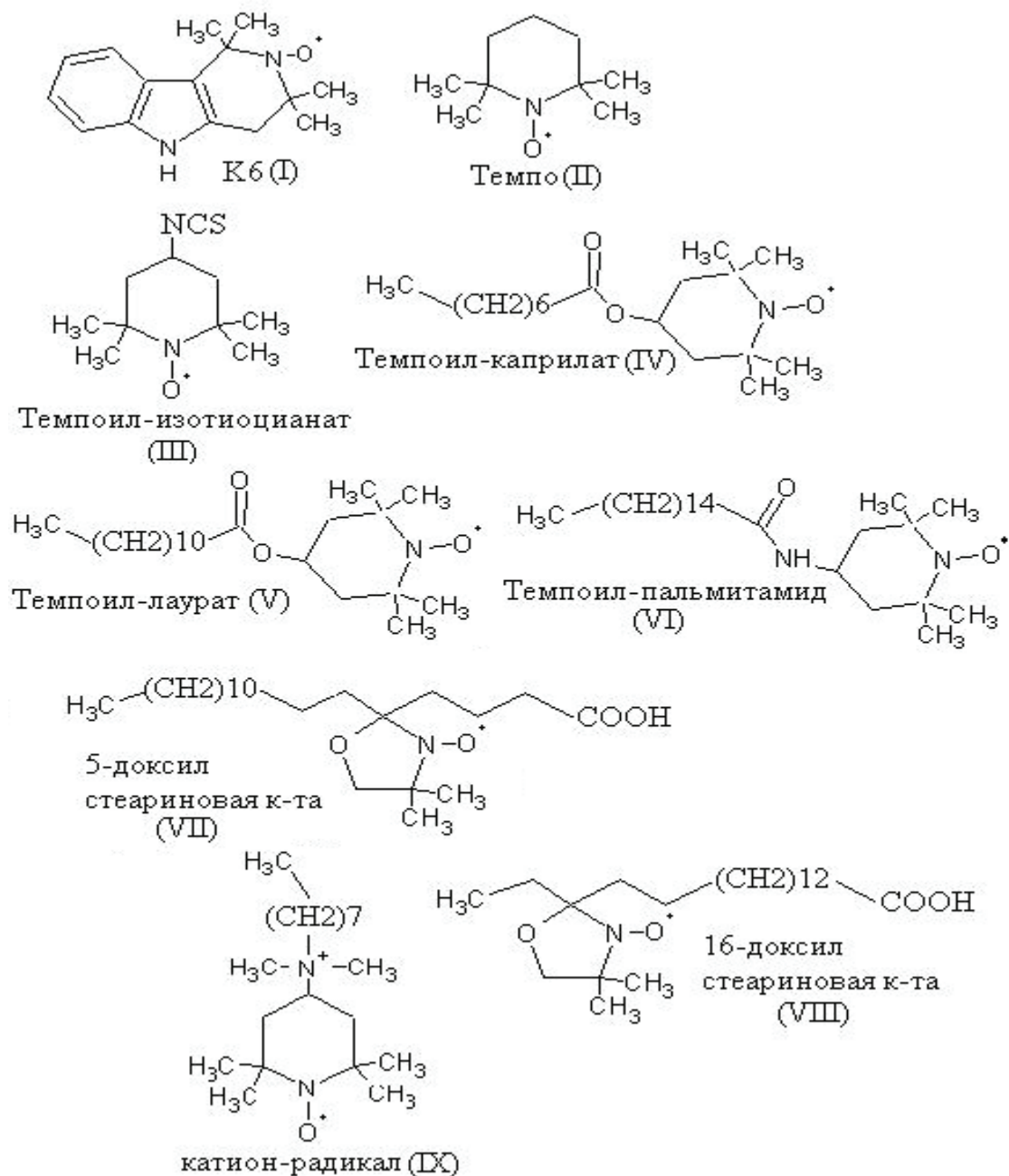


Схема 38

Мы обнаружили два состояния спиновых зондов на поверхности частиц с различной вращательной подвижностью и гидрофобностью окружения (рис. 47).

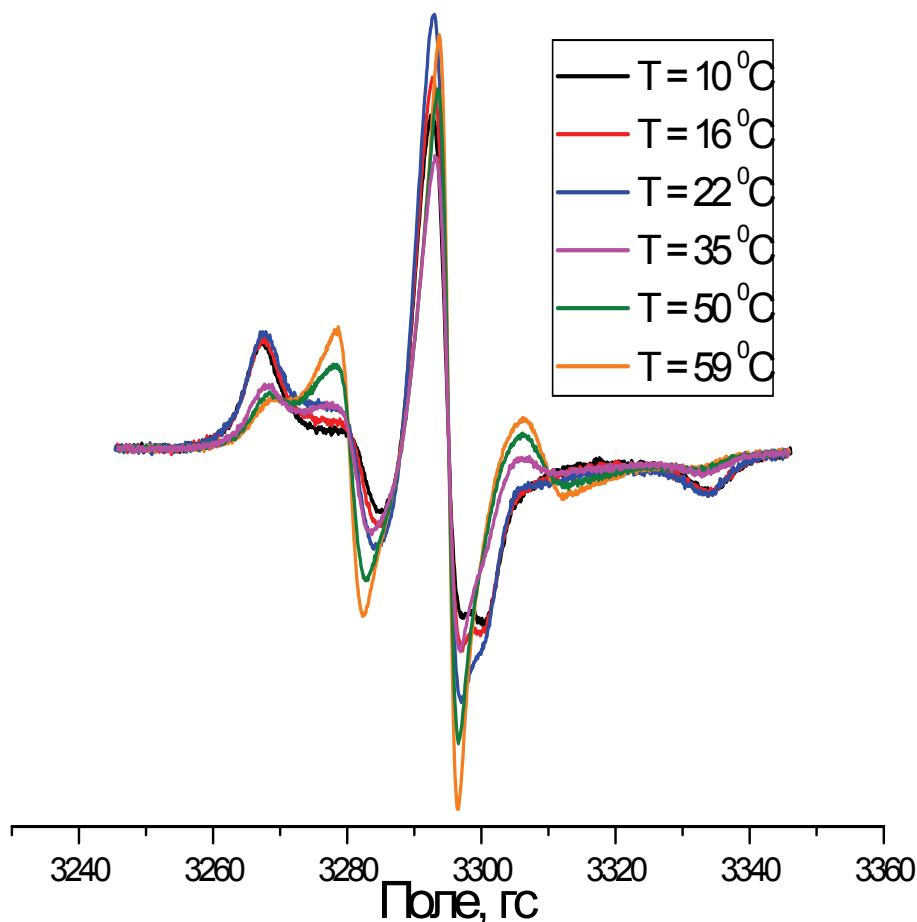


Рис. 47. Температурные зависимости спектров ЭПР спинового зонда VIII, связанного с частицами С-βЦД (а) и С-ФβЦД (б).

Совокупность результатов показывает, что сильно иммобилизованное состояние соответствует комплексу спинового зонда с ЦД, сорбированному на гидрофобных участках поверхности, а слабо иммобилизованное состояние – “десорбированному” комплексу, подвижность которого определяется конформационной гибкостью линкера. Определены частоты анизотропных вращений и амплитуды либрационных движений сильно иммобилизованных зондов, которые по-видимому соответствуют их движениям внутри полостей ЦД; Изучены изотермы связывания и определены константы связывания (K) гидрофобного зонда – спин-меченого индола и водорастворимых зондов с микрочастицами силикагеля, содержащими ковалентно связанные β-ЦД и фенил-βЦД. Влияние поверхности на величину K сравнительно невелико по абсолютной величине и знак этого влияния зависит от структуры зонда и характера его встраивания в комплекс с ЦД. Обнаружено конкурентное связывание спин-меченых молекул и аналита с циклодекстринами,

иммобилизованными на микрочастицах, которое может быть использовано для создания «парамагнитных» хемосенсоров (рис. 48).

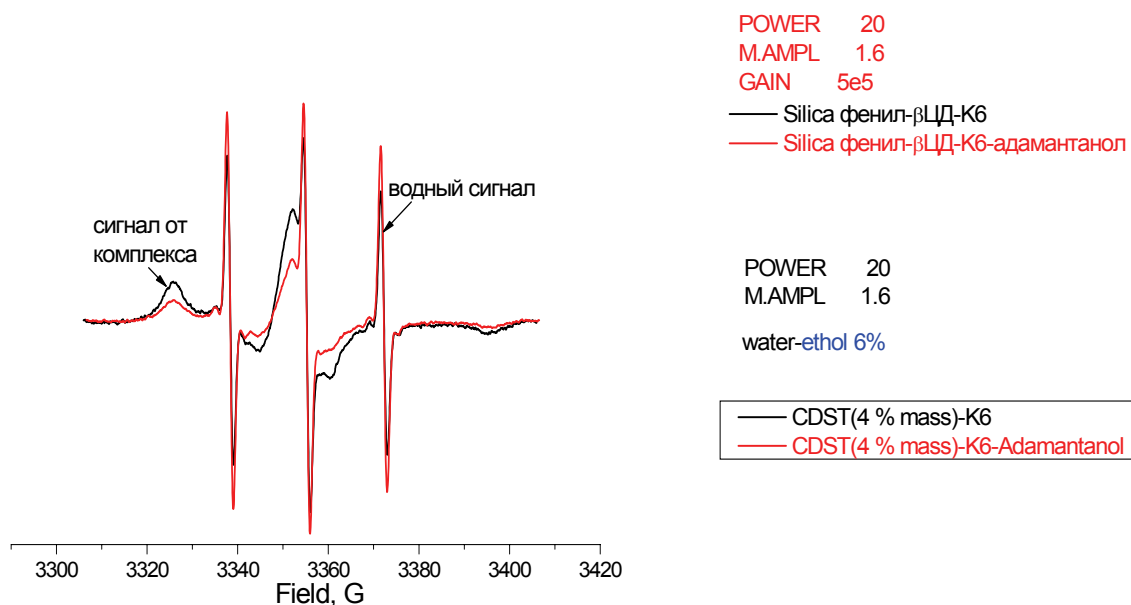


Рис. 48. Спектры спин-меченого индола **I** в суспензии частиц С-ФβЦД: исходный спектр **I** без адамантанола (—); спектр **I** в присутствии адамантанола (—). Концентрация спинового зонда в суспензии $2 \cdot 10^{-4}$ М, доля твердой фазы С-ФβЦД - 4% w/w.

Исследование возможности детектирования ароматических углеводородов по флуоресценции комплексов гость-хозяин с циклодекстринами, иммобилизованными на микросферах двуокиси кремния

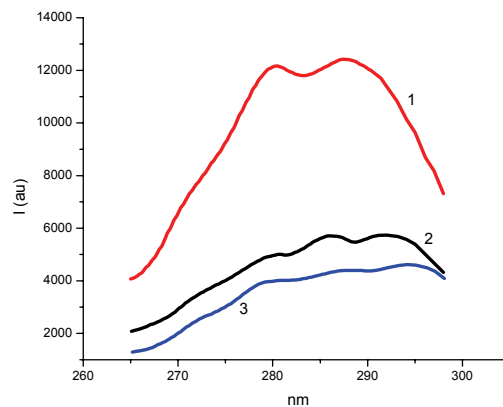
В настоящее время является актуальной задача разработки эффективной методики по детектированию и удалению из атмосферы опасных для здоровья человека летучих ароматических углеводородов, а также разделения таких смесей похожих по химическому составу веществ, как бензол, толуол, ксилол при небольшом их содержании (единицы ppm) в газовой фазе. Одним из перспективных подходов для решения этой задачи является сорбция летучих соединений на твердую подложку с последующей идентификацией оптическими методами.

Макроциклические молекулы привлекают внимание исследователей в качестве молекул-хозяев, способных образовывать комплексы включения, и таким образом способствовать молекулярному узнаванию различных соединений, в том числе ароматических углеводородов. В этом ряду особенно перспективны циклодекстрины (ЦД): они растворимы в воде, недороги, характеризуются селективностью связывания для аналитов различного размера и формы, причем селективность может быть значительно увеличена путем химической модификации ЦД [249]. На основе ЦД предложены различные типы сенсорных систем [246]. При

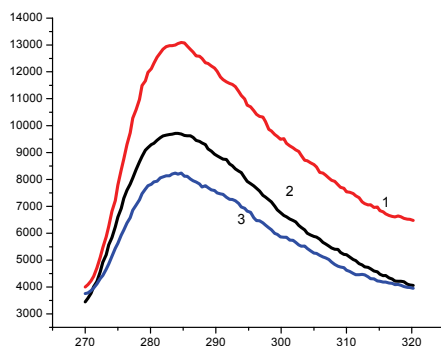
разработке хемосенсоров особенно важной является задача иммобилизации ЦД рецепторов на матрице [247,250-256].

В работе [257] проведено сравнительное исследование материалов, полученных физической сорбцией ЦД на поверхности аминомодифицированных микросфер силикагеля и хемосорбцией путем ковалентного связывания ЦД с поверхностью через линкер. Показано, что при использовании для физической сорбции отрицательно заряженного полимерного карбоксиметил β -ЦД на модифицированные amino группами микросферы силикагеля может быть достигнуто практически 100% покрытие поверхности молекулами ЦД. Это позволяет получать более интенсивные и более разрешенные спектры флуоресценции анализируемых веществ и регистрировать ароматические углеводороды на уровне ПДК в отличие от микросфер с ковалентно присоединенным ЦД. Процесс изготовления материала прост, однако на данном этапе исследований полученный материал не является устойчивым в растворе.

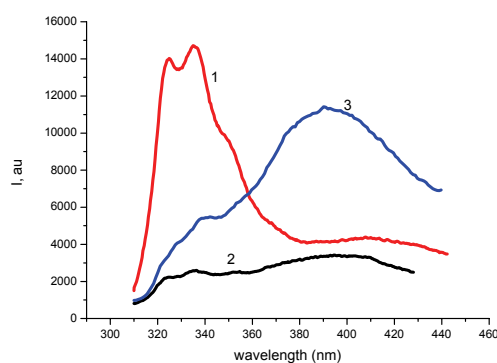
Изучена адсорбция насыщенных паров бензола, толуола и нафталина на микрочастицах с обоими типами связывания ЦД и аминомодифицированными сферами. Спектр флуоресценции бензола при физической сорбции ЦД обнаруживает колебательную структуру (рис. 49А). В случае нафталина при физической сорбции ЦД преобладает флуоресценция мономеров нафталина, в то время как при хемосорбции ЦД, а также в отсутствие ЦД излучает в основном димер нафталина (рис. 49В).



А



Б



В

Рис. 49. Спектры флуоресценции бензола (А), толуола (Б) и нафталина (В), адсорбированных на микросферах двуокиси кремния; 1 - аминомодифицированных, покрытых карбоксиметил- β -ЦД полимером, 2 - аминомодифицированных, 3 - с ковалентно присоединенным к поверхности ЦД.

Супрамолекулярные кристаллы

Реакция [2+2]-ФЦП непредельных соединений с образованием производных циклобутана, открытая еще в начале XX века и развитая в 1960-х годах, до настоящего времени вызывает большой интерес, поскольку является довольно простым и зачастую единственно возможным способом получения замещенных циклобутанов [258]. Главными составляющими привлекательности данного метода формирования углерод-углеродных связей являются относительная простота синтеза (облучение образца светом заданной длины волны), обратимость реакции, позволяющая изменением длины волны света получать исходные соединения, и, в некоторых случаях, высокая стереоселективность реакций ФЦП, обусловленная предорганизацией пар исходных структурных единиц. Реакции ФЦП соединений, содержащих связь $C=C$, могут проходить в концентрированных растворах, гелях и мицеллах, а также в твердой фазе – поликристаллических пленках и монокристаллах – при облучении непредельных соединений светом видимого или УФ-диапазона. В редких случаях реакция ФЦП может проходить и как превращение «монокристалл→монокристалл», т.е. без разрушения монокристалла,

но гораздо чаще реакция ФЦП приводит к разложению монокристаллов до аморфного (стеклообразного) состояния или же монокристаллы сильно растрескиваются. До настоящего времени этот метод не получил широкого распространения из-за малой предсказуемости возможности протекания реакции ФЦП для конкретного типа ненасыщенных соединений и из-за образования в большинстве случаев смеси трудноразделимых стереоизомеров.

Перспективными кандидатами для осуществления стереоселективной твердофазной реакции ФЦП оказались стироловые красители общей формулы $R\text{-Het}^+\text{-CH=CH-Ar X}^-$ и их синтетические предшественники – нейтральные стирилгетероциклы Het-CH=CH-Ar , имеющие развитую цепь сопряжения и содержащие в середине этой цепи этиленовую связь. В монокристаллах этих соединений реакция ФЦП может протекать не только весьма эффективно, но и стереоселективно, т.е. образуются только некоторые из возможных изомеров производных циклобутана. Это связано с существованием определенных геометрических требований [259] при образовании предшествующей димерной пары исходных непредельных молекул, в которой этиленовые фрагменты должны располагаться приблизительно параллельно с расстоянием между ними d_1 до 4.2 Å (схема 39). Выполнению этих требований способствуют стэкинг-взаимодействия между π -системами соседних молекул.

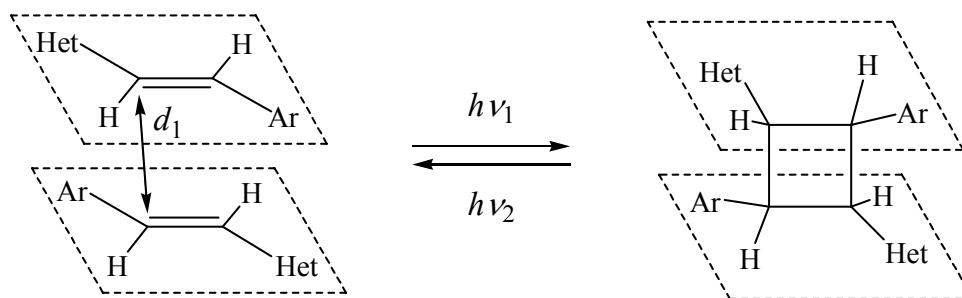


Схема 39.

Это направление в фотохимии стироловых красителей и стирилгетероциклов до наших работ почти не было исследовано, хотя эти соединения относительно легко доступны с точки зрения органического синтеза и могут быть получены в широком ассортименте путем варьирования заместителей при этиленовой связи. Благодаря разрушению цепи сопряжения стирилового хромогена в результате протекания реакции ФЦП и, следовательно, большому цветовому контрасту между исходными и конечными соединениями, соединения этого типа могут быть перспективными объектами для создания обратимых систем записи и хранения информации на молекулярном уровне [260].

Поскольку ФЦП может проходить как процесс «монокристалл→монокристалл», кристаллическая упаковка не только предорганизует структурные единицы нужным для ФЦП образом, но также обеспечивает возможность существования образующихся циклобутановых структур в рамках исходного кристалла (т.е. прежней пространственной группы,

близких параметрах кристаллической ячейки, включениях еще не прореагировавших исходных молекул). Для кристаллов большой серии краунсодержащих и модельных стироловых красителей рядов 4-пиридина, 4-хинолина и 2-бензотиазола было установлено [261-266] формирование преимущественно стопочных архитектур (рис.50, *a* и *b*), в которых хромофорные фрагменты соседних молекул проектируются друг на друга.

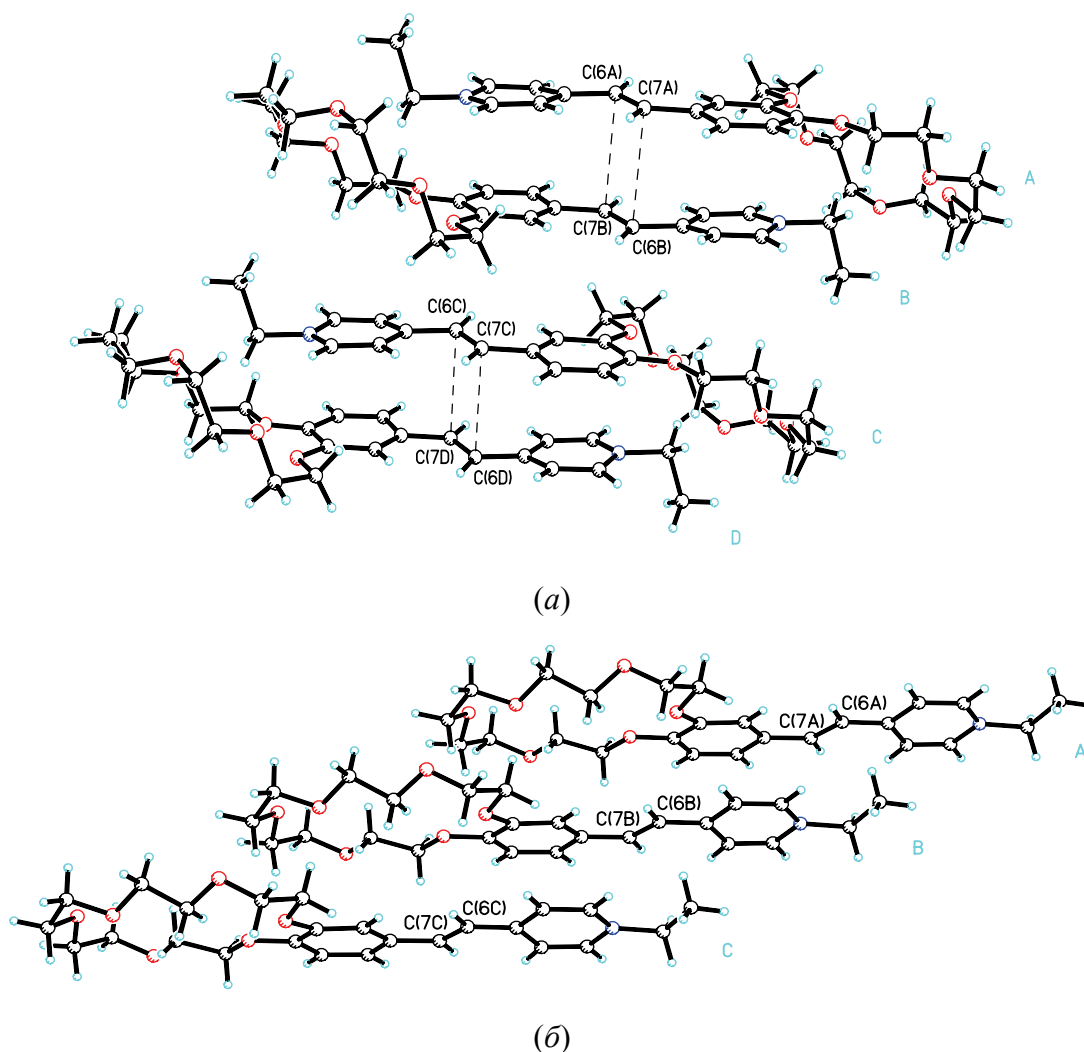


Рис. 50. Фрагменты стопочной упаковки в кристаллах 28: «голова-к-хвосту» (a) и «голова-к-голове» (б).

На рис. 50 на примере красителя **29**, кристаллы которого проявили полиморфные свойства, показаны два варианта укладки катионов в стопке – наиболее распространенный «голова-к-хвосту» (a) и реже встречающийся «голова-к-голове»

(б). В последнем случае соседние в стопке катионы, как правило, сильно сдвинуты в параллельных плоскостях из-за кулоновского отталкивания одноименно заряженных фрагментов, поэтому их этиленовые фрагменты удалены на расстояние $> 5 \text{ \AA}$, что не благоприятствует осуществлению ФЦП.

Установлено, что для стирильных красителей возможно осуществить кристаллический дизайн путем их сокристаллизации с небольшими ароматическими молекулами, имеющими две протондонорные группы (например, 1,4-гидрохинон, 2,6-дигидроксиафталин и др.). В ряде случаев таким образом удалось получить кристаллы, в которых зафиксирована реакция ФЦП по типу «монокристалл→монокристалл» [266].

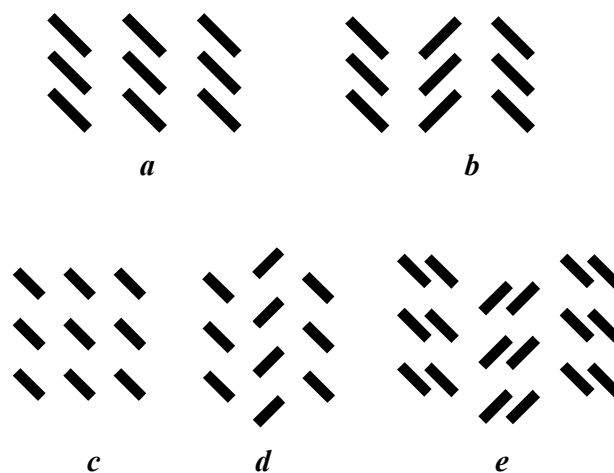
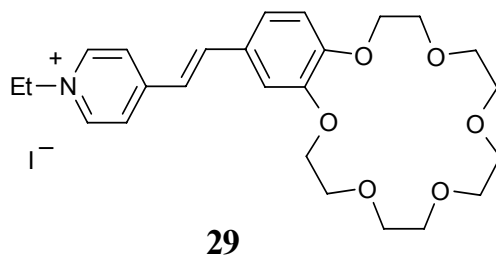


Схема 40. Типы кристаллических упаковок, характерные для стирильных красителей (*a*, *b*) и нейтральных стирилгетероциклов (*c-e*); отрезки изображают боковые проекции π -сопряженных систем.

Упаковочные мотивы *a* и *b* оказались не характерными для кристаллов нейтральных стирилгетероциклов [267]. Для этих соединений обычны лестничные (*c*), паркетно-лестничные (*d*) и паркетно-сэндвичевые (*e*) мотивы (схема 41). Между стопочными *a*, *b* и нестопочными *c-e* вариантами упаковочных мотивов существует генетическая связь: мотивы *c* и *d* получаются из *a* и *b*, соответственно, путем одинакового сдвига в своей плоскости каждой молекулы в стопке до прекращения их взаимного проектирования. Мотив *e* получается при аналогичном сдвиге в упаковке *b*, но не одной, а пары молекул. Из пяти упаковочных мотивов только в трех *a*, *b*, *e*, могут существовать пары молекул (стэкинг-димерные пары), предорганизованные для осуществления реакции ФЦП в монокристалле, поскольку в них возникает взаимное проектирование хромофоров [263,267].



Помимо вышеперечисленных условий, возможность протекания реакции ФЦП «монокристалл→монокристалл» в красителях типа **29a,b** определяется следующими важными факторами: (1) склонность к образованию стэкинговых димерных пар с ориентацией *син*-«голова-к-хвосту» благодаря выраженному внутримолекулярному переносу заряда и максимальному межмолекулярному взаимодействию p_z -орбиталей сопряженных фрагментов приводит к сближению и антипараллельному расположению этиленовых связей; (2) увеличение расстояния между этиленовыми фрагментами соседних по стопке димерных пар до величины $> 4.2 \text{ \AA}$ препятствует хаотичному осуществлению единичных актов ФЦП в стопке и потому способствует сохранению монокристалличности образца в целом; (3) наличие гибких краун-эфирных фрагментов, перхлоратных анионов и малых сольватных молекул обеспечивает «рыхлую», подвижную оболочку вокруг димерной пары, способную нивелировать возникающие напряжения в результате значительных смещений атомов в ходе ФЦП.

В обзоре представлены результаты исследований различных супрамолекулярных систем, полученные в Центре фотохимии в последние годы. Опираясь на накопленный опыт, можно сделать некоторые выводы и попробовать заглянуть в будущее.

Основная задача, которую мы решали в прошедшее время – установление связи между составом и строением супрамолекулярной системы и ее оптическими и фотохимическими свойствами.

Для супрамолекулярных систем наиболее сложная задача – установить структуру. Это обусловлено тем, что объект исследования представляет собой, как правило, ансамбль СМС в жидком или твердом растворах или на поверхности частиц. В редких случаях образцы представляют собой монокристаллы, построенные из супрамолекулярных систем. Только в этом последнем случае для определения структуры супрамолекулярной системы можно использовать рентгеноструктурный анализ. В некоторых простых случаях – димерных супрамолекулярных системах – для определения структуры можно использовать метод ЯМР. В подавляющем большинстве случаев мы имеем дело с неупорядоченным ансамблем супрамолекулярных систем, и в составе СМС содержится от 2 до 10 молекул. Структура таких объектов не может быть установлена рентгенструктурными методами. Применение метода ЯМР для

определения строения СМС имеет ряд ограничений . Единственное доступное решение для таких систем – численный эксперимент.

Супрамолекулярные системы – ансамбль малого числа молекул, они занимают на шкале масштаба промежуточное положение: между одиночной молекулой и большим ансамблем молекул. Подходы и модели, используемые для описания индивидуальной молекулы и ансамбля отличны. В первом случае используют методы квантовой химии, в то время как для описания молекулярных ансамблей используют стохастические методы – методы молекулярной динамики.

Супрамолекулярные системы по числу атомов значительно превышают одиночную молекулу, и расчет структуры этих систем методами квантовой химии требует значительного времени. В то же время структура этих систем может быть рассчитана методами молекулярной динамики, и полученные результаты могут далее быть оптимизированы методами квантовой химии. И уже для этой структуры могут рассчитываться свойства супрамолекулярной системы.

В обзоре обсуждались ранообразные типы супрамолекулярных систем. Эти супрамолекулярные системы отличаются друг от друга строением и химическим составом, есть СМС иммобилизованные на поверхности, среди систем есть устойчивые, но есть и короткоживущие – длительность жизни которых равна времени жизни электронновозбужденного состояния красителя в растворе.

Однако, общим для всех исследованных супрамолекулярных систем то, что это фотоактивные системы. И это свойство системы связано с тем, что в состав СМС включена одна или несколько фотоактивных молекул. Наряду с исследованием оптических свойств, значительное внимание уделено образованию комплексов фотоактивных СМС с органическими молекулами в жидкой и газообразной среде, комплексов с катионами и анионами. Эти исследования связаны с разработкой на основе супрамолекулярных систем хемосенсорных материалов.

Большая часть выполненных исследований посвящена изучению систем «гость – хозяин», когда в качестве хозяина выступает циклическая структура (циклодекстрины и кукурбитурилы), представляющая собой сшитые друг с другом молекулы, с размером полости, достаточной для размещения в ней нескольких молекул. Выполненные исследования показали, что оптические характеристики молекул красителей, включенных в такие кавитанды, изменяют свои оптические характеристики (энергии переходов, квантовые выходы флуоресценции, колебательную структуру спектров поглощения и излучения и т.д.). Можно считать, что наблюдающиеся характеристики описывают свойства супрамолекулярных систем «гость – хозяин». Большой объем результатов получен при исследовании процессов образования комплексов флуоресцирующих супрамолекулярных систем с нефлуоресцирующими органическими молекулами: тройных комплексов - хозяин с двумя лигандами. Флуоресцентные характеристики таких тройных комплексов значительно отличаются от комплекса «гость-хозяин». Характер изменений можно однозначно связать с химической природой лиганда.

Это указывает на то, что при включении в систему лиганда образуется новая электронная система.

Супрамолекулярные системы, построенные на основе циклодекстрина, показывают путь к конструированию супрамолекулярных систем с заданными свойствами. За базу при создании СМС можно брать химически связанный молекулярный ансамбль из 5-10 молекул. У такой системы имеется несколько мест связывания для лигандов, одно из мест связывания – внутренняя полость. При добавлении в раствор, содержащий базовую структуру красителя или флуорофора, в растворе образуется комплекс «гость – хозяин». Это и есть фотоактивная СМС. Можно достраивать такую СМС, вводя в раствор новые молекулы и получится система «хозяин – гость₁ + гость₂» и т.д. Если вторым гостем является фотонеактивная молекула, то его включение в структуру можно наблюдать по изменению спектральных свойств первого гостя, если же гость 2 – молекула с развитой сопряженной системой, то гости будут формировать новую электронную систему. Особенность таких супрамолекулярных систем состоит в том, что базовая конструкция (циклодекстрин, кукурбитурил, поверхность и т.д.) задает пространственное расположение встраивающихся гостей, их расстояния друг от друга, геометрию и т.д. и, как результат, спектральные свойства всей супрамолекулярной системы. Как уже наблюдали на некоторых примерах, такой подход к конструированию супрамолекулярных систем позволяет конструировать супрамолекулярные системы с заданными спектральными характеристиками.

Использованные в наших экспериментах базовые конструкции создания супрамолекулярных систем, имеют один недостаток – очень ограниченное разнообразие. Поэтому основной вектор наших исследований в ближайшем будущем будет направлен на изучение возможностей использования в качестве базовых конструкций биологических молекул. Фотоактивные супрамолекулярные системы на базе биологических молекул, мы предполагаем, могут обеспечивать самосборку супрамолекулярных систем с заданным количеством и расположением мест молекулярного связывания. Ближайшими базовыми конструкциями в наших работах будут пептиды (в т.ч. и циклические пептиды). Первые эксперименты с указанными конструкциями продемонстрировали перспективность данного подхода при создании супрамолекулярных систем с управляемыми спектральными свойствами.

Общий подход к конструированию функциональных СМС включает следующие этапы:

- 1) выбор платформы, являющейся базой, на которой монтируются функциональные элементы;
- 2) выбор функциональных элементов. Функциональные элементы обладают определенной функцией и за счет межмолекулярных взаимодействий фиксируются на платформе, придавая платформе некоторую функцию;

- 3) выбор макроструктуры, в которой собираются платформы - поверхность наночастиц, жидкая среда, в которой распределены модифицированные платформы;
- 4) механизм сборки и размещения супрамолекулярной системы на носителе – самосборка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf K., Frahm H., Harms H. // *Z. Phys.Chem.* 1937. Abt. B 36. S. 237- .
2. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. С. 111.
3. Lennard – Jones J. E *Proc. Roy. Soc. (London)*. 1924. A106. P. 463-.
4. Bouas-Laurent H., Castellan A., Desvergne J.-P., Lapouyade R. // *Chem. Soc. Rev.* 2001. V. 30. P. 248-263.
5. Kimura K., Sakamoto H., Nakamura M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2003. V. 76. P. 225-245.
6. Shinkai S. // *Comprehensive Supramolecular Chemistry* / Ed. Lehn J.-M. New York: Pergamon Press, 1996. V. 1. P. 671.
7. Органические фотохромы. / Под ред. Ельцова А.В. Л.: Химия, 1982. С. 120.
8. Коваленко Н. П., Шекк Ю. Б., Малкес Л. Я., Алфимов М. В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1975. № 2. С. 298-306.
9. Шекк Ю. Б., Коваленко Н. П., Алфимов М. В. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1978. Т. 42. № 3. С. 635-639.
10. Коваленко Н. П., Абдукадиров А., Шекк Ю. Б., Алфимов М. В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1979. № 6. С. 1247-1251.
11. Химия комплексов “гость-хозяин. Синтез, структуры и применения / Под ред. Фегтле Ф., Вебера Э. М.: Мир, 1998.
12. Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В., Ткачев В.В., Атовмян Л.О. // *Докл. АН СССР.* 1991. Т. 319. № 5. С. 1141-1144.
13. Громов С.П., Сергеев С.А. Дружинин С.И., Русалов М.В., Ужинов Б.М., Кузьмина Л.Г., Чураков А.В., Ховард Дж.А.К. Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1999. № 3. С. 530-541.
14. Громов С.П., Фомина М.В., Ушаков Е.Н., Леднев И.К., Алфимов М.В. // *Докл. АН СССР.* 1990. Т. 314. № 5. С. 1135-1138.
15. Громов С.П., Фомина М.В., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1993. № 9. С. 1625-1632.
16. Громов С.П., Федорова О.А., Фомина М.В., Алфимов М.В. // Патент 2012574 РФ. Б. И. 1994. № 9.
17. Громов С.П., Левин Д.Э., Бурштейн К.Я., Красновский В.А., Дмитриева С.Н., Голосов А.А., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. № 5. С. 999-1006.
18. Громов С.П., Федорова О.А., Ведерников А.И., Федоров Ю.В., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. № 5. С. 1007-1014.
19. Громов С.П., Федорова О.А., Ведерников А.И., Ещелова О.В., Федоров Ю.В., Алфимов М.В. // Патент 2176256 РФ. Б. И. 2001. № 33.
20. Станиславский О.Б., Ушаков Е.Н., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1996. № 3. С. 605-613.
21. Alfimov M.V., Gromov S.P., Fedorov Yu.V., Fedorova O.A., Vedernikov A.I., Churakov A.V., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K., Bossmann S., Braun A., Woerner M., Sears D.F., Saltiel J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. No. 21. P. 4992-5000.

22. Druzhinin S.I., Rusalov M.V., Uzhinov B.M., Gromov S.P., Sergeev S.A., Alfimov M.V. // *J. Fluor.* 1999. V. 9. No. 1. P. 33-36.
23. Фрейдзон А.Я., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2003. № 12. С. 2505-2513.
24. Freidzon A.Ya., Bagatur'yants A.A., Gromov S.P., Alfimov M.V. // *Int. J. Quantum Chem.* 2004. V. 100. No. 4. P. 617-625.
25. Фрейдзон А.Я., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. № 9. С. 1981-1992.
26. Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В., Дружинин С.И., Русалов М.В., Ужинов Б.М. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1995. № 10. С. 2003-2008.
27. Gromov S.P., Fedorova O.A., Ushakov E.N., Buevich A.V., Baskin I.I., Pershina Y.V., Eliasson B., Edlund U., Alfimov M.V. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1999. No. 7. P. 1323-1329.
28. Ushakov E.N., Gromov S.P., Fedorova O.A., Pershina Y.V., Alfimov M.V., Barigelletti F., Flamigni L., Balzani V. // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. No. 50. P. 11188-11193.
29. Alfimov M.V., Gromov S.P. // *Supramolecular Chemistry.* / Eds. Balzani V., De Cola L. NATO ASI Ser. C, 1992. P. 343-358.
30. Gromov S.P., Ushakov E.N., Fedorova O.A., Baskin I.I., Buevich A.V., Andryukhina E.N., Alfimov M.V., Johnels D., Edlund U.G., Whitesell J.K., Fox M.A. // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68. No. 16. P. 6115-6125.
31. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Kuz'mina L.G., Feofanov A.V., Avakyan V.G., Churakov A.V., Alaverdyan Yu.S., Malysheva E.V., Alfimov M.V., Howard J.A.K., Eliasson B., Edlund U.G. // *Helv. Chim. Acta.* 2002. V. 85. No. 1. P. 60-81.
32. Ушаков Е.Н., Громов С.П., Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Авакян В.Г., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2004. № 7. С. 1491-1503.
33. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Станиславский О.Б., Леднев И.К., Алфимов М.В. // *Докл. АН СССР.* 1991. Т. 317. № 5. С. 1134-1139.
34. Barzykin A.V., Fox M.A., Ushakov E.N., Stanislavsky O.B., Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. No. 16. P. 6381-6385.
35. Baskin I.I., Burstein K.Ya., Bagatur'yants A.A., Gromov S.P., Alfimov M.V. // *J. Mol. Struct.* 1992. V. 274. P. 93-104.
36. Баскин И.И., Бурштейн К.Я., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // *Журн. структ. химии.* 1993. Т. 33. № 2. С. 39-45.
37. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Станиславский О.Б., Алфимов М.В. // *Докл. АН СССР.* 1991. Т. 321. № 1. С. 104-107.
38. Громов С.П., Голосов А.А., Федорова О.А., Левин Д.Э., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1995. № 1. С. 129-135.
39. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Баскин И.И., Линдеман А.В., Малышева Е.В., Балашова Т.А., Арсеньев А.С., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1998. № 1. С. 99-107.

40. Ushakov E.N., Gromov S.P., Buevich A.V., Baskin I.I., Fedorova O.A., Vedernikov A.I., Alfimov M.V., Eliasson B., Edlund U. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1999. No. 3. P. 601-607.
41. Громов С.П., Ушаков Е.Н., Федорова О.А., Буевич А.В., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1996. № 3. С. 693-700.
42. Алфимов М.В., Ведерников А.И., Громов С.П., Федоров Ю.В., Федорова О.А. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. № 12. С. 2213-2220.
43. Ушаков Е.Н., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. № 3. С. 484-492.
44. Громов С.П., Ушаков Е.Н., Федорова О.А., Солдатенкова В.А., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. № 6. С. 1192-1197.
45. Громов С.П., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. № 4. С. 641-665.
46. Vedernikov A.I., Kondratuk D.V., Lobova N.A., Valova T.M., Varachevsky V.A., Alfimov M.V., Gromov S.P. // *Mendeleev Commun.* 2007. V. 17. No. 5. P. 264-267.
47. Ушаков Е.Н., Станиславский О.Б., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. // *Докл. РАН.* 1992. Т. 323. № 4. С. 702-706.
48. Алфимов М.В., Громов С.П., Станиславский О.Б., Ушаков Е.Н., Федорова О.А. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1993. № 8. С. 1449-1453.
49. Баскин И.И., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // *Докл. РАН.* 1994. Т. 335. № 3. С. 313-316.
50. Alfimov M.V., Gromov S.P. // *Applied fluorescence in chemistry, biology, and medicine.* / Eds. Rettig W., Strehmel B., Schrader S., Seifert H. Berlin: Springer-Verlag, 1999. P. 161-178.
51. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Буевич А.В., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1995. № 11. С. 2225-2230.
52. Фрейдзон А.Я., Баскин И.И., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1998. № 11. С. 2185-2191.
53. Громов С.П., Ведерников А.И., Лобова Н.А., Кузьмина Л.Г., Дмитриева С.Н., Тихонова О.В., Алфимов М.В. // Заявка № 2005106459/04 на патент РФ. 2006.
54. Громов С.П., Лобова Н.А., Ведерников А.И., Кузьмина Л.Г., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // *Изв. АН, Сер. хим.* 2009. № 6. С. 1179-1184.
55. Ведерников А.И., Громов С.П., Лобова Н.А., Кузьмина Л.Г., Стреленко Ю.А., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2005. № 8. С. 1896-1908.
56. Vedernikov A.I., Sazonov S.K., Loginov P.S., Lobova N.A., Alfimov M.V., Gromov S.P. // *Mendeleev Commun.* 2007. V. 17. No. 1. P. 29-31.
57. Ведерников А.И., Сазонов С.К., Кузьмина Л.Г., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В., Громов С.П. // *Изв. АН, Сер. хим.* 2009. № 9. С. 1893-1899.
58. Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Kuz'mina L.G., Zaitsev S.Yu., Kapichnikova M.S., Strelenko Yu.A., Alfimov M.V., Churakov A.V., Sergeeva T.I., Howard J.A.K., Johnels D., Edlund U.G., Gloe K., Gromov S.P. // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Kazan. September 21-26, 2003. Kazan: A.E. Arbuzov Institute of Organic & Physical Chemistry, С. 45.

59. Кузьмина Л.Г., Чураков А.В., Ховард Дж.А.К., Федорова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 4. С. 664-674.
60. Громов С.П., Ведерников А.И., Федоров Ю.В., Федорова О.А., Андриянина Е.Н., Шепель Н.Э., Стреленко Ю.А., Джонелс Д., Эдлунд У., Салтиэл Ж., Алфимов М.В. // Изв. АН, Сер. хим. 2005. № 7. С. 1524-1533.
61. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Basok S.S., Strokach Yu.P., Kuz'mina L.G., Valova T.M., Ivanov E.I., Howard J.A.K., Alfimov M.V. // XXX International Symposium on Macrocyclic Chemistry. Drezden. Germany. July 17 – 21, 2005. Drezden: Technische Universitat Dresden, A 34. P. 114.
62. Ведерников А.И., Ушаков Е.Н., Лобова Н.А., Киселев А.А., Алфимов М.В., Громов С.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 656-662.
63. Vedernikov A.I., Lobova N.A., Ushakov E.N., Alfimov M.V., Gromov S.P. // Mendeleev Commun. 2005. V. 15. No. 5. P. 173-175.
64. Gromov S.P., Ushakov E.N., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Alfimov M.V., Strelenko Y.A., Whitesell J.K., Fox M.A. // Org. Lett. 1999. V. 1. No. 11. P. 1697-1699.
65. Ushakov E.N., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Malysheva E.V., Botsmanova A.A., Alfimov M.V., Eliasson B., Edlund U.G., Whitesell J.K., Fox M.A. // J. Phys. Chem. A 2002. V. 106. No. 10. P. 2020-2023.
66. Кузьмина Л.Г., Чураков А.В., Ховард Дж.А.К., Ведерников А.И., Лобова Н.А., Ботсманова А.А., Алфимов М.В., Громов С.П. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 2. С. 266-286.
67. Ведерников А.И., Басок С.С., Громов С.П., Кузьмина Л.Г., Авакян В.Г., Лобова Н.А., Титков Т.В., Стреленко Ю.А., Иванов Э.И., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // Журн. орг. химии 2005. № 6. С. 864-875.
68. Butin K.P., Moiseeva A.A., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Botsmanova A.A., Ushakov E.N., Alfimov M.V. // J. Electroanal. Chem. 2003. V. 547. No. 1. P. 93-102.
69. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Lobova N.A., Botsmanova A.A., Basok S.S., Kuz'mina L.G., Churakov A.V., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Ivanov E.I., Howard J.A.K., Johnels D., Edlund U.G. // New J. Chem. 2005. V. 29. No. 7. P. 881–894.
70. Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Lobova N.A., Ushakov E.N., Howard J.A.K., Alfimov M.V., Gromov S.P. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. No. 3. P. 151-153.
71. Ushakov E.N., Nadtochenko V.A., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Alfimov M.V., Gostev F.E., Petrukhin A.N., Sarkisov O.M. // Chem. Phys. 2004. V. 298. No. 1-3. P. 251-261.
72. Локшин В. А., Сама А., Метелица А.В. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 11.
73. Строкач Ю.П., Федорова О.А., Громов С.П., Кошкин А.В., Валова Т.М., Барачевский В.А., Алфимов М.В., Локшин В.А., Самат А., Гуглиелметти Р. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 1. С. 56-64.
74. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds / Eds. Crano J.C., Guglielmetti R.J. New York: Plenum Press, 1999. V. 1.

75. Ushakov E.N., Nazarov V.B., Fedorova O.A., Gromov S.P., Chebun'kova A.V., Alfimov M.V., Barigelletti F. // *J. Phys. Org. Chem.* 2003. V. 16. No. 5. P. 306-309.
76. Цыбышев В.П., Лившиц В.А., Мешков Б.Б., Федорова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. № 7. С. 1296-1301.
77. Насимова И.Р., Ушаков Е.Н., Махаева Е.Е., Федорова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В., Хохлов А.Р. // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 12. С. 2171- 2178.
78. Sergeeva T.I., Zaitsev S.Yu., Tsarkova M.S., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Druzhinina T.S., Möbius D. // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 265. P. 77-82.
79. Zaitsev S.Yu., Sergeeva T.I., Möbius D., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Gromov S.P., Alfimov M.V. // *Mendeleev Commun.* 2004. V. 14. No. 5. P. 199-200.
80. Turshatov A.A., Bossi M.L., Möbius D., Hell S.W., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Lobova N.A., Alfimov M.V., Zaitsev S.Yu. // *Thin Solid Films.* 2005. V. 476. P. 336-339.
81. Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Lieu V.T., Möbius D., Tsarkova M.S., Zaitsev S.Yu. // *Colloids Surf., A.* 2005. V. 255. P. 201–209.
82. Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Möbius D., Zaitsev S.Yu. // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 246. P. 377-380.
83. Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Möbius D., Zaitsev S.Yu. // *Colloids Surf. A.* 2005. V. 264. P. 207–214.
84. Lei Liu, Qing-Xiang Guo // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry.* 2002, V. 42, P. 1–14.
85. Connors K. A. // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. P. 1325-1358.
86. Loethen S., Kim J. M., Thomson D. H. // *Polymer Reviews.* 2007. V. 47. P. 383-418.
87. Szejtli J. // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 1743-1754.
88. Harata K. // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 1803-1828.
89. Saenger W., Jakob J., Gessler K., Steiner T., Hoffman D., Sanbe H., Koizumi K., Smith S. M., Takahara T. // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 1787-1802.
90. Rekharsky M. V., Inoue Y. // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 1875-1918.
91. Uekimata K., Hirayama F., Irie T. // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 2045-2076.
92. Niu S.-L. , Litman B. J. // *Biophys. J.* 2002. V. 83. P. 3408-3415.
93. Douhal A. *Cyclodextrin Materials Photochemistry, Photophysics and Photobiology* Vol. 1 / Ed. Douhal A.: Elsevier, 2006, 340 pp.: ISBN-10:-0-444-52780-X.
94. Назаров Б. В., Герко В. И., Алфимов М. В. // *Письма в ЖЭТФ.* 1997. Т. 65. С. 507-510.
95. Flohr K., Patton R. M., Kaiser E. T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. P. 1209-1218.
96. Karoui H., Tordo P. // *Tetrahedron Letters.* 2004. V. 45. P. 1043-1045.
97. Birrell G. B., Van S. P., Griffith O. H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P. 2451-2458.

98. Birrell G. B., Van S. P., Griffith O. H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P. 2451-2458.
99. Martinie J., Michon J., Rassat A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. P. 1818-1823.
100. Michon J., Rassat A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 4337-4339.
101. Eastman M. P., Freiha B., Hsu C. C., Lum K. C., Chang C. A. // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 1953-1956.
102. Kotake Y., Janzen E. G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. P. 7319-7323.
103. Gagnaire G., Michon J. and Pierre J. L. // *New Journal of Chemistry.* 1992. V. 16. P. 915-918.
104. Лившиц В. А., Дзиковский Б. Г., Шапиро А. Б., Алфимов М. В. // *Доклады АН.* 2003. V. 389. P. 90-93.
105. Лившиц В.А., Дзиковский Б. Г., Авакян В. Г., Самардак Е. А., Полякова Е. Ю., Рудяк В. Ю., Алфимов М. В. // *Известия АН, Сер. Хим.* 2005. N 5. P. 1139-1147.
106. Frijlink H. W., Eissens A. C., Hefting N. R., Poelstra K., Lerk C. F., Meijer D. K. F. // *Pharm. Res.* 1991. V. 8. P. 9-16.
107. Maulik P. R., Shipley G. C. // *Biochem.* 1996. V. 35. P. 8025-8034.
108. Klein U., Gimpl G., Fahrenholz F. // *Biochem.* 1995. V. 34. P. 13784-13793.
109. Becher A., White J. H., McIlhinney R. A. J. // *J. Neurohem.* 2001. V. 79. P. 787-795.
110. Лившиц В. А., Демишева И. В., Алфимов М. В. // *Росс. Нанотех.* 2008. Т.3. N 7-8. С. 6-15.
111. Harada A. // *Acc. Chem. Res.* 2001. V. 34. P. 456-464.
112. Schlenk H., Sand D. M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1961. V. 83. P. 2312-2320.
113. Szejtly J., Banky-Eloed E. // *Starch.* 1975. V. 27. P. 368-376.
114. Gelb R. I., Schwarz L. M. // *J. Incl. Phen. Mol. Recogn.Chem.* 1989. V. 7. P. 465-476.
115. Szenté L., Szejtly J., Szeman J., Kato L. // *J. Incl. Phen. Mol. Recogn. Chem.* 1993. V. 16. P. 339-354.
116. Lopez-Nicolas J., Sanchez-Ferrer A., Garcia-Carmona F. // *Biochem. J.* 1995. V. 308. P. 151-154.
117. Slotte J. P., Illman S. // *Langmuir.* 1996. V. 12. P. 5664-5668.
118. Лившиц В. А., Максимова О. В., Рудяк В. Ю., Авакян В. Г., Алфимов М. В. // *Росс. Нанотех.* 2007. Т. 2. N 9-10. С. 29-39.
119. Ripmeester J. A., Ratcliffe C. I., Cameron I. G. // *Carbohydr. Res.* 1989. V. 192. P. 69-81.
120. Kitchin S. J., Halstead T. K. // *Solid State NMR.* 1996. V. 7. P. 27-44.
121. Ripmeester J. A. // *Supramol. Chem.* 1993. V. 2. P. 89-91.
122. Heyes J. S., Clayden N. J., Dobson C. M. // *Carbohydr. Res.* 1992. V. 233. P. 1-14.
123. Лившиц В. А., Дзиковский Б. Г., Самардак Е. А., Алфимов М. В. // *Известия АН, Сер. Хим.* 2006. N 2. С. 233-241. [*Russ. Chem. Bull.* 2006. V. 55. P. 238-246. (Engl. Transl.)].
124. Hashimoto S., Thomas J. K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 4655-4662.
125. Ding J., Steiner T., Saenger W. // *Acta Cryst. B.* 1991. V. 47. P. 731-738.

126. Retna Rai C., Ramarai R. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 273. P. 285-290.
127. Schneiderman E., Perly B., Brooks E., Stalcup A. M. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2002. V. 43. P. 43-50.
128. Massot O., Mir M., Bourdelande J., Marquet J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 216-223.
129. Pistolis G., Malliaris A. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 2846-2850.
130. Лившиц В. А., Демишева И. В., Дзиковский Б. Г., Авакян В. Г., Алфимов М. В. // Известия АН, Сер. Хим. 2006. N 12. С. 2081-2093. [Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55 P. 2161-2173 (Engl. Transl.)].
131. Демишева И. В., Лившиц В. А., Алфимов М. В. // Известия АН, Сер. Хим. 2006. N 12. С. 2094-2100. [Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55 P. 2174-2180 (Engl. Transl.)].
132. Dzikovski B., Tipikin D., Livshits V., Earle K., Freed J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 6676-6688.
133. Назаров В.Б., Авакян В.А., Алфимов М.В // Российские нанотехнологии, 2007, т.2, №7-8, С. 68-82.
134. Hamai S. // Bull. Chem. Soc. Jpn., 1982, V. 55, P. 2721-2729.
135. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Алфимов М. В., Вершинникова Т. Г.// Изв. АН, Сер. хим. 2000, №10, С.1716-1723.
136. Pierre A. C. // Biocatal. Biotransform. 2004. V. 22. P. 145-170.
137. Hungerford G., Rei A., Ferreira M. I. C., Suhling K., Tregidgo C. // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 3558-3562.
138. Avakyan V. G., Nazarov V. B., Vershinnikova T. G., Rudyak V. Y., Alfimov M. V. // International Conference "Organic Nanjphotonics" (ICON-RUSSIA 2009). June 21-28, 2009, St.-Peterburg, Russia. Book of Abstracts. P. 95.
139. Назаров В.Б., Авакян В.А., Вершинникова Т.Г., Рудяк В.Ю., Алфимов М.В. // XX симпозиум «Современная химическая физика» (15 сентября – 26 сентября 2008 г.Туапсе). Тезисы докладов. Туапсе. С. 284-285.
140. Назаров В.Б., Авакян В.А., Рудяк В.Ю., Вершинникова Т.Г., Алфимов М.В.// Изв. АН, сер. хим., 2010 (в печати).
141. Rudyak V.Yu., Avakyan V.G., Fast and Efficient Modification of Semiempirical Quantum-Chemical Method PM3, to be published.
142. Назаров В.Б., Герко В.И. и Вершинникова Т.Г. // Известия АН, сер. химическая, 1995г., N10, С. 1966-1969.
143. Назаров В.Б., Герко В.И. и Алфимов М.В.// Известия АН, сер.хим. N9, С. 2225-2228.
144. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Алфимов М.В., Вершинникова Т.Г. // Изв. АН, сер. хим. 2003, №4, С. 869-875.
145. Назаров В. Б., Авакян В.Г., Багрий Е. И., Вершинникова Т. Г., Алфимов М. В. // Изв. АН, сер. хим.,2005, №12, С. 2661-2665.
146. Назаров В.Б., Авакян В. Г., Громов С.П., Фомина М.В., Вершинникова Т.Г., Алфимов М.В. // Изв. АН, сер. хим., 2004, №11. С. 2421-2426.
147. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Громов С.П., Фомина М.В., Вершинникова Т.Г., Рудяк В.Ю., Алфимов М.В. //Изв. АН. Сер. хим. 2007. №2. С. 272-280.

148. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Громов С.П., Ведерников А.И., Фомина М.В., Вершинникова Т.Г., Гак В.Ю., Лобова Н.А., Рудяк В.Ю., Алфимов М.В. // Изв. АН, сер. хим.. 2010. № 5. С. 919-931.
149. Lee J.W., Samal S., Selvapalam N., Kim H.-J., Kim K. // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. No. 8. P. 621-630.
150. Ведерников А.И., Лобова Н.А., Кузьмина Л.Г., Стреленко Ю.А., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В., Громов С.П. // Российские нанотехнологии. 2007, V. 2. №5,6. С. 56-60.
151. Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Howard J.A.K., Strelenko Y.A., Fedin V.P., Alfimov M.V., Gromov S.P. // New J. Chem. 2006. V. 30. No. 3. P. 458-466.
152. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Kondratuk D.V., Sazonov S.K., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K. // Eur. J. Org. Chem. 2010. No. 13. P. 2587-2599.
153. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980, 672 с.
154. Carroll B.H., Higgins G.C., James T.X. Introduction to Photographic Theory. The Silver Halide Process: John Wiley & Sons, New York, 1980, P. 355.
155. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. М: Эдиториал УРСС, 2000, 288 с.
156. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Шапиро Б.И., Ванников А.В. // Журн. научн. и прикл. фотографии. 2001, Т. 46, № 1, С.13-19.
157. Scheblykin I.G., Lepnev L.S., Vitukhnovsky A.G., Van der Auweraer M. // J. Lumin. 2001, V. 94-95, P. 461-464.
158. Bourbon S, Gao M.Y., Kirstein S.// Synthetic Metals. 1999, V. 101, № 1-3, P.152-153.
159. Sasaki F, Kobayashi S. // J. Lumin. 1997, V. 72-74. P. 538-540.
160. Марков Р.В., Плеханов А.И., Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Орлова Н.А., Шелковников В.В., Волков В.В. // Оптика спектр. 1998, Т. 85, № 4, С.643-647.
161. Herz A.H. // Photogr. Sci.Eng. 1974, V.18, № 3, P.323-335.
162. Daltrozzo E., Scheibe G., Gschwind, K., Haimerl F. // Photogr. Sci. Eng. 1974, V.18, P. 441-550.
163. Struganova I.A., Lim H., Morgan S.A. // J. Phys. Chem. B. 2002, V. 106, № 42, P.11047-11050.
164. Chibisov A.K., Görner H., Slavnova T.D. // Chem. Phys. Lett. 2004, V. 390, P. 240-245.
165. Ikegami K. // Chem. Phys. Lett. 2005, V. 401, № 4-6, P. 590-591.
166. Xiang J., Yang X., Chen C., Tang Y., Yan W., Xu G. // J. Coll. Interface Sci. 2003, V. 258, P. 198-205.
167. Chibisov A.K., Prokhorenko V.I., Görner H. // Chem. Phys. 1999, V. 250, P. 47-56.
168. Tatikolov A.S., Costa S.M.B. // Chem. Phys. Lett. 2001, V. 346, № 3-4, P. 233-240.
169. Tatikolov A.S., Costa S.M.B. // Photochem. Photobiol. Sci. 2002, V. 1, № 2, P. 211-218.

170. Захарова Г.В., Македонская Д.А., Чибисов А.К. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2001, Т. 46, № 6, С.10-20.
171. Zhang Z.-H., Liu C.-Y. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2000, V. 130, № 2-3, P. 139-143.
172. Бричкин С.Б., Курандина М.А., Николаева Т.М., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2005, Т.39, №1, С. 21-25.
173. Атабекян Л.С., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2007, Т.41, №2, С.122-128.
174. Peyratout C., Donath E., Daehne L. // Photochem. Photobiol. Sci. 2002, V. 1, № 2, P. 87-91.
175. Liu M., Kira A. // Thin Solid Films. 2000, V.359, № 1, P.104-107.
176. Fukumoto H., Yonezawa Y. // Thin Solid Films. 1998, V. 327, P. 748-751.
177. Rousseau E., Koetse M. M., Van der Auweraer M., De Schryver F. C. // Photochem. Photobiol. Sci. 2002, V. 1, № 6, P. 395-406.
178. Захарова Г.В., Комбаев А.Р., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2004, V. 38, №3, С. 211-214.
179. Hannah K. C., Armitage B. A. // Acc. Chem. Res. 2004, V. 37, 11, P 845-853.
180. Wang M., Silva G. L., Armitage B. A. // J. Am. Chem. Soc. 2000, V. 122, № 41, P.9977-9986.
181. Dickinson H. O. // Nature. 1949, V. 163, № 4143, P. 485-486.
182. Авдеева В. И., Шапиро Б. И. // Доклады Академии Наук. 2003, Т. 389, № 1, С. 62-64.
183. Tanaka T., Iwasaki M. // J. Imag. Sci. 1989, V. 33, № 3, P. 78-82.
184. Struganova I.A., Hazell M., Gaitor J., McNally-Carr D., Zivanivic S. // J. Phys. Chem. A. 2003, V. 107, № 15, P. 2650-2656.
185. Struganova I.A. // J. Phys. Chem. A. 2000, V. 104, № 2, P.9670-9674.
186. Pasternack R. F., Fleming C., Herring S., Collings P. J., dePaula J., DeCastro G., Gibbs E.J. // Biophys. J. 2000, V. 79, № 1, P. 550-560.
187. Kimura, T.; Arimori, S.; Takeuchi, M.; Nagasaki T.; Shinkai, S. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1995, № 10, P. 1889-1894.
188. Zeng, L.; He, Y.; Dai, Z.; Wang, J.; Wang, C.; Yang, Y. // Sci China B-Chem., 2009, V. 52, P.1227-1232.
189. von Berlepsch, H.; Kirstein, S.; Böttcher, C. // J. Phys. Chem. B, 2003, 107, № 36, P. 9646-9654.
190. Slavnova T. D., Chibisov A. K., Görner H. // J. Phys. Chem. A. 2005, V. 109, P.4758-4765.
191. Chibisov A. K., Slavnova T. D., Görner H. // Chem. Phys. Lett. 2006, V. 424, P. 307-311.
192. Görner H., Chibisov A. K., Slavnova T. D. // J. Phys. Chem. B. 2006, V. 110, P. 3917-3923.
193. Slavnova T. D., Görner H., Chibisov A. K. // J. Phys. Chem. B. 2007, V. 111, P. 10023-10031.
194. Возняк Д.А., Чибисов А.К. // Росс. Нанотех. 2008, Т.3, № 9-10, с.30-37.

195. Чибисов А.К., Славнова Т.Д., Гернер Х. // Росс. Нанотех. 2008, Т.3, № 1-2, с.26-41.
196. Чибисов А.К., Славнова Т.Д. // ХВЭ. 2008, Т.42, № 4 (приложение), с. 115-117.
197. Захарова Г.В., Чибисов А.К. // ХВЭ. 2009, Т. 43, № 4, с. 346-349.
198. Görner H., Slavnova T. D., Chibisov A. K., // J. Phys. Chem. B. 2010, V.114, P.9330- 9337.
199. Watzky M. A., Finke R. G. // J. Am. Chem. Soc. 1997, V. 119, № 43, P.10382-10400.
200. Oxtoby D. W. // Acc. Chem. Res. 1998, V. 31, № 2, P. 91-97.
201. Balaban T. D., Leitich J., Holzwarth A. R., Schaffner K. // J. Phys. Chem. B. 2000, V. 104, № 6, P. 1362-1372.
202. Scatchard G. // Ann. NY Acad. Sci. 1949, V. 51, P. 660-665.
203. Кантор Ч., Шиммел П. Биофизическая химия. М. Мир.Т. 3, 1985, с.534.
204. Pawlik, A.; Kirstein, S.; De Rossi, U.; Dähne, S. // J. Phys. Chem. B, 1997, 101, № 29, P. 5646-5651.
205. Reichardt C. "Solvent effect in organic chemistry" Verlag Chemie, 1979.
206. Turro, N.J. // Pure Appl. Chem. 1995, 67(1), 199-208.
207. Петров Н.Х.// Исследование процессов селективной сольватации в бинарных растворителях методами флуоресцентной спектроскопии. ХВЭ, 2006, т.40, №1, 1-14.
208. Petrov N.Kh., Wiessner A., Fiebig T., Staerk H.// Chem. Phys. Letters, 1995, vol.241, p.127-132.
209. Petrov N.Kh., Markov D.E., Gulakov M.N., Alfimov M.V., Staerk H. // J. Fluorescence, 2002, vol.12, no 1, pp.19-24.
210. Petrov N.Kh., Wiessner A., Staerk H. // J. Chem. Phys., 1998, vol. 108, no.6, p. 2326-2330.
211. Petrov N.Kh., Wiessner A., Staerk H. // Chem. Phys. Letters, 2001, vol. 349, p. 517-520.
212. Petrov NK, Gulakov MN, Alfimov MV, Busse G., Frederichs B., Techert S. // Journal of Physical Chemistry A, 2003, vol. 107 (33), p. 6341-6344.
213. Petrov N.Kh., Gulakov M.N., Alfimov M.V., Busse G., Frederichs B., Techert S., // Journal of Fluorescence, 2004, vol. 14 (1), p.87-89.
214. Petrov N.Kh., Gulakov M.N., Alfimov M.V., Busse G., Techert S. // Z. Phys. Chem. 2007, vol. 221, pp. 1-11.
215. Гулаков М.Н., Петров Н.Х., Alfimov M.V., Техерт С.// Химия высоких энергий, 2004, т. 38 (6), с. 1-5.
216. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л., Электронные свойства легированных полупроводников. М. Наука, 1971, Гл.5.
217. Lednev I.K., Petty M.C. // Advanced Materials 1996, V.8, P.615-627.
218. Зайцев С.Ю. // Российские нанотехнологии, 2010, Т.?, №?, ??-??.
219. Zaitsev S.Yu., Vereschetin V.P., Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V., Huesmann H., Moebius D. // Supramolecular Science. 1997, V.4, P.519-524.

220. Zaitsev S.Yu., Gromov S.P., Fedorova O.A., Baryshnikova E.A., Vereschetin V.P., Zeiss W., Huesmann H., Alfimov M.V., Moebius D. // *Colloids and Surfaces*. 1998, V.131, P.325-332.
221. Zaitsev S.Yu., Vereschetin V.P., Baryshnikova E.A., Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V., Huesmann H., Moebius D. // *Thin Solid Films*. 1998, V.329, P.821-823.
222. Zaitsev S.Yu., Sergeeva T.I., Baryshnikova E.A., Zeiss W., Moebius D., Yescheulova O.V., Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V. // *Material Science & Engineering*. 1999, P.469-473.
223. Zaitsev S.Yu., Baryshnikova E.A., Sergeeva T.I., Gromov S.P., Fedorova O.A., Yescheulova O.V., Alfimov M.V., Hacke S., Zeiss W., Moebius D. // *Colloids and Surfaces*. 2000, V.171, P.283-290.
224. Федорова О.А., Громов С.П., Ещцулова О.А., Цейсс В., Мебиус Д., Барышников Е.А., Верещетин В.П., Сергеева Т.И., Зайцев С.Ю., Алфимов М.В. // *Биоорганич. химия*. 2000, Т.26, С.724-734.
225. Fedorova O.A., Fedorov Yu.V., Vedernikov A.I., Yescheulova O.V., Gromov S.P., Alfimov M.V., Kuz'mina L.G., Churakov A.V., Howard J.A.K., Zaitsev S.Yu., Sergeeva T.I., Moebius D. // *New J. Chemistry*. 2002, V.26, P.543-553.
226. Громов С.П., Зайцев С.Ю., Ведерников А.И., Ушаков Е.Н., Царькова М.С., Тульская Е.В. Коршикова А.В., Алфимов М.В. // Патент № 2292368 РФ. Бюллетень изобретателя. 2007, №3. (Chem. Abstrs. 2007, V.146, 164658).
227. Jin W., Brennan J. D. // *Anal. Chim. Acta*. 2002. V. 461. P. 1-36.
228. Pierre A. C. // *Biocatal. Biotransform.* 2004. V. 22. P. 145-170.
229. Hungerford G., Rei A., Ferreira M. I. C., Suhling K., Tregidgo C. // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. P. 3558-3562.
230. Burns A., Sengupta P., Zedayko T., Baird B., Wiesner U. // *Small*. 2006. V. 2. P. 723-726.
231. van Blaaderen A., Vrij A. // *J. Colloid Interface Science*. 1993. V. 156. P. 1-18.
232. Stoeber W., Fink A., Bohn E. // *J. Colloid Interface Science*. 1968. V. 26. P. 62-69.
233. Burns A., Ow H., Wiesner U. // *Chem. Soc. Rev.* 2006. V.35. P. 1028-1042.
234. Akiyama T., Hishiya T., Asanuma H., Komiyama M. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2001. V. 41. P. 149-153.
235. Шамшурин Д. В., Шаповалова Е. Н., Шпигун О. А. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. 2004. Т. 45. С. 180-185.
236. El'tekova N. A., El'tekov Yu. A. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2007. V. 81. P. 78-82.
237. Л. Берлинер *Метод спиновых меток* / под редакцией Л. Берлинера. М.: Мир, 1979, 639 сс.
238. L. Berliner *Spin Labeling. Theory and Applications. Biological Magnetic Resonance* / Ed. L. Berliner, J. Reuben: Plenum Press, 1989, V. 8. Pt. I. 303 pp.
239. O. Grinberg *Very High Frequency ESR/EPR. Biological Magnetic Resonance* / Ed. Grinberg O. and Berliner L.: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2004, V.22. 569 pp.
240. Лившиц В. А., Дзиковский Б. Г., Авакян В. Г., Самардак Е. А., Рудяк В. Ю., Алфимов М. В. // *Известия АН, Сер. Хим.* 2005. N 5. С. 1139-1147.

241. Лившиц В. А., Дзиковский Б. Г., Самардак Е. А., Алфимов М. В. // Известия АН, Сер. Хим. 2006. N 2. С. 233-241. [Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. P. 238-246. (Engl. Transl.)].
242. Лившиц В. А., Дзиковский Б. Г., Самардак Е. А., Алфимов М. В. // Известия АН, Сер. Хим. 2006. N 2. С. 233-241. [Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. P. 238-246. (Engl. Transl.)].
243. Лившиц В. А., Демишева И. В., Дзиковский Б. Г., Авакян В. Г., Алфимов М. В. // Известия АН, Сер. Хим. 2006. N 12. С. 2081-2093. [Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55 P. 2161-2173. (Engl. Transl.)].
244. Лившиц В. А., Демишева И. В., Мешков Б. Б., Цыбышев В. П., Алфимов М. В. // Росс. Нанотех. 2009. Т.4 N 1-2. С. 51-61.
245. Ионова И. В., Алфимов М. В., Лившиц В. А. // Росс. Нанотех. 2010. (в печати).
246. Ogoshi, T., Harada, A. // Sensors. 2008. V. 8. P. 4961-4982.
247. Suzuki I., Osa T., Ueno A. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 5035-5040.
248. Ионова И. В., Алфимов М. В., Лившиц В. А. // Росс. Нанотех. 2010. (в печати).
249. Khan A., Forgo P., Stine K., Souza V. // Chemical Reviews. 1998. V. 97. P. 1977-1996.
250. Phan, T. N., Vacquet M., Morcellet M. // J. Inc. Phen. Macrocyclic Chem. 2000. V.38. P.345-359.
251. Bergamasco R. C., Zanin G. M., Moraes F. F. // 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering.
252. Li X., Tay F. E., Li J., Su X. // Sensors and Actuators. 2006. V.119. P. 220-226.
253. Szaniszló N. // J. Incl. Phen. Mol. Recogn. Chem. 2007. V. 57. P. 457-462.
254. Kim M., Way J. D., Baldwin R. M. // Korean J. Chem. Engineering. 2002. V. 19. P.876-879.
255. Huq R. L., Mercier P. J., Kooyman M. A. // Chem. Materials. 2001. V.13. P.4512-4519.
256. Bibby A., Mercier L. // Green Chem. 2003. V.5. P.15-19.
257. Воронина Л. В., Лившиц В. А., Алфимов М. В. // Росс. Нанотех. 2010. (в печати).
258. J. L. R. Williams, *J. Org. Chem.*, 1960, **25**, 1839.
259. I. Turowska-Turk, *J. Phys. Org. Chem.*, 2004, **17**, 837.
260. S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, R. E. Marsh, W. P. Schaefer, *Chem. Mater.*, 1990, **2**, 685.
261. Ведерников А.И., Громов С.П., Лобова Н.А., Кузьмина Л.Г., Стреленко Ю.А., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // Известия АН. Серия химич. 2005, С.1896-1908 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2005, V.54, P.1954-1966].
262. Громов С.П., Ведерников А.И., Лобова Н.А., Кузьмина Л.Г., Дмитриева С.Н., Тихонова О.В., Алфимов М.В. // Патент № 2278134 РФ. Бюллетень изобретателя. 2006, №17 (Chem. Abstrs. 2006, V.145, 64458).
263. Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Churakov A.V., Howard J.A.K., Alfimov M.V., Gromov S.P. // New J. Chemistry. 2007, V.31, P.980-994.
264. Ведерников А.И., Кузьмина Л.Г., Сазонов С.К., Лобова Н.А., Логинов П.С., Чураков А.В., Стреленко Ю.А., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В., Громов С.П.

- // Известия АН. Сер. химич. 2007, С.1797-1819 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2007, V.56, P.1860-1883].
265. Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Сазонов С.К., Лобова Н.А., Логинов П.С., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В., Громов С.П. // Кристаллография. 2008, Т.53, С.460-483 [*Crystallogr. Repts.* 2008, V.53, P.428-450 (Engl. Transl.)].
266. Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В., Громов С.П. // Российские нанотехнологии. 2008, Т.3, №7-8, С.32-55 [*Nanotechnologies in Russia.* 2008, V.3, P.408-431 (Engl. Transl.)].
267. Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Лобова Н.А., Сазонов С.К., Басок С.С., Ховард Дж.А.К., Громов С.П. // Известия АН. Сер. химич. 2009, С.1161-1178 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2009, V.58, No.6].