

УДК 544.77;547.64

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В АССОЦИАТАХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО АМФИФИЛА И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. Ю. Э. Морозова¹, *., **, К. Р. Мьяльдина², И. С. Антипин²

¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Ак. Арбузова, 8, Казань, Республика Татарстан, 420088 Россия

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, ул. Кремлевская, 29/1,
Казань, Республика Татарстан, 420008 Россия

*e-mail: moroz@iopc.ru

**e-mail: ernestina34@gmail.com

Поступила в редакцию 20.05.2022 г.

После доработки 09.06.2022 г.

Принята к публикации 14.06.2022 г.

Методами кондуктометрии, флуориметрии, динамического рассеяния света и измерения электрокинетического потенциала выявлены закономерности ассоциации макроциклического амфифила – катионного кавитанда каликсрезорцина (Кв), – и полиакриловой кислоты (ПАК) при варьировании концентрации Кв. Измерение электропроводности Кв в растворе ПАК показало наличие четырех концентрационных областей с разным характером взаимодействия кавитанд–полимер. Показано, что в зависимости от состава раствора супрамолекулярная ассоциация приводит к варьированию среднего гидродинамического диаметра (от 106 ± 1 до 220 ± 1 нм) и заряда поверхности полимерных частиц (от -21.6 ± 0.01 до $+30 \pm 0.03$ мВ), а также полярности микроокружения флуоресцентного зонда. На основе анализа данных, полученных разными экспериментальными методами, предложена схема ассоциации ПАК–кавитанд при варьировании концентрации последнего.

DOI: 10.31857/S0023291222600225

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время дизайн самоорганизующихся супрамолекулярных систем является одним из современных направлений получения функциональных материалов с контролируемыми и настраиваемыми свойствами. Макроциклические амфифилы способны к формированию в растворе различных само- и соассоциатов, морфологию которых можно изменить путем изменения состава раствора (концентрация, ионная сила, pH среды) или внешних условий (температура, облучение и т.д.) [1]. Как и традиционные поверхностно-активные соединения, амфифильные макроциклы имеют в своей структуре четко разделенные гидрофильные и гидрофобные части, при этом они обладают замечательной способностью к образованию комплексов гость-хозяин [1–5]. Это обуславливает интерес к изучению супрамолекулярных систем с участием амфифильных макроциклов для создания нанопереносчиков, потенциальных систем доставки лекарств, биосенсорных систем, катализаторов и т.д.

Данная работа посвящена исследованию супрамолекулярной системы, образуемой в коллоидных растворах катионного амфифильного ка-

витанда (Кв), структура которого представлена на рис. 1, и анионного полиэлектролита ПАК. Кавитанд Кв является производным каликс [4]метилрезорцина, в котором гидроксо-группы соединены метиленовыми мостиками. На верхнем ободе ароматической платформы кавитанд несет четыре триэтиламмонийные группы, что приводит к его растворимости в водных средах, четыре пентильных заместителя на нижнем ободе обуславливают его амфифильные свойства. Ранее было показано, что Кв формирует в растворе вода/ДМСО (5 об. % ДМСО) самоассоциаты при концентрации 1.20×10^{-3} моль/л (метод кондуктометрии). Кв проявляет цитотоксические свойства в отношении раковых клеток M-HeLa ($IC_{50} 43 \pm 3.5 \times 10^{-6}$ моль/л) и способен понижать мембранный потенциал митохондрий раковых клеток [6]. Для успешного применения потенциальных терапевтических свойств кавитанда возможно проведение его супрамолекулярной модификации, например, с помощью образования соассоциатов с полиэлектролитом противоположного знака.

Благодаря интересу к супрамолекулярным системам полиэлектролитов с ионными ПАВ описаны основные закономерности их ассоциации

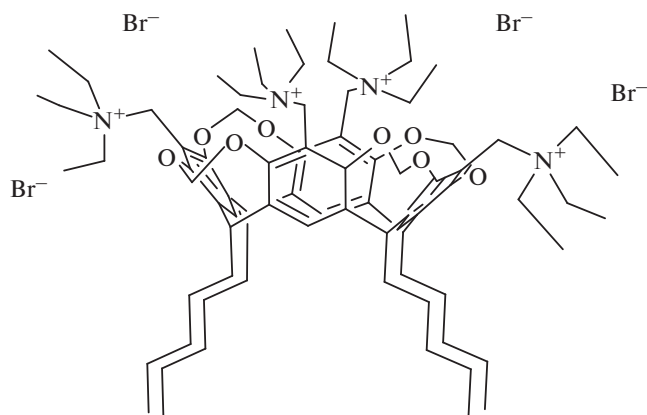


Рис. 1. Структурная формула кавитанда Кв.

[7]. Известно, что в растворе постепенное увеличение концентрации ионного ПАВ в присутствии полиэлектролита противоположного знака приводит к изменению свойств системы с четырьмя характеристическими концентрациями (как правило, выражающимися изломами на изотерме поверхностного натяжения, электропроводности или вязкости), которые соответствуют образованию комплекса мономер ПАВ – полиэлектролит (C_k), критической концентрации ассоциации ($ККА$), критической концентрации насыщения ($C_{нас}$) и критической концентрации мицеллообразования ($ККМ$) [7, 8]. Вблизи концентрации C_k происходит адсорбция мономеров ПАВ на поверхность полимера, и по мере увеличения концентрации ПАВ наблюдается вытеснение противоионов полиэлектролита за счет электростатического взаимодействия заряженных групп ПАВ и полимера и стабилизации комплекса посредством гидрофобных взаимодействий между алкильными хвостами молекул ПАВ; с ростом содержания ПАВ это приводит к нейтрализации заряда полимера и может привести к выпадению осадка (в растворе часто при этом наблюдается помутнение). Дальнейший рост концентрации ПАВ приводит к насыщению молекул полимера мономерами ПАВ ($C_{нас}$), и затем к появлению “свободных” мицелл ПАВ в растворе ($ККМ$). Причем понижение величины $ККМ$ ПАВ в присутствии полиэлектролита означает преобладание электростатического взаимодействия в растворе между заряженными группами ПАВ и полимера над гидрофобным взаимодействием внутри мицелл ПАВ, что приводит к образованию мицелл при сравнительно более низкой концентрации, чем в индивидуальном растворе ПАВ [7].

Как и традиционные ионные ПАВ, ионные амфифильные макроциклы образуют с полиэлектролитами противоположного знака супрамолекулярные системы, в которых формируются по-

лимерные комплексы с мономерами и самоассоциатами амфифила, что приводит к изменению размеров и рецепторных свойств супрамолекулярных систем [6, 9–15]. Так, в работе [10] было показано, что самоассоциаты амфифильного сульфокаликс[4]арена связываются поливиниловым спиртом, модифицированным виологеновыми фрагментами, за счет электростатического взаимодействия и образования комплекса включения между молекулами макроцикла и катионными группами полимера. Исследование ряда амфифильных карбокси-каликс[4]резорцинов в растворах разветвленного полиэтиленimina (ПЭИ) показало снижение их критических концентраций самоассоциации ($ККА$) в 10–40 раз в зависимости от концентрации ПЭИ (метод флуориметрии), при этом связывание самоассоциатов макроциклов молекулами ПЭИ приводило к усилению связывающих свойств супрамолекулярных систем в результате формирования общих гидрофобных областей [15].

Данная работа посвящена исследованию свойств супрамолекулярной системы Кв–ПАК в растворе вода/ДМСО (5 об. % ДМСО) при варьировании концентрации кавитанда. С привлечением комплекса физико-химических методов (кондуктометрия, флуориметрия пирена, динамическое рассеяние света и измерение электрокинетического потенциала) предпринята попытка осуществить детальное исследование системы амфифильный макроцикл – полиэлектролит и выявить закономерности изменения свойств и состава полимерных комплексов Кв–ПАК при варьировании концентрации кавитанда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,8,14,20-Тетрапентил-5,11,17,23-тетракис(триэтиламмоний)метил)-(4,23),(6,10),(12,16),(18,22)-тетракис(метиленбис(окси))-каликс[4]резорцина тетрабромид (Кв) синтезирован согласно [6]. Структура соединения подтверждена ^1H ЯМР спектром в ДМСО- d_6 (Bruker AVANCE(III)-500). Использовалась полиакриловая кислота фирмы Aesar с M_w 240000, 25% водный раствор. Все исследования проводили в растворе ДМСО- H_2O (5 об. % ДМСО). Молярная концентрация ПАК в растворах рассчитывалась, исходя из молекулярной массы мономера, и соответствовала количеству молей мономерного фрагмента на 1000 мл раствора. Растворы готовили, исходя из начального раствора Кв в ДМСО (5 ммоль/л), добавляя аликвоту в водный раствор таким образом, чтобы общая концентрация ДМСО в растворе составляла 5 об. %. Серии растворов кавитанда в ДМСО- H_2O (5 об. % ДМСО) в отсутствие и в присутствии ПАК (1×10^{-3} моль/л) готовили последовательным разбавлением смесью ДМСО- H_2O (5 об. % ДМСО) либо раствором ПАК

(1×10^{-3} моль/л) в ДМСО-Н₂O (5 об. % ДМСО), соответственно, при перемешивании со скоростью 360 об./мин в течение 10 мин. Образцы для исследования методом динамического рассеяния света готовили без фильтрования добавлением к раствору ПАК в ДМСО-Н₂O (5 об. % ДМСО) алиquotы раствора Кв в ДМСО с перемешиванием со скоростью 360 об./мин в течение 30 мин. Получили 4 раствора с постоянной концентрацией ПАК 1×10^{-3} моль/л и концентрациями Кв 5×10^{-5} , 1.5×10^{-4} , 5×10^{-4} и 1×10^{-3} моль/л.

Электропроводность растворов измеряли на кондуктометре Toledo FE-30. Электропроводность ПАК (1×10^{-3} моль/л) в ДМСО-Н₂O (5 об. % ДМСО) составила 43 мкСм/см. Флуоресцентные спектры пирена регистрировали на спектрометре Hitachi F-7100, в 1 см кварцевой кювете, при концентрации пирена 1×10^{-6} моль/л, λ_{ex} 333 нм, диапазон 345–500 нм. Измерения гидродинамического диаметра и дзета-потенциала частиц проводили на фотонном корреляционном спектрометре динамического рассеяния света Zetasizer Nano-ZS (MALVERN) с источником лазерного излучения – He-Ne газовым лазером мощностью 10 мВт и длиной волны 633 нм. Угол рассеяния света составлял 173°. Анализ сигналов осуществляли одноплатным многоканальным коррелятором, сопряженным с IBM PC совместимым компьютером. Время накопления импульсов – 5–7 мин. Анализ корреляционной функции проводили с помощью программы DynaLS. pH растворов регистрировали на pH-метре Thermo pH-meter (Thermo Electron). Все эксперименты осуществляли при 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в коллоидных растворах полиэлектролитов и амфифильных соединений противоположного знака в результате электростатического взаимодействия заряженных групп компонентов и гидрофобных взаимодействий в самоассоциатах амфифилов параметры самоассоциации последних меняются [7, 8]. Исследование взаимодействия Кв с ПАК было начато с измерения электропроводности растворов кавитанда при постоянной концентрации ПАК (1×10^{-3} моль/л). Ранее было показано, что в среде ДМСО-Н₂O (5 об. % ДМСО) кривая электропроводности Кв содержит два излома при 1.2×10^{-3} ($ККА_1$) и 3.34×10^{-3} моль/л ($ККА_2$), которые отражают формирование самоассоциатов кавитанда в растворе и их структурную перестройку, соответственно [6].

Как показано на рис. 2, в присутствии ПАК кривая электропроводности Кв имеет три изгиба. Величины критических концентраций составили 7.80×10^{-5} (C_k), 2.15×10^{-4} ($ККА_k$) и $7.37 \times$

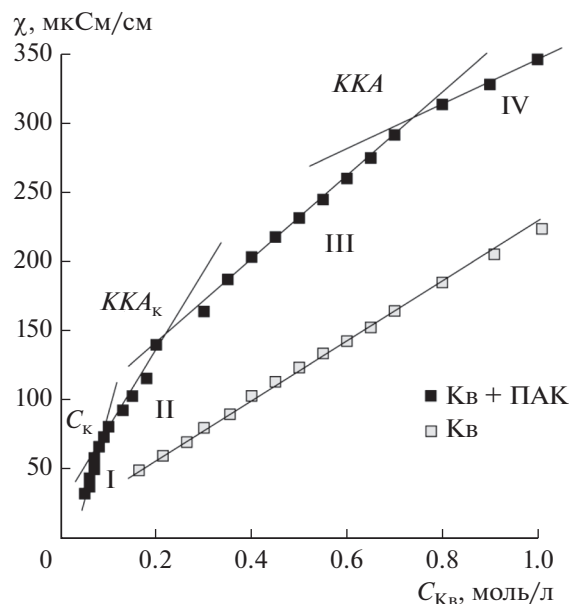


Рис. 2. Кривые электропроводности Кв в растворе ДМСО-вода (5 об. % ДМСО) в отсутствие и в присутствии ПАК (1×10^{-3} моль/л). Области I–IV приписаны отрезкам на кривой Кв + ПАК, ограниченными критическими концентрациями.

$\times 10^{-4}$ моль/л ($ККА$). Рассматривая полученные перегибы на кривой электропроводности, можно предположить, что рост концентрации Кв до C_k означает сорбцию мономерных молекул кавитанда на полимерную цепь, точка $ККА_k$ достигается при формировании на ПАК самоассоциатов кавитанда, а $ККА$ означает формирование в растворе “свободных” самоассоциатов кавитанда. Можно отметить, что концентрации, при которых начинается формирование самоассоциатов Кв на ПАК ($ККА_k$) и “свободных” самоассоциатов Кв ($ККА$) ниже, чем величина его $ККА_1$ (1.2×10^{-3} моль/л), что, согласно литературным данным [7, 8], свидетельствует о сильном взаимодействии компонентов в растворе и сильное электростатическое взаимодействие “свободных” самоассоциатов кавитанда с поверхностью ПАК, соответственно.

Для дальнейшего изучения процессов ассоциации в системе Кв–ПАК был применен метод флуориметрии пирена. Как известно, отношение первой и третьей эмиссионных полос пирена является мерой гидрофобности микроокружения флуоресцентного зонда в растворе, и анализ зависимости $I_1/I_3(\lg C_{\text{Кв}})$ позволяет получить величину критической концентрации самоассоциации (мицеллообразования) амфифильных соединений. Как можно видеть из рис. 3, кривая зависимости I_1/I_3 пирена от логарифма концентрации кавитанда носит не обычный сигмоидальный характер, а имеет более сложный вид. После паде-

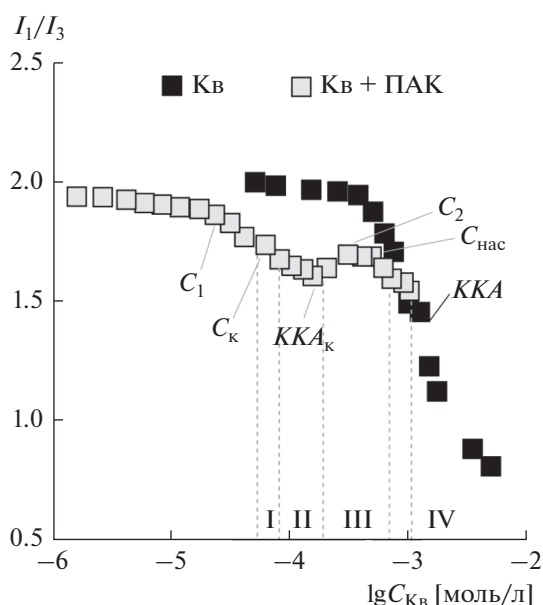


Рис. 3. Зависимость I_1/I_3 пирена от концентрации $Kв$ в отсутствие и присутствии ПАК (1×10^{-3} моль/л). Области I–IV соответствуют концентрационным областям, полученным методом кондуктометрии.

ния величины I_1/I_3 до 1.62 ($\lg C_{Kв} = -3.82$) наблюдается ее рост с выходом на небольшое плато ($I_1/I_3 = 1.70-1.71$) и вновь уменьшение, причем на этом отрезке значения I_1/I_3 близки к таковым для растворов кавитанда в отсутствие ПАК (рис. 3). Критические концентрации ассоциации, при которых наблюдается резкое изменение I_1/I_3 пирена, отмечены на рис. 3 и приведены в табл. 1. Перегиб в точке C_1 на кривой $I_1/I_3(\lg C_{Kв})$ может означать начало формирования общих гидрофобных зон при сорбции кавитанда на молекулы ПАК, которое заканчивается при концентрации, обозначенной как $KКА_k$ с минимумом I_1/I_3 , равным 1.62, и новым ростом гидрофильности микроокружения пирена до C_2 , где значения I_1/I_3 выходят на плато (1.70–1.71) вплоть до точки $C_{нас}$ – концентрации, при которой происходит насыщение полимера молекулами кавитанда. Такой вывод можно сделать из сравнения кривых $I_1/I_3(\lg C_{Kв})$

на рис. 3 для кавитанда в отсутствие и присутствии ПАК, где видно, что при концентрациях выше $C_{нас}$ изменение величин I_1/I_3 соответствует попаданию молекул пирена в “свободные” самоассоциаты кавитанда.

Концентрационные пределы (области I–IV), найденные методом кондуктометрии, отмечены на кривой $I_1/I_3(\lg C_{Kв})$ для системы кавитанд + ПАК. Можно видеть, что область I в обоих случаях можно интерпретировать как сорбцию молекул кавитанда на молекулы ПАК, область II, где возможно формирование самоассоциатов кавитандов, связанных с полимерной цепью, соответствует нижней части отрезка с резким падением величины I_1/I_3 пирена. Середина данного отрезка дает величину C_k – образования комплекса между мономерными молекулами кавитанда и ПАК, которая немного ниже значения C_k , полученного методом кондуктометрии (табл. 1). Область II включает точку $KКА_k$, а область III – соответствует участку между C_2 и $C_{нас}$, где значение I_1/I_3 пирена увеличивается и вновь уменьшается, вероятно, являясь средней величиной при распределении пирена в самоассоциатах кавитанда как связанных с ПАК, так и “свободных”. И область IV в обоих случаях соответствует формированию в растворе достаточного количества “свободных” самоассоциатов кавитанда, гидрофобность внутренней зоны которых более благоприятна для сольубилизации пирена, чем в ассоциатах кавитанд–ПАК. Величины критических концентраций ассоциации в системе $Kв$ –ПАК, полученные методом флуориметрии пирена, всегда ниже, чем полученные методом кондуктометрии, что, по-видимому, связано с усилением самоассоциации молекул кавитанда при сольубилизации гидрофобного пирена.

Были проанализированы данные по размеру и дзета-потенциалу коллоидных частиц в растворах каждой из областей I–IV (рис. 4). Следует отметить, что дзета-потенциал частиц кавитанда в растворе составляет $+18.3 \pm 0.1$ мВ ($C = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, pH 5.11), при этом отмечается высокая полидисперсность частиц в растворе (ПДИ 0.49 ± 0.05). Частицы ПАК (1×10^{-3} моль/л) имеют дзета-потенциал -29.90 ± 0.05 мВ и средний гидродинами-

Таблица 1. Величины критических концентраций ассоциации кавитанда $Kв$ и I/III пирена при этих концентрациях в среде ДМСО–вода (5 об. % ДМСО) в индивидуальном растворе и в присутствии ПАК (1×10^{-3} моль/л), полученные методом флуориметрии пирена

	C_1 , моль/л (I/III)	C_k , моль/л (I/III)	$KКА_k$, моль/л (I/III)	C_2 , моль/л (I/III)	$C_{нас}$, моль/л (I/III)	$KКА$, моль/л (I/III)
$Kв$	–	–	–	–	–	9.5×10^{-4} (1.44)*
$Kв + ПАК$	2.0×10^{-5} (1.89)	5.5×10^{-5} (1.75)	1.5×10^{-4} (1.62)	2.5×10^{-4} (1.71)	5.0×10^{-4} (1.70)	–

* Данные из [6].

Таблица 2. Средние гидродинамические диаметры частиц в растворах Кв + ПАК, усредненные по интенсивности, и значения ПДИ

	0 дней		через 1 неделю		через 3 недели	
	d_h , нм	ПДИ	d_h , нм	ПДИ	d_h , нм	ПДИ
I	190 ± 2	0.194 ± 0.030	190 ± 0.8	0.216 ± 0.004	Осадок	—
II	220 ± 1	0.242 ± 0.020	Осадок	—	—	—
III	122 ± 1.5	0.262 ± 0.006	122 ± 0.7	0.220 ± 0.003	141 ± 1.5	0.208 ± 0.009
IV	106 ± 1	0.275 ± 0.003	106 ± 0.5	0.290 ± 0.004	122 ± 0.5	0.275 ± 0.010

ческий диаметр (d_h) 342 ± 12 нм (ПДИ 0.366 ± 0.011). Раствор ПАК в ДМСО-Н₂O (5 об. % ДМСО) имеет спонтанный pH 4.52, то есть около 50% карбоксигрупп в молекулах ПАК депротонировано (в водном растворе *pKa* ПАК составляет 4.5 [16]). В этих условиях размеры частиц ПАК будут определяться как наличием внутри- и межмолекулярных водородных связей, так и отталкиванием одноименнозаряженных групп в молекулах. Добавление катионного кавитанда в раствор ПАК может приводить как к компенсации заряда анионных групп полимера, так и дополнительному депротонированию карбоксигрупп. По данным ДРС, депротонирование молекул ПАК (при добавлении NaOH, pH 11) приводит к уменьшению размеров частиц ПАК до 164 ± 20 нм (ПДИ 0.57 ± 0.105), будучи в нейтральной форме размеры частиц ПАК составляют 220 ± 20 и 18 ± 5 нм (ПДИ 0.719 ± 0.09) (в присутствии HCl, pH 2.4). Вероятно, в обоих случаях уменьшение размеров частиц полиэлектролита можно связать с уменьшением самоассоциации его молекул, вызванным в присутствии щелочи отталкиванием одноименнозаряженных групп, а в присутствии кислоты — уменьшением внутри- и межмолекулярных водородных связей. Величина pH растворов Кв + ПАК при добавлении кавитанда постепенно уменьшается до 3.49, что может быть вызвано избытком ионов гидроксония в растворе из-за присутствия кавитанда либо из-за депротонирования части карбоксильных групп ПАК. При малых концентрациях кавитанда (область I) d_h ПАК уменьшается до 190 ± 2 нм (ПДИ 0.194 ± 0.03), при этом ξ -потенциал составляет -21.6 ± 0.01 мВ (pH 4.1), что свидетельствует о частичной компенсации заряда ПАК; уменьшение размеров частиц можно связать с уменьшением самоассоциации молекул ПАК в результате уменьшения межмолекулярного водородного связывания при взаимодействии карбоксигрупп полимера с аммонийными группами кавитанда. В области II d_h немного растет (220 ± 1 нм, ПДИ 0.242 ± 0.020), что можно объяснить более сильной компенсацией заряда полимерных частиц: ξ -потенциал $+17.1 \pm 0.3$ мВ (pH 4.05), и в растворе через не-

сколько часов наблюдается выпадение осадка. Можно предположить, что в этом случае самоассоциаты кавитанда, адсорбируясь на поверхности ПАК, могут связывать различные участки как на одной, так и на разных молекулах ПАК. При этом общая гидрофобность системы увеличивается, и размеры частиц растут. Дальнейший рост концентрации кавитанда приводит к уменьшению размера частиц почти в два раза (область III — $d_h = 122 \pm 1.5$ нм, ПДИ 0.262 ± 0.006 , область IV — $d_h = 106 \pm 1$ нм, ПДИ 0.275 ± 0.003), при этом ξ -потенциал частиц $+29 \pm 0.1...+30 \pm 0.03$ мВ. Возможно, что в области III состав комплекса ПАК-кавитанд уже полностью сформировался и в растворе существует достаточное количество свободных молекул кавитанда, которые в области IV начинают образовывать самоассоциаты, электростатически связанные с полимерными частицами. Присутствие одноименнозаряженных частиц, как на поверхности полимерных молекул, так и в растворе приводит к уменьшению размеров частиц комплекса. Предположительная схема ассоциации кавитанда с ПАК при возрастающей концентрации кавитанда приведена на рис. 5.

В табл. 2 приведены размеры частиц в растворах Кв-ПАК, хранившихся в течение трех недель при комнатной температуре без перемешивания. Можно видеть, что частицы в растворах III и IV подвержены более медленному укрупнению, что связано с их более высокими значениями поверхностного потенциала частиц, и приводит к их относительно стабильности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами кондуктометрии, флуориметрии пирена, динамического рассеяния света, измерения электрокинетического потенциала проанализированы процессы ассоциации, идущие в коллоидном растворе ПАК при возрастающей концентрации катионного амфифильного кавитанда. Показано, что выбор концентрационных условий влияет на размер, заряд и гидрофильно-гидрофобный баланс в системе кавитанд-ПАК. С ро-

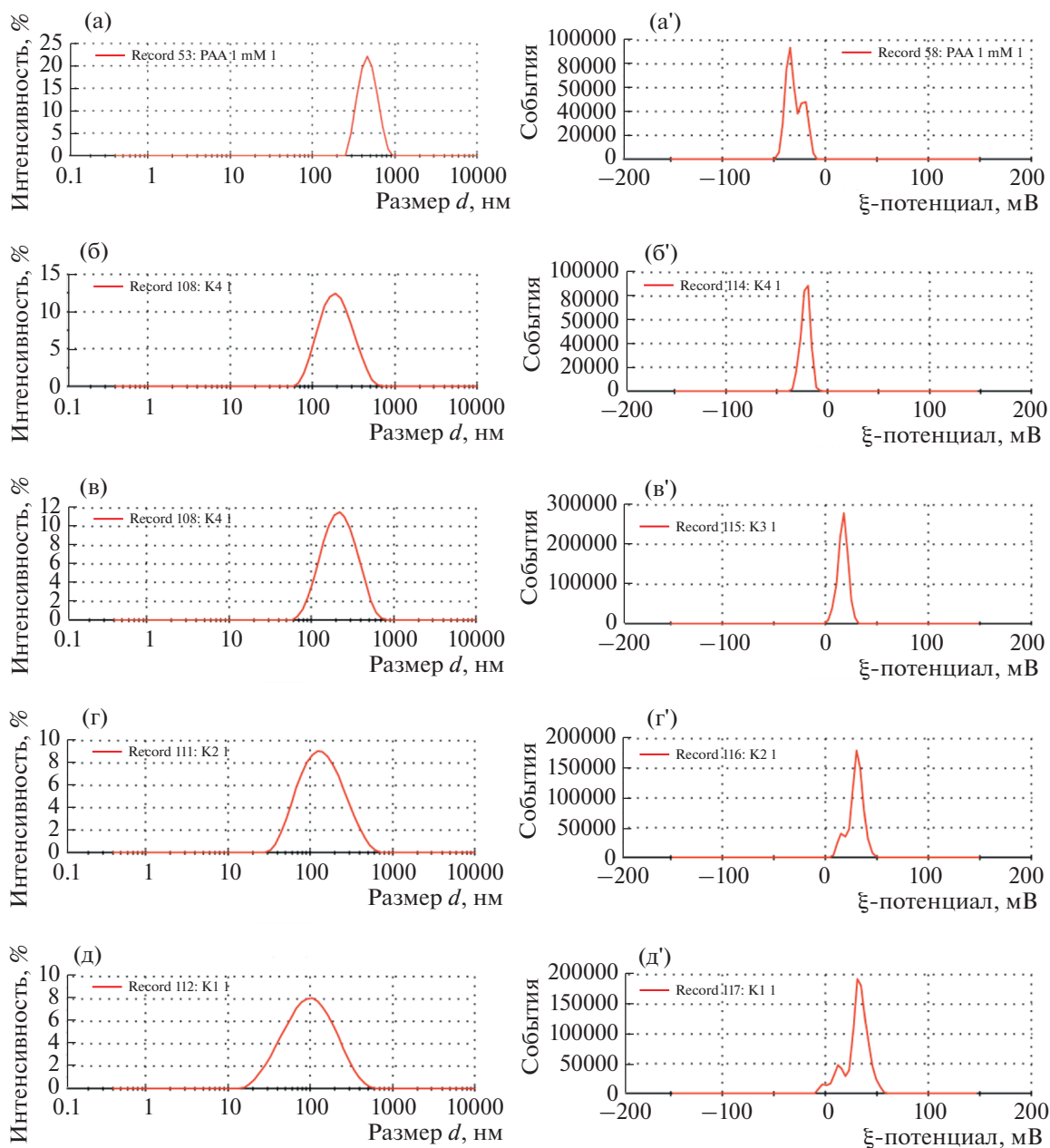


Рис. 4. Кривые распределения по размерам (а–д) и ξ -потенциалам (а'–д') частиц ПАК (а, а') и частиц комплексов КВ-ПАК (б–д, б'–д'): (б, б') $C_{\text{КВ}} = 5 \times 10^{-5}$ моль/л (область I), (в, в') $C_{\text{КВ}} = 1.5 \times 10^{-4}$ моль/л (область II), (г, г') $C_{\text{КВ}} = 5 \times 10^{-4}$ (область III), (д, д') $C_{\text{КВ}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л (область IV). Области I–IV соответствуют концентрационным областям, полученным методом кондуктометрии.

стом концентрации кавитанда в растворе система проходит стадии: 1) комплекса ПАК с мономерными молекулами кавитанда, 2) комплекса ПАК с самоассоциатами кавитанда, 3) область насыщения ПАК мономерными молекулами и самоассоциатами кавитанда, 4) область существования самоассоциатов кавитанда, связанных и не связанных с ПАК. Полученные данные могут быть использованы для интерпретации данных систем полиэлектролит – амфифильный макроцикл и

подбора супрамолекулярных систем с определенными характеристиками заряда и размера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Институту органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанского научного центра РАН, № 122011800132-5, и за счет средств субсидии, выделенной Казанскому фе-

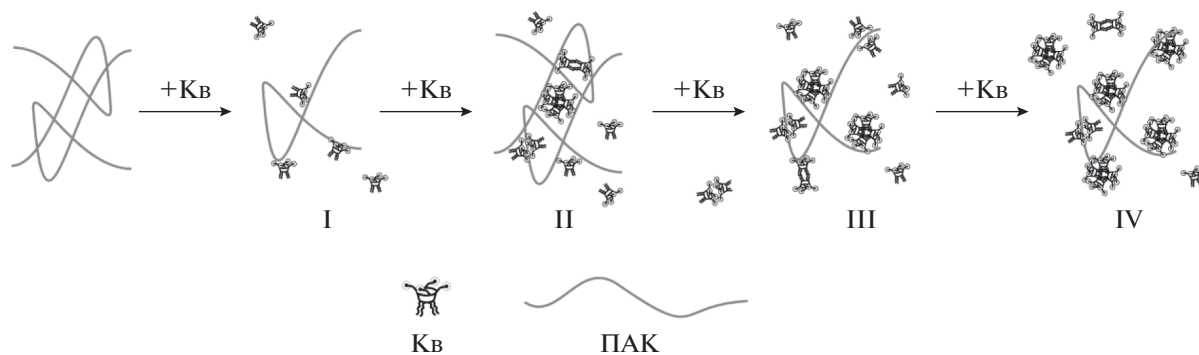


Рис. 5. Схема взаимодействия ПАК–Кв при росте концентрации кавитанда в растворе.

деральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, № 0671-2020-0063.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В. и др. Функциональные супрамолекулярные системы: дизайн и области применения // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 8. С. 895–1107.
2. Jie K., Zhou Y., Yao Y., Huang F. Macrocyclic amphiphiles // Chemical Society Reviews. 2015. V. 44. P. 3568–3587.
3. Shinkai S., Mori S., Koreishi H. et al. Hexasulfonated calix[6]arene derivatives: a new class of catalysts, surfactants, and host molecules // Journal of the American Chemical Society. 1986. V. 108. P. 2409–2416.
4. Zhu H., Shangguan L., Shi B. et al. Recent progress in macrocyclic amphiphiles and macrocyclic host-based supra-amphiphiles // Materials Chemistry Frontiers. 2018. V. 2. P. 2152–2174.
5. Zheng Z., Geng W.-Ch., Xu Z., Guo D.-S. Macrocyclic amphiphiles for drug delivery // Israel Journal of Chemistry. 2019. V. 59. P. 913–927.
6. Morozova Ju.E., Myaldzina C.R., Voloshina A.D. et al. Calixresorcine cavitands bearing lipophilic cationic fragments in the construction of mitochondrial-targeting supramolecular nanoparticles // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. V. 642. P. 128622.
7. Mohsenipour A.A., Pal R. A Review of polymer–surfactant interactions // Handbook of Surface and Colloid Chemistry Fourth Edition. / Ed. by Birdi K.S. CRC Press, 2015. P. 639.
8. Pal A., Maan R. Interactional behavior of surface active ionic liquid lauryl isoquinolinium bromide and anionic polyelectrolyte poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) sodium salt in aqueous solution // Colloid and Polymer Science. 2018. V. 296. P. 483–494.
9. Wang Y.-X., Guo D.-S., Duan Y.-C. et al. Amphiphilic *p*-sulfonatocalix[4]arene as “drug chaperone” for escorting anticancer drugs // Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 9019.
10. Wang K.-P., Chen Y., Liu Y. A Polycation-induced secondary assembly of amphiphilic calixarene and its multi-stimuli responsive gelation behavior // Chemical Communications. 2015. V. 51. № 9. P. 1647–1649.
11. Zakharova L.Ya., Syakaev V.V., Voronin M.A. et al. NMR and spectrophotometry study of the supramolecular catalytic system based on polyethyleneimine and amphiphilic sulfonatomethylated calix[4]resorcinarene // The Journal of Physical Chemistry C. 2009. V. 113. № 15. P. 6182–6190.
12. Kazakova E., Morozova Ju., Mironova D. et al. Influence of amidoammonium calix[4]resorcinarenes on methyl orange protolytic equilibrium: supramolecular indicator systems // Supramolecular Chemistry. 2013. V. 25. № 12. P. 831–841.
13. Гайнанова Г.А., Ваганова Г.И., Князева И.П. и др. Агрегация в бинарной системе на основе каликс[4]резорцина, функционализированного фосфониевыми группами, и гидрофильных полимеров // Макрогетероциклы. 2016. Т. 9. № 1. С. 23–28.
14. Shalaeva Ya.V., Morozova Ju.E., Syakaev V.V. et al. Supramolecular nanoscale systems based on amphiphilic tetramethylsulfonatocalix[4]resorcinarenes and cationic polyelectrolyte with controlled guest molecule binding // Supramolecular Chemistry. 2017. V. 29. № 4. P. 278–289.
15. Morozova Ju. E., Syakaev V.V., Shalaeva Ya.V. et al. The supramolecular polymer complexes with oppositely charged calixresorcinarene: hydrophobic domain formation and synergistic binding modes // Soft Matter. 2018. V. 14. № 10. P. 1799–1810.
16. Swift T., Swanson L., Geoghegan M., Rimmer S. The pH-responsive behaviour of poly(acrylic acid) in aqueous solution is dependent on molar mass // Soft Matter. 2016. V. 12. P. 2542–2549.