

УДК 543.42

## МЕХАНИЗМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КУКУРБИТУРИЛОВ СО СТИРИЛОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ НАТРИЯ

© 2020 г. И. В. Крюков<sup>а</sup>, А. Д. Свирида<sup>а</sup>, Ю. А. Шандаров<sup>а</sup>, Д. А. Иванов<sup>а, \*</sup>, В. Г. Авакян<sup>а</sup>,  
Н. Х. Петров<sup>а</sup>, Н. А. Александрова<sup>а</sup>, С. П. Громов<sup>а, б</sup>, Е. В. Стенина<sup>б</sup>, Л. Н. Свиридова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Центр фотохимии РАН Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН,  
ул. Новаторов, 7а, кор. 1, Москва, 119421 Россия

<sup>б</sup>Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: ivanovd@photonics.ru

Поступила в редакцию 27.05.2020 г.

После доработки 27.05.2020 г.

Принята к публикации 06.07.2020 г.

Методами стационарной и времязрешенной оптической спектроскопии, электрохимическими и квантово-химическими методами проведено исследование комплексообразования стироловых красителей 4-[(*E*)-2-(3,4-диметоксифенил)]-1-этилпиридиния перхлората и *транс*-4-[4-(диметиламино)стирил]-1-метилпиридиния иодида с кукурбит[*n*]урилами (СВ*n*) (*n* = 6, 7) в водных растворах в присутствии сульфата натрия с концентрацией от 0 до 1 М. Добавление в раствор электролита разрушает 1:1 комплексы включения с красителями ( $D^+ \cdot СВn$ ) за счет конкурентного образования комплексов кавитанда с катионами натрия –  $Na^+ \cdot СВn$  и  $Na^+ \cdot СВn \cdot Na^+$ ; определены их полные константы образования  $\beta = 2760 \text{ M}^{-2}$  для СВ7 и  $\beta = 168600 \text{ M}^{-2}$  для СВ6, что согласуется с результатами квантово-химических расчетов. При этом в растворах не обнаружены признаки существования комплексов типа  $Na^+ \cdot СВn \cdot D^+$ .

**Ключевые слова:** внешние комплексы, комплексы включения, кукурбитурилы, катионы металла, флуоресцентная спектроскопия, дифференциальная емкость электрода, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0023119320060108

Кукурбит[*n*]урилы (СВ*n*) являются полыми макроциклическими кавитандами, состоящими из *n* гликольурильных звеньев (*n* = 5–8, 10), связанных парами метиленовых групп [1]. Благодаря своей форме, тривиальное название эти молекулы получили от латинского слова “cucurbitus”, что в переводе означает “тыква”. Впервые кукурбитурилы были синтезированы в 1905 г. [2], однако их структура оставалась неизвестной вплоть до 1981 г. [3]. Тогда было установлено, что в торцах кавитандов кукурбитурильного ряда, обрамляя входы (порталы) в полость, находятся атомы кислорода карбонильных групп, несущие частичный отрицательный заряд. Это свойство способствует связыванию кукурбитурилов как с катионами металлов, так и с относительно небольшими органическими катионами с образованием комплексов типа гость–хозяин. Жесткая структура, а также возможность образования комплексов включения делает кукурбитурилы привлекательными соеди-

нениями для построения новых супрамолекулярных систем [1, 4].

Известно [5], что стироловый краситель, **1** (рис. 1), образует с СВ7 комплексы включения состава 1 : 1 с константой связывания  $K \approx 1.0 \times 10^6$  л/моль. При этом интенсивность флуоресценции комплексов возрастает примерно в 3 раза по сравнению с интенсивностью флуоресценции свободного красителя. Большая константа образования комплексов с СВ*n* типичное свойство стироловых красителей. Например, близкий аналог предыдущего, краситель **2** (см. рис. 1), образует с СВ6 комплексы включения с константой связывания  $\sim 10^6$  л/моль, при этом квантовый выход флуоресценции увеличивается на два порядка величины по сравнению со свободным красителем [6]. Такие фотофизические свойства комплексов стироловых красителей с кукурбит[*n*]урилами состава 1 : 1 удобно использовать для изучения комплексообразования нефлуоресцирующих веществ, например, катионов металла. В целом этот вопрос

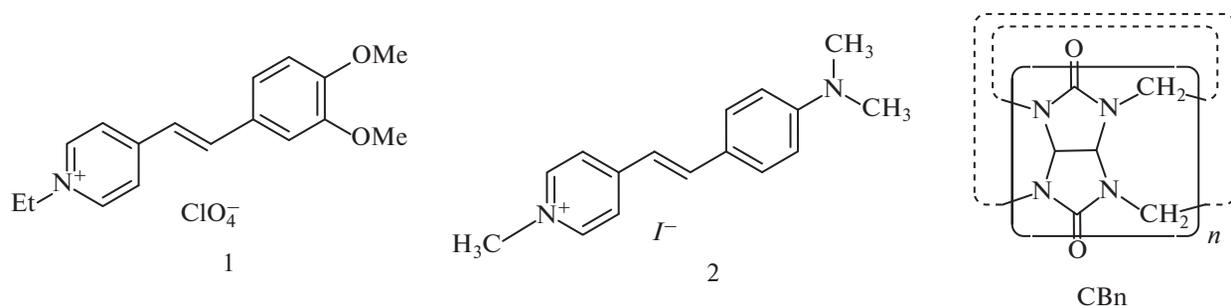


Рис. 1. Структурные формулы стириловых красителей и кукурбит[ $n$ ]урилов  $n = 6, 7$ .

изучен недостаточно хорошо и поэтому требует дальнейших исследований в силу важности этой области с фундаментальной и прикладной точек зрения.

Кроме того, в подавляющем большинстве работ по данной тематике для приготовления водных растворов комплексов включения с кукурбит[ $n$ ]урилами использовались дополнительные соединения, например, повышающие растворимость кавитанда или изменяющие pH раствора, что возможно является причиной довольно противоречивых, по крайней мере на первый взгляд, литературных данных по комплексообразованию кукурбитурилов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Так, Рехарский с соавторами [7] на основе результатов по изотермическому микрокалориметрическому титрованию водных растворов СВ6 пропиламмонием в присутствии 0.05 М хлористого натрия сделали заключение, что в этой системе кукурбитурил существует только в виде дикатионного комплекса  $\text{Na}^+ \cdot \text{CB6} \cdot \text{Na}^+$  даже в случае большого избытка кавитанда. Кроме того, дикатионный комплекс, взаимодействуя с катионом пропиламмония, теряет один катион натрия, место которого занимает катион пропиламмония. Вместе с тем Бушман с соавторами [8, 9] методом определения содержания общего углерода растворов исследовали комплексообразование кавитандов СВ $n$  ( $n = 5, 6$ ) с катионом аммония, а также с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. На основании полученных результатов они пришли к выводу, что в водном растворе СВ6 в присутствии хлористого натрия существует только в форме комплекса  $\text{Na}^+ \cdot \text{CB6}$  с константой связывания равной  $2818 \text{ M}^{-1}$ . В более ранней работе [10] Бушман с соавторами спектрофотометрическим методом исследовали образование комплексов СВ6 с катионом 4-метилфениламмония в 48 : 52 (по объему) смеси муравьиной кислоты и воды при добавлении катионов щелочных металлов и аммония. Были определены константы связывания комплексов СВ6 с катионами щелочных металлов и, в частности, в случае  $\text{Na}^+$  для 1 : 1 комплексов  $K_1 = 1450 \text{ M}^{-1}$  и

для 2 : 1 комплексов  $K_2 = 60 \text{ M}^{-1}$ . При этом отмечалось, что образование 1 : 1 комплексов наиболее вероятно и 2 : 1 комплексы образуются только при больших концентрациях электролита в растворе.

Нау с сотрудниками [11] изучали образование комплексов состава 1 : 1 между СВ6 и катионом циклогексилметиламмония в 50% растворе муравьиной кислоты в тяжелой воде в присутствии катионов металла. Для объяснения полученных результатов они допустили возможность образования тройных комплексов, в которых катион металла и аммонийная группа органического катиона одновременно связываются с двумя противоположными портами кукурбитурила.

Хонда с соавторами [12] методами ЯМР и спектрофотометрии изучали образование комплексов между СВ6 и рядом ароматических аминов в том числе с дихлоридом бензилвиологена в присутствии 0.05 М солей щелочных металлов. На основании полученных результатов авторы сделали вывод, что происходит одновременное связывание СВ6 с катионом металла и ароматическими аминами; в частности, была определена ступенчатая константа связывания комплексов  $\text{CB6} \cdot \text{Na}^+$  и дикатиона бензилвиологена равная  $2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ .

Лью и др. [13] методами молекулярной динамики исследовали механизм образования комплексов между СВ6 и катионом гексаметилендиаммония в присутствии катионов натрия. Они показали, что комплекс  $\text{CB6} \cdot \text{Na}^+$  — наиболее вероятное состояние в растворе. При связывании  $\text{CB6} \cdot \text{Na}^+$  с дикатионом сначала происходит отщепление катиона натрия, а затем на 2-й стадии — инкапсулирование катиона гексаметилендиаммония в полость кавитанда. Следует отметить, что результаты этого расчета вполне согласуются с экспериментальными результатами Онга и Кайфера [14], которые спектрофотометрическим методом изучали влияние катионов натрия и кальция на стабильность 1 : 1 комплексов включения метилвиологена и СВ7 (константа связывания  $\approx 2 \times 10^5 \text{ л/моль}$ ). Они показали, что при-

сутствие электролита в растворе не изменяет стехиометрию комплексов включения, но существенно снижает их равновесную концентрацию уже при умеренных концентрациях катионов натрия ( $\leq 0.2$  М).

Боне с соавторами [15] (см. также обзор [16]) методом флуоресцентного стоп-флоу изучали кинетику связывания катиона 2-нафтил-1-этиламина с СВ7 в присутствии  $\text{Na}^+$ . Они пришли к выводу, что два катиона натрия и СВ7 образуют комплекс с суммарной константой приблизительно  $2730 \text{ M}^{-2}$  (ступенчатая константа образования 1 : 1 комплексов СВ7 и  $\text{Na}^+$  равна  $130 \text{ M}^{-1}$ ). При этом молекулярный катион образует комплекс только со свободным кавитандом с константой связывания  $\sim 10^7 \text{ M}^{-1}$ . Столь большая константа равновесия приписывается весьма малой величине константы скорости диссоциации комплексов. Константа образования для комплексов с  $\text{Na}^+$ , величина которой намного меньше, чем в случае комплексов с органическими катионами, определяется высокой константой скорости диссоциации; константы скорости ассоциации приблизительно равны в обоих случаях.

В данной работе методами стационарной и времязрешенной оптической спектроскопии, электрохимическими методами и методом квантово-химических расчетов было исследовано комплексообразование стироловых красителей с кукурбитурилами СВ6 и СВ7 в водных растворах в присутствии сульфата натрия, концентрация которого изменялась в диапазоне от 0 до 1 М.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления растворов использовалась вода MilliporSimplicity. Кукурбитурилы, СВ6 и СВ7, (Sigma-Aldrich) использовались без дальнейшей очистки. Стироловый краситель 4-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)]-1-этилпиридиния перхлорат (**1**) был синтезирован по методике, описанной ранее [17]; *транс*-4-[4-(диметиламино)стирил]-1-метилпиридиния иодид (**2**) (Aldrich) использовался без дополнительной очистки. Структурные формулы используемых в работе веществ показаны на рис. 1. Сульфат натрия перед использованием дважды перекристаллизовывался и прокаливался при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 48 ч.

Спектрометрическое и флуоресцентное титрование сульфатом натрия водного раствора комплексов стироловых красителей с соответствующими кукурбитурилами проводилось при постоянных концентрациях красителя и кукурбитурила равных  $10^{-5}$  М и  $10^{-4}$  М соответственно.

Концентрация сульфата натрия в образце варьировалась в диапазоне от 0 до 1 М. Взаимные концентрации красителей и кавитандов были подобраны таким образом, чтобы в отсутствие суль-

фата натрия в растворе практически все молекулы красителя образовывали комплексы включения. Чтобы избежать спонтанного протекания фотохимических реакций образцы готовили и все измерения проводили в затемненном помещении. Измерения проводили при комнатной температуре.

Спектры поглощения образцов измеряли в стандартных 1 см кварцевых кюветах на спектрофотометре "ShimadzuUVmini1240". Спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре "Fluorolog 3 Tau". Измерения спектров флуоресценции проводили при возбуждении светом на длине волны 400 нм, т.к. на данной длине волны находится изобестическая точка в спектрах поглощения образцов.

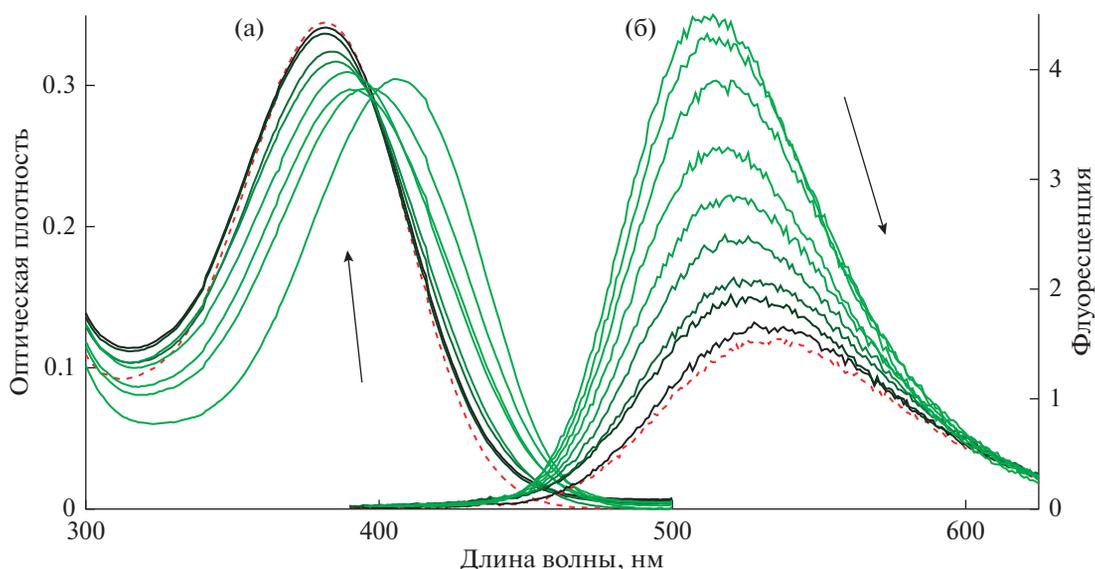
Для исследования сверхбыстрой кинетики флуоресценции использовался метод апконверсии на основе фемтосекундного лазера на кристалле хром-форстерита (длительность импульса – 90 фс, частота следования импульсов – 95 МГц, энергия в импульсе  $\sim 7.4$  нДж, центральная длина волны 1250 нм) [18, 19]. Возбуждение флуоресценции образца, помещенного в двухмиллиметровую проточную кювету, проводилось на длине волны третьей гармоники – 417 нм. Экспериментальные данные описывались набором экспоненциальных функций, для получения количественных характеристик которых использовали программное обеспечение FluoFit (Picoquant) или Origin.

Исследования адсорбционного поведения проведены на электроде в виде стационарной Hg-капли путем измерения дифференциальной емкости электрода  $C$  в зависимости от потенциала  $E$  с использованием потенциостата-гальваностата Autolab с FRA-модулем (Eco Chemie Netherlands) при частоте  $f = 370$  Гц и амплитуде переменного напряжения 1 мВ. Потенциал электрода изменялся с шагом 20 мВ. Ртутная капля с площадью поверхности  $0.016 \text{ cm}^2$  (определенной по весу нескольких капель) формировалась на конце конусовидного капилляра с внутренним диаметром 80 мкм с использованием специальной установки, входящей в полярографический анализатор PA-3 (Czechoslovakia). Потенциалы рабочего электрода измерялись относительно насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.). Величины емкости регистрировались при выдержке рабочего электрода в течение  $t = 0-30$  с при каждом значении  $E$  после его установления. Растворы деаэрировали аргоном высокой чистоты.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Стационарные спектрофотометрические и флуоресцентные измерения*

На рис. 2 представлены типичные для стироловых красителей спектры поглощения водного



**Рис. 2.** Спектры поглощения (а) и стационарные спектры флуоресценции (б) водного раствора комплексов стирилового красителя **1** ( $10^{-5}$  М) с кукурбит [7]урилом ( $10^{-4}$  М) при добавлении сульфата натрия в диапазоне от 0 до 1 моль/л. Стрелки указывают увеличение концентрации электролита. Пунктиром показаны спектральные кривые свободного красителя **1**.

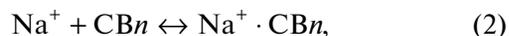
раствора комплексов красителя **1** с кукурбит [7]урилом при различных концентрациях сульфата натрия в образце. Пик поглощения комплексов **1** · СВ7 находится на 407 нм, а при добавлении сульфата натрия незначительно смещается в коротковолновую область спектра, достигая 382 нм при максимальной концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в образце. Максимум поглощения свободного красителя также находится на длине волны 382 нм. Более того, для растворов **1** с кукурбитурилом СВ7 в присутствии максимальной концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  интенсивность и форма спектра поглощения практически совпадают с наблюдаемыми в растворах без добавления электролита. Это дает основание предположить, что ионы  $\text{Na}^+$  в образце разрушают комплексы **1** · СВ7. Изменение устойчивости **1** · СВ7 при наличии катионов натрия может быть связано с конкурентным комплексообразованием  $\text{Na}^+$  с молекулой кукурбит [7]урила.

Результаты измерения стационарных спектров флуоресценции, показанные на рис. 2, не противоречат сделанному выше предположению. При добавлении сульфата натрия в интервале от 0 до 1 М к раствору комплексов красителя с кукурбитурилом, наряду с незначительным батохромным сдвигом наблюдается резкое падение интенсивности флуоресценции в интервале от 0 до 0.3 М; последующее добавление сульфата натрия вплоть до 1 М практически не изменяет интенсивность флуоресценции. Наблюдаемый эффект свидетельствует об уменьшении концентрации комплекса включения стирилового красителя и СВ7. Это может быть вызвано тем, что при появлении в

системе катиона  $\text{Na}^+$ , который также способен формировать комплекс с СВ7, уменьшается вероятность образования комплексов включения с красителем. Следует отметить, что добавление сульфата натрия в интервале концентраций до 1 М никак не влияет на спектры поглощения и флуоресценции  $10^{-5}$  М водного раствора свободного **1**. Водные растворы комплексов **2** · СВ6 при добавлении сульфата натрия ведут себя аналогичным образом (не показано на рисунке).

#### Механизм комплексообразования

Тушение флуоресценции комплексов включения стироловых красителей и кукурбитурилов катионами натрия может быть описано следующими процессами:



Здесь  $\text{D}^+$  обозначает катион стирилового красителя,  $\text{CB}n$  — кукурбит[ $n$ ]урил ( $n = 6, 7$ );  $\text{D}^+ \cdot \text{CB}n$ ,  $\text{Na}^+ \cdot \text{CB}n$  и  $\text{Na}^+ \cdot \text{CB}n \cdot \text{Na}^+$  — комплексы кукурбитурила с красителем, и катионами металла. Этот механизм вполне аналогичен предложенному в [16] и не включает равновесия с участием тройных комплексов между кавитандом, красителем и катионами натрия.

Соответствующие константы образования комплексов:

$$K_1 = \frac{x}{(d-x)[CBn]} \times \Gamma_1, \quad (4)$$

$$\beta = \frac{y}{(n-y)^2 CBn} \times \Gamma_2, \quad (5)$$

где  $x$  – текущая концентрация комплексов красителя с кукурбитурилом,  $y$  – текущая концентрация 1 : 1 комплексов катионов натрия с кукурбитурилом, а  $[CBn]$  – его текущая концентрация,  $n$  и  $d$  – это начальные концентрации ионов натрия и красителя соответственно. Полная константа образования комплексов натрия и кукурбитурила определяется соответствующими ступенчатыми константами  $\beta = K_2 K_3$ .

Сомножители  $\Gamma_1 = \frac{\gamma_y}{\gamma_D \gamma_{CB}}$  и  $\Gamma_2 = \frac{\gamma_y}{\gamma_{Na}^2 \gamma_{CB}}$  определяются коэффициентами активности соответствующих компонентов раствора и позволяют учесть влияние ионной силы раствора. Согласно Гуггенгейму [20, 21] коэффициенты активности обычных сильных неорганических электролитов в воде хорошо описываются соотношением

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 J^{1/2}}{1 + J^{1/2}} + B J. \quad (6)$$

Здесь ионная сила раствора  $J = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ , где суммирование проводится по всем ионам, присутствующим в растворе, включая  $i$ ;  $c_i$  – концентрация, а  $z_i$  – заряд иона  $i$ , где коэффициент  $A = 0.512$  для воды при 25°C, а  $B$  – так называемый коэффициент взаимодействия подбирается эмпирически. В водном растворе влияние электролита на коэффициент активности неэлектролита (в нашем случае кукурбитурила) выражается следующей формулой [20]

$$\lg \gamma_{CB} \propto n, \quad (7)$$

где  $\gamma_{CB}$  – коэффициент активности неэлектролита.

Используя формулы (6) и (7), можно получить зависимость  $\lg \Gamma_i$  ( $i = 1, 2$ ) от ионной силы раствора, которая фактически определяется концентрацией сульфата натрия.

В предположении, что текущая концентрация 2 : 1 комплексов катионов натрия с кукурбитурилом пренебрежимо мала, закон сохранения веществ можно записать следующим образом:

$$a \approx [CBn] + x + y, \quad (8)$$

где  $a$  – начальная концентрация кукурбитурила. Уравнение (8) позволяет исключить текущую концентрацию кукурбитурила из уравнений (4), (5), что сводит задачу к системе конечных уравнений общего вида

$$f(x, y; n) = 0; \quad g(x, y; n) = 0, \quad (9)$$

где  $n$ , начальная концентрация катионов натрия, играет роль параметра, при этом при  $n = 0$  решение системы (9) известно  $y = 0$  и  $x = x_0$ .

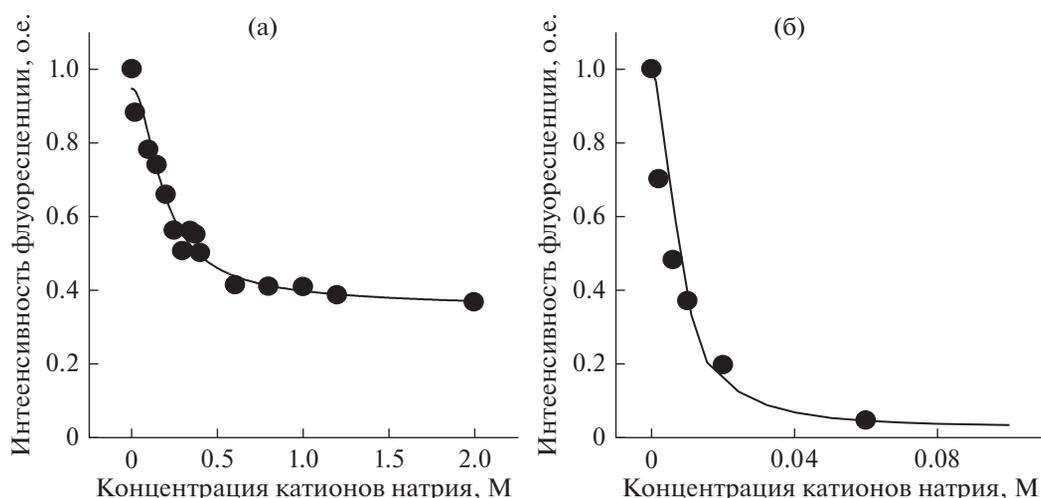
Величина  $x_0$  определяется из уравнения (4), которое принимает вид  $(a - x_0)(d - x_0) - \frac{x_0}{K_1} = 0$  и легко решается (здесь учтено, что при  $n = 0$  величина  $\Gamma_1 \approx 1$ ). Если для системы конечных уравнений, включающей параметр, известно ее решение при некотором значении параметра, то для получения решения при его других значениях удобно применить метод продолжения решения по параметру [22].

Решая систему нелинейных уравнений (9), можно получить величину  $x$  как функцию  $n$ , что позволяет описать результаты тушения флуоресценции катионами натрия. Действительно, в общем случае интенсивность наблюдаемой флуоресценции равна

$$F = I_0 \varepsilon l [\phi_1 (d - x) + \phi_2 x] = \kappa \left[ \frac{\phi_1}{\phi_2} (d - x) + x \right], \quad (10)$$

где  $I_0$  – интенсивность возбуждающего света,  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции красителя,  $l$  – длина оптического пути, а  $\phi_1$  и  $\phi_2$  – квантовые выходы флуоресценции свободного красителя и его комплекса включения с кукурбитурилом соответственно (отношение  $\frac{\phi_1}{\phi_2} < 1$  может быть определено на основе экспериментальных данных);  $\kappa \equiv I_0 \varepsilon l \phi_2$ .

В рамках этого подхода численное решение осуществлялось в программной среде MATLAB. На рис. 3а показаны результаты подгонки решения к экспериментальным данным для  $10^{-5}$  М растворов **1** в присутствии  $10^{-4}$  М СВ7 в предположении, что  $K_1 = 1 \times 10^6$  М $^{-1}$ . При этом  $\beta = 2760$  М $^{-2}$ , что хорошо согласуется, с величиной константы связывания между СВ7 и двумя катионами натрия  $2730$  М $^{-2}$ , полученной в работе [15]. Аналогичная подгонка была сделана по результатам флуоресцентного титрования сульфатом натрия  $10^{-5}$  М водных растворов красителя **2** в присутствии  $10^{-5}$  М СВ6 (рис. 3б). В предположении, что  $K_1 = 1 \times 10^6$  М $^{-1}$  [6] для константы связывания СВ6 и двух катионов натрия мы получили  $\beta = 168600$  М $^{-2}$ . Бушман и др. [8] определили константу связывания  $K_2 \approx 2820$  М $^{-1}$  для комплексов  $Na^+ \cdot СВ6$ . Так как  $\beta = K_2 K_3$ , где  $K_3$  – константа связывания иона натрия с комплексом  $Na^{++} \cdot СВ6$ , то  $K_3 = \frac{\beta}{K_2} \approx 60$  М $^{-1}$ , что совпадает со значением, приведенном в [10], и в разы больше соответствующей константы связывания в случае СВ7 ( $K_3 = 21$  М $^{-1}$  [15]). Таким образом, уравнения (1)–(3) правильно описывают процесс комплексобразования в водных рас-



**Рис. 3.** Зависимости максимума интенсивности в спектрах флуоресценции  $10^{-5}$  М водных растворов красителя **1** в присутствии  $10^{-4}$  М кукурбит [7]урилы (а) и  $10^{-5}$  М водных растворов красителя **2** в присутствии  $10^{-5}$  М кукурбит [6]урилы (б) от концентрации добавляемых в раствор катионов натрия. Точки – экспериментальные данные, линии – расчетные кривые.

творях стироловых красителей и кукурбитурилов в присутствии катионов натрия и, в принципе, выбранный механизм может быть использован для определения констант связывания катионов других металлов. При этом предполагается, что добавление в раствор сульфата натрия уменьшает концентрацию комплексов  $D^+ \cdot СВn$  за счет конкурентного образования комплексов кукурбитурилы и катионов натрия.

#### Квантово-химические расчеты

При том, что геометрические различия между СВ6 и СВ7, казалось бы, не такие существенные, константы связывания для катионов натрия в случае СВ6 почти на порядок больше, чем для СВ7. Для того, чтобы пролить свет на этот вопрос было проведено теоретическое исследование 1 : 1 комплексов катионов натрия и кукурбитурилов.

Расчет структуры и относительной энергии комплексов проводился квантово-химическим методом DFT с функционалом PBE [23] по программе PRIRODA [24] в базисе 3 $\zeta$  гауссова типа [25]. В настоящей работе расчеты всех структур, проведенные с полной оптимизацией геометрии без ограничений по симметрии, завершались вычислением Гессiana, частот нормальных колебаний и ZPE (энергии колебаний при 0 К). Отсутствие мнимых частот колебаний доказывало принадлежность рассчитанных структур к локальным минимумам потенциальной энергии. В качестве отправной точки был проведен расчет комплексов  $Na^+ \cdot СВ6$  и  $Na^+ \cdot СВ7$  в вакууме (без учета растворителя); их структуры показаны на рис. 4. Важно отметить, что в стартовых структурах обоих комплексов ионы  $Na^+$  были помещены внутрь полостей в

центре кавитандов, однако после оптимизации они оказались связанными с O-атомами порталов. Ионы  $Na^+$  в обоих комплексах находятся в трехкоординационном окружении снаружи на расстоянии 0.66 и 0.64 Å над плоскостью порталов СВ6 и СВ7 соответственно. Радиус  $Na^+$  равен 1.09 Å [26] и, таким образом, в комплексе  $Na^+ \cdot СВ7$  он погружен в полость сильнее по сравнению с  $Na^+ \cdot СВ6$ . Длины коротких координационных связей катиона натрия с O-атомами,  $L_{Na^+-O}$ , близки, среднее значение  $L_{Na^+-O}$  составляет 2.36 Å, что несколько короче, чем длина координационной связи в гидратах ( $L_{Na^+-O} = 2.43$  Å [26]). Связь  $Na^+-O$  в комплексах с СВ6 и СВ7 образуется за счет ион-дипольного взаимодействия и имеет таким образом электростатическую природу. Из рис. 4. видно, что кроме практически одинаковых коротких координационных связей  $Na^+-O$  в обоих комплексах, остальные длины связей в СВ7 больше, чем в СВ6. Это объясняет меньшую энергию комплексообразования  $Na^+ \cdot СВ7$  по сравнению с  $Na^+ \cdot СВ6$  (–75.8 и –86.5 ккал/моль соответственно). При этом структура СВ7 оказывается менее жесткой, чем СВ6, о чем свидетельствует большая эллиптичность портала кавитанда в  $Na^+ \cdot СВ7$  по сравнению с  $Na^+ \cdot СВ6$ . Так, отношение большей оси эллипса к меньшей оси у первого комплекса составляет 1.53, тогда как у второго – 1.42.

Структура гидратов  $Na^+ \cdot (H_2O)_m$  изучалась неоднократно экспериментальными и теоретическими методами [26–28]. Считается установленным, что координационное число  $m$  катиона  $Na^+$  варьируется между пятью и шестью. Учитывая возможность замещения O-атома молекул воды в

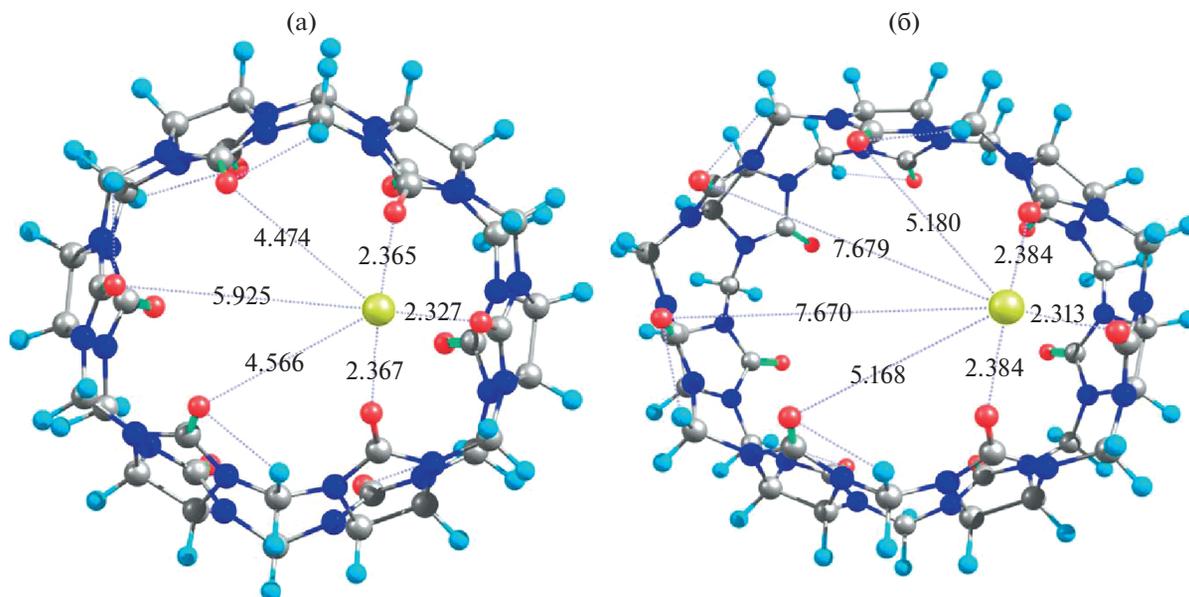


Рис. 4. Структуры комплексов  $\text{Na}^+ \cdot \text{CB6}$  (а) и  $\text{Na}^+ \cdot \text{CB7}$  (б), оптимизированные методом DFT/PDB. Показаны длины координационных связей между  $\text{Na}^+$  и атомами кислорода портала, вблизи которого находится ион  $\text{Na}^+$ . Желтый цвет соответствует натрию, красный – кислороду, синий – азоту, серый – углероду, голубой – водороду.

гидратной оболочке катиона натрия О-атомами порталов кукурбитурила [13], мы рассмотрели два случая с большим координационным окружением  $\text{Na}^+$  в комплексах с СВ6 и СВ7. Квантово-химический расчет показал, что в обоих случаях катионы  $\text{Na}^+$  локализируются снаружи кукурбитурила на расстоянии 0.92 и 1.715 Å от плоскости порталов соответственно. При этом в гидратной оболочке катиона в  $\text{Na}^+ \cdot \text{CB6}$  две координационные связи образуют О-атомы портала и три – молекулы воды. В случае  $\text{Na}^+ \cdot \text{CB7}$  все шесть координационных связей катиона натрия образованы О-атомами воды. Причем в обоих комплексах по одной из молекул воды в гидратной оболочке локализованы внутри полости кавитандов.

Этот результат также можно трактовать как склонность водного окружения катиона  $\text{Na}^+$  “вытягивать” его из полости кавитанда. При этом образование комплекса  $\text{Na}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CB6}$  термодинамически выгоднее по сравнению с  $\text{Na}^+ \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CB7}$  на 1.8 ккал/моль. Эту величину можно сравнить с экспериментальным значением  $\delta(\Delta G^0) = (\Delta G_{\text{CB6}}^0 - \Delta G_{\text{CB7}}^0)$ :

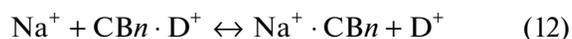
$$\delta(\Delta G^0) = -kT \ln \frac{K_2^{\text{CB6}}}{K_2^{\text{CB7}}}, \quad (11)$$

где  $K_2^{\text{CB6}}$  и  $K_2^{\text{CB7}}$  – 1 : 1 константы связывания катиона натрия с СВ6 и СВ7 соответственно,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Для экспериментальных значений кон-

стант ( $K_2^{\text{CB6}} = 2820 \text{ M}^{-1}$  и  $K_2^{\text{CB7}} = 130 \text{ M}^{-1}$ ) при комнатной температуре из формулы (11) легко получить, что  $\delta(\Delta G^0) = 1.77$  ккал/моль в очень хорошем согласии с расчетом.

#### Электрохимические измерения адсорбции комплексов $\text{Na}^+ \cdot \text{CBn}$ на электроде

Однако остается недостаточно ясным вопрос о роли тройных комплексов кукурбитурилов с катионами металла и стирилового красителя. Из уравнений (1) и (2) следует равновесие:



с константой  $K = (K_2/K_1) \sim 10^{-3}$ . Это означает, что равновесие (12) очень сильно смещено влево, другими словами, взаимодействие катиона натрия с комплексами кукурбитурила и катиона красителя с термодинамической точки зрения невыгодно.

Некоторые выводы о составе присутствующих в объеме раствора частиц можно сделать на основе электрохимических измерений, поскольку свойства катионных комплексов СВn в значительной степени определяются их зарядом, и их поведение на межфазной границе электрод/раствор будет зависеть от создающихся на этой границе электрических полей. Измерение дифференциальной емкости электрода  $C$  при изменении потенциала  $E$  и, соответственно, заряда электрода позволяет следить за формированием адсорбционных слоев, делать выводы об участии находящихся в растворе частиц в их формировании и выявлять эффекты

влияния изменения величины и знака заряда электрода на адсорбционные явления. Очевидно, что наиболее сильно упомянутые эффекты должны проявляться при адсорбции заряженных частиц. Изучение адсорбционных явлений в системах, содержащих комплексы СВ $n$  с неорганическими катионами, СВ $n$  · Me<sup>+</sup> (Me<sup>+</sup> – Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) проводилось ранее в 0.1 М растворах неорганических солей, причем наиболее подробное исследование было выполнено для комплексов катионов Na<sup>+</sup> с СВ $n$  ( $n = 5-8$ ) [29]. Установлено, что эти супрамолекулярные катионные комплексы представляют собой новую группу чрезвычайно поверхностно-активных соединений, о чем свидетельствует формирование ими предельного заполнения поверхности электрода при предельно низких концентрациях их в растворе ( $10^{-6}-10^{-7}$  М). Следует отметить также необычно широкую область потенциалов адсорбции этих соединений ( $\sim 2$  В), что примерно в два раза превышает характерную для обычных органических соединений величину. Эта область потенциалов отвечает как отрицательным, так и существенным положительным зарядам поверхности электрода. Экспериментально наблюдаемая для этих супрамолекулярных катионных систем адсорбция при значительных положительных зарядах поверхности электрода может быть объяснена лишь существенными изменениями в составе адсорбционного слоя под влиянием потенциала электрода. Действительно, установлено, что область потенциалов адсорбции в этих системах во всех случаях состоит из двух участков положительнее и отрицательнее потенциала нулевого электрода ( $-0.44$  В относительно насыщенного каломельного электрода), которые отвечают противоположным зарядам поверхности электрода и на которых формируются различные по свойствам слои адсорбата. Было установлено, что при отрицательных зарядах поверхности электрода происходит формирование слоя адсорбата из катионных комплексов СВ7 · Me<sup>+</sup>. При положительных зарядах поверхности образование слоя адсорбата происходит значительно медленнее и зависит от направления развертки потенциала, времени выдержки электрода при данном потенциале и прочности комплекса. В этой области формируется адсорбционный слой, состоящий из катионных комплексов и свободных молекул кавитанда, адсорбции последних благоприятствуют электростатические силы взаимодействия карбоновых групп порталов с положительным зарядом поверхности электрода. Существенную роль в образовании смешанного адсорбционного слоя при положительных зарядах поверхности играет концентрация свободного кавитанда, которая должна снижаться с ростом концентрации образующего с ним комплекс неорганического катиона. Таким образом, изменение концентрации соли комплексобразующего неорганического катиона

будет приводить к изменению условий формирования смешанного адсорбционного слоя. Для проверки этого предположения в данной работе были исследованы адсорбционные явления в водных растворах СВ7 в присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в интервале концентраций  $10^{-2}-1$  М.

Как следует из приведенных на рис. 5 данных, рост концентрации Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от  $10^{-2}$  М до 1 М приводит к сужению области адсорбции примерно на 400 мВ. При этом очевидно, что форма *C, E*-зависимостей для высоких концентраций Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> принципиально иная, чем для более низких. Если для концентраций Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 и 1 М наблюдается резкое скачкообразное изменение *C* при положительных потенциалах десорбции, отвечающих  $\sim -0.2$  В, то для более низких концентраций Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при этих потенциалах не происходит полного удаления слоя адсорбата с поверхности электрода, происходит лишь постепенное повышение значений емкости, что свидетельствует о растянутом процессе десорбции, который завершается лишь при потенциалах  $\sim 0.2$  В.

Таким образом, полученные результаты по адсорбции на поверхности электрода в системе СВ7/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в широком интервале концентраций Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показывают, что нейтральные молекулы кавитанда участвуют в формировании смешанного адсорбционного слоя при положительных зарядах поверхности электрода. Условия для протекания этого процесса и, соответственно, для расширения области потенциалов адсорбции в сторону положительных потенциалов создаются при относительно низких концентрациях Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $< 0.5$  М), когда в растворе присутствует достаточное количество свободных молекул СВ7. В концентрированных растворах формирование смешанного адсорбционного слоя становится практически невозможным вследствие предельно низкой концентрации молекул кавитанда (как показывает расчет, она не превышает  $7 \times 10^{-7}$  М при концентрациях Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> больше, чем 0.1 М). В этих условиях при отрицательных зарядах поверхности электрода слой адсорбата, состоящий из катионных комплексов СВ7 · Na<sup>+</sup>, скачкообразно десорбируется при смещении потенциала в область, отвечающую положительным зарядам поверхности электрода, что и определяет сужение области потенциалов адсорбции.

Как следует из вышеизложенного, формирование адсорбционных слоев в изученной системе в области положительных зарядов поверхности определяется соотношением концентраций катионного комплекса и свободного лиганда. Влияние этого параметра проявляется в смещении потенциала, отвечающего одному и тому же значению *C*, и в изменении значения *C* при одном и том же потенциале. Так, для области потенциалов

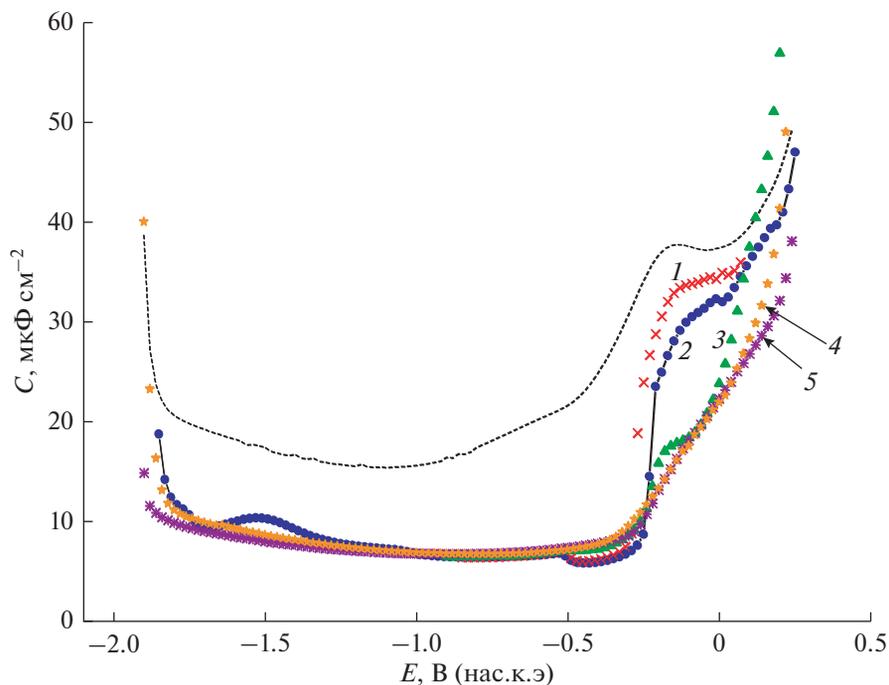


Рис. 5.  $C, E$ -зависимости в  $10^{-4}$  М растворе СВ7 в присутствии 1 М (1), 0.5 М (2), 0.3 М (3), 0.1 М (4) и 0.01 М (5)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Пунктиром показана  $C, E$ -зависимость в 0.1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

положительнее потенциала нулевого заряда электрода уменьшение концентрации неорганической соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , катион которой образует комплекс с СВ7, вследствие создания все более благоприятных условий для формирования смешанных адсорбционных слоёв приводит к смещению потенциала, отвечающего условию  $C = \text{const}$ , в сторону положительных потенциалов. При этом для  $E = \text{const}$  наблюдается уменьшение значений  $C$  (см. рис. 5).

Описанные выше закономерности относятся к системе, содержащей свободные молекулы кавитанда СВ7, катионы натрия и комплексы  $\text{CV7} \cdot \text{Na}^+$ . Добавление к этой системе (при концентрациях  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10^{-2} - 0.1$  М) красителя **1** в концентрации  $10^{-5}$  М не оказало существенного влияния на форму и положение  $C, E$ -зависимостей. Установлено, что присутствие красителя вызывает лишь небольшое смещение этих зависимостей в сторону отрицательных потенциалов, что может быть объяснено уменьшением концентрации свободного кавитанда в результате образования комплекса  $\text{CV7} \cdot \mathbf{1}$  и, соответственно, ухудшением условий формирования смешанного адсорбционного слоя из этих молекул и однозарядных катионных комплексов. Аналогичные измерения, проведенные с использованием комплексов СВ7 с двухзарядными катионами металлов ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) в 0.1 М растворах соответствующих солей, свидетельствуют об очень сильном смещении

(~400 мВ) положительной границы области адсорбции в сторону отрицательных потенциалов относительно границы, отвечающей адсорбции однозарядного комплекса  $\text{CV7} \cdot \text{Na}$ . Это приводит к отсутствию описанного выше участка, отвечающего формированию смешанного адсорбционного слоя. Именно такой эффект должен был бы наблюдаться и для изученных систем при относительно небольших концентрациях сульфата натрия в случае формирования в растворе тройных комплексов.

Таким образом, можно заключить, что одновременное присоединение двух катионов к одному кавитанду из-за действия электростатических сил энергетически невыгодно и маловероятно, что обмен катионов красителя на  $\text{Na}^+$  проходит через образование промежуточного комплекса типа  $\text{Na}^+ \cdot \text{CV} \cdot \text{D}^+$ . По крайней мере, этот комплекс должен быть весьма нестабильным и короткоживущим.

#### Фемтосекундная флуоресцентная спектроскопия

Для прояснения этого вопроса были проведены измерения сверхбыстрой кинетики затухания флуоресценции красителя **1** и его комплексов с СВ7, а также **2** и его комплексов с СВ6, в присутствии разных концентраций сульфата натрия и без него в пикосекундном временном диапазоне.

В комплексах между кавитандом и катионом металла последний локализуется снаружи около заряженного портала. Это так называемые внеш-

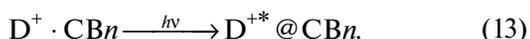
**Таблица 1.** Параметры подгонки затухания интенсивности флуоресценции на длине волны 530 нм суммой двух экспонент (константы времени  $\tau_i$ , относительные величины предэкспонент  $A_i$ ,  $i = 1, 2$ ) для различного состава тройной системы красителя **1**, CB7 и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Система	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , М	$A_1$ , (%)	$\tau_1$ , пс	$A_2$ , (%)	$\tau_2$ , пс
<b>1</b>	0	51	1.42	49	54.2
<b>1</b> +CB7	0.3	47	2.2	53	68.2
<b>1</b> +CB7	0.1	40	2.0	60	83.7
<b>1</b> +CB7	0.05	42	2.6	58	96.1
<b>1</b> +CB7	0.03	40	3.1	60	114.6
<b>1</b> +CB7	0.01	28	4.3	72	126.4
<b>1</b> +CB7	0	10	5.7	90	168.2

ние комплексы. В случае молекулярных катионов можно ожидать, что сначала тоже образуются внешние комплексы, в которых заряженный фрагмент молекулярных катионов локализуется около отрицательно заряженного портала кавитанда. Следующая стадия предполагает проникновение незаряженного фрагмента, гидрофобного “хвоста” гостя в полость кавитанда (образование собственно комплекса включения). Бушман с соавторами [10], по-видимому, первыми обнаружили существование двух типов комплексов органических катионов с кукурбитурилами. Маркез и Нау [30] предложили “flip-flop” механизм для такого структурного изменения, когда катион-гость словно делает сальто через заряженную голову, проталкивая в полость кавитанда свой гидрофобный хвост. Процесс не свободен от стерических затруднений и достаточно медленный.

Недавно мы обнаружили еще один механизм проникновения гидрофобной части молекулярного катиона в полость кукурбитурила [19]. При фотовозбуждении комплексов кукурбитурила и стирилового красителя в последнем происходит внутримолекулярный перенос электрона на пиридиниевый фрагмент, что сопровождается перемещением катиона красителя внутрь полости кавитанда. Движущая сила этого процесса – это кулоновское взаимодействие отрицательно-заряженного портала кавитанда с положительным зарядом катиона, который локализуется на его стироловом фрагменте.

Образование комплексов включения происходит при фотовозбуждении внешних комплексов в пикосекундном диапазоне времен [19]:



Здесь значок @ подчеркивает инклюзивный характер супрамолекулярного комплекса. Важно отметить, что внешние комплексы в отличие от комплексов включения не могут существенно влиять на квантовый выход флуоресценции стирилового красителя, так как не накладывают существенных ограничений на его внутримолекуляр-

ные движения. Процесс трансформации внешнего комплекса в комплекс включения можно рассматривать как супрамолекулярную сольватацию, сверхбыструю кинетику которой можно наблюдать, регистрируя флуоресценцию комплексов с пикосекундным разрешением.

При больших концентрациях сульфата натрия участие катиона натрия в гипотетической реакции (14) должно было бы заметно влиять на времена релаксации возбужденных состояний в тройных комплексах



по сравнению с тем, что наблюдается в отсутствие катионов натрия – процесс (13).

В табл. 1 и 2 представлены результаты аппроксимации экспериментальных данных по пикосекундному затуханию флуоресценции суммой не-

скольких экспонент ( $F = \sum_i A_i e^{-t/\tau_i}$ , где  $i \leq 3$ ) для водных растворов стироловых красителей и их комплексов с кукурбитурилами в присутствии сульфата натрия.

Для системы **1** + CB7 кинетика спада флуоресценции удовлетворительно подгоняется суммой двух экспонент (табл. 1). Можно выделить короткое характерное время (около 1.4 пс для свободного красителя и 5.7 пс для красителя в комплексе без катионов натрия), которое ассоциируется с процессами релаксации по колебательным подуровням электронно-возбужденного синглетного уровня в комбинации с сольватацией, и более длительное характерное время, связанное с излучательными переходами в основное состояние. Это 54 пс и около 168 пс для свободного красителя и комплексов включения соответственно. С увеличением концентрации сульфата натрия в интервале от 0.01 до 0.3 М обе константы времени монотонно уменьшаются, что свидетельствует о уменьшении концентрации комплексов красителя с кукурбитурилом. При этом в последнем случае характерные времена затухания флуоресценции

**Таблица 2.** Параметры подгонки затухания интенсивности флуоресценции на длине волны 530 нм суммой трех экспонент (константы времени  $\tau_i$ , относительные величины предэкспонент  $A_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ ) для различного состава тройной системы красителя **2**, СВ6 и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Система	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , М	$A_1$ , (%)	$\tau_1$ , пс	$A_2$ , (%)	$\tau_2$ , пс	$A_3$ , (%)	$\tau_3$ , пс
<b>2</b>	0	61	0.37	23	1.0	16	11
<b>2</b> +СВ6	0.3	71	0.51	10	2.2	19	14.2
<b>2</b> +СВ6	0.1	77	0.45	12	4.3	11	15.4
<b>2</b> +СВ6	0.05	75	0.62	22	8.6	3	91
<b>2</b> +СВ6	0.03	70	0.68	23	8.8	7	170
<b>2</b> +СВ6	0.01	64	0.66	18	8.4	18	257
<b>2</b> +СВ6	0	65	0.78	19	9.4	16	264

близки к временным характеристикам свободного красителя, что свидетельствует о наличии в растворе большого количества свободного красителя. Таким образом, мы не наблюдали признаков существования процесса (14) и роль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  сводится к тому, чтобы разрушать комплексы включения красителя **1** по конкурентному механизму (1)–(3).

В табл. 2 представлены данные по затуханию флуоресценции, полученные для водных растворов **2**<sup>+</sup>СВ6 в присутствии сульфата натрия, которые удовлетворительно подгоняются суммой трех экспонент. Флуоресценция свободного красителя **2** сильно потушена в воде, что соответствует константе времени  $\tau_3 = 11$  пс. Длительное время жизни флуоресценции около 260 пс характерно для комплексов включения **2**<sup>+</sup>СВ6 [19]. Самые короткие характерные времена – меньше одной пикосекунды – связаны с релаксацией по колебательным уровням электронно-возбужденного катиона красителя; временные константы  $\tau_2$  определяются процессами сольватации, в том числе динамикой инкапсуляции катиона красителя в полость кавитанда. Добавление электролита уменьшает все характерные константы времени до значений, характерных для свободного **2**, что также согласуется с конкурентным механизмом разрушения комплексов включения красителя и кукурбитурила.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В водных растворах комплексов кукурбитурилов (СВ7 и СВ6) и стироловых красителей (**1** и **2**), соответственно, (без добавления кислоты или органических растворителей) исследовалось тушение флуоресценции комплексов включения сульфатом натрия в широком диапазоне концентраций от 0 до 1 М методами оптической спектроскопии. На основе полученных результатов предложен механизм комплексообразования в тройных системах, который позволяет рассчитывать константы связывания катионов щелочных металлов с кавитандами. На основе электрохимических исследований и фемтосекундных измерений затухания флуорес-

ценции был сделан вывод, что в отличие от  $\text{Na}^+ \cdot \text{СВ}n \cdot \text{Na}^+$  комплексы типа  $\text{Na}^+ \cdot \text{СВ}n \cdot \text{D}^+$  в изученной системе не образуются. Квантово-химические расчеты показали, что способность кавитанда СВ6 к комплексообразованию с гидратированными ионами  $\text{Na}^+$  более ярко выражена, чем в случае СВ7, хотя разность энергий образования невелика

### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00214) в части синтеза стироловых красителей, Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по гос. заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” в части оптических измерений и квантово-химических расчетов и Программы развития МГУ в части электрохимических измерений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee J.W., Samal S., Selvapalam N., Kim H.-J., Kim K. // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 621.
2. Behrend R., Meyer E., Rusche F. // Liebigs Ann. Chem. 1905. V. 339. P. 1.
3. Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.-Y. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 7367.
4. Masson E., Ling X., Joseph R., Kyeremeh-Mensah L., Lu X. // RSC Advances. 2012. V. 2. P. 1213.
5. Ivanov D.A., Petrov N.Kh., Nikitina E.A., Basilevsky M.V., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Alfimov M.V. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 4505.
6. Svirida A.D., Ivanov D.A., Petrov N.Kh., Alfimov M.V., Stenina E.V., Laurinavichute V.K., Sviridova L.N. // Nanotechnologies in Russia. 2017. V. 12. № 3–4. P. 125.
7. Rekharsky M.V., Ko Y.H., Selvapalam N., Kim K., Inoue Y. // Supramolecular Chemistry. 2007. V. 19. P. 39.
8. Buschmann H.-J., Cleve E., Mutihac L., Schollmeyer E. // J. Incl. Phenom. Macrocycl Chem. 2009. V. 65. P. 293.

9. *Buschmann H.-J., Cleve E., Jansen K., Wego A., Schollmeyer E.* // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2001. V. 40. P. 117.
10. *Hoffmann R., Knoche W., Fenn C., Buschmann H.-J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 1507.
11. *Marquez C., Hudgins R.R., Nau W.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 5806.
12. *Honda Y., Hanaya T., Sueishi Y.* // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2017. V. 88. P. 253.
13. *Liu P., Shao X., Chipotdef Ch., Cai W.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 24169.
14. *Ong W., Kaifer A.E.* // J. Org. Chem. 2004. V. 69. P. 1383.
15. *Tang H., Fuentealba D., Ko Y.H., Selvapalam N., Kim K., Bohne C.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 20623.
16. *Bohne C.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 4037
17. *Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Kondratuk D.V., Sazonov S.K., Strelenko Yu.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K.* // Eur. J. Org. Chem. 2010. P. 2587.
18. *Шандаров Ю.А., Крюков И.В., Иванов Д.А., Иванов А.А., Петров Н.Х., Алфимов М.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2018. Т. 4. С. 90.
19. *Petrov N.Kh., Ivanov D.A., Alfimov M.V.* // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 11500.
20. *Гаммет Л.* Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций. М.: Мир. 1972.
21. *Guggenheim E.A., Turgeon J.C.* // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 747.
22. *Шалашилин В.И., Кузнецов Е.Б.* Метод продолжения решения по параметру и наилучшая параметризация (в прикладной математике и механике). М.: Эдиториал УРСС, 1999. 224 с.
23. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
24. *Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A.* // Russ. Chem. Bull., Intern. Ed. 2005. V. 54. P. 820.
25. *Bankura A., Carnevale V., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 014501.
26. *Mähler J., Persson I.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 425.
27. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
28. *Tahoon M.A., Goma E.A., Suleiman M.H.A.* // Open Chem. 2019. V. 17. P. 260.
29. *Stenina E.V., L.N. Sviridova L.N., Petrov N.Kh.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 281.
30. *Marquez C., Nau W.M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 3155.