

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

БАБЕНКО Семен Владимирович

**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПО ТИПУ «ГОСТЬ-ХОЗЯИН» НА
РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ВКЛЮЧЕННЫХ МОЛЕКУЛ**

01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Круппа Александр Иванович

Новосибирск-2020

Оглавление

| | |
|--|----|
| Введение..... | 4 |
| Глава 1. Литературный обзор..... | 10 |
| 1.1. Организованная среда и супрамолекулярные структуры | 10 |
| 1.1.1. Общая информация и примеры организованной среды | 10 |
| 1.1.2. Комплексы включения типа «гость-хозяин». Циклодекстрины..... | 11 |
| 1.1.3. Влияние циклодекстринов в химических реакциях..... | 12 |
| 1.1.4. Определение констант связывания для комплексов с циклодекстринами | 22 |
| 1.1.5. Влияние состояния молекулы «гостя» на стабильность комплексов с циклодекстринами..... | 26 |
| 1.2. Метод химической поляризации ядер (ХПЯ) | 29 |
| 1.3. Выводы к литературному обзору и постановка задачи..... | 35 |
| Глава 2. Экспериментальная часть | 37 |
| 2.1. Материалы и реактивы | 37 |
| 2.2. Методы исследования | 37 |
| 2.2.1. Лазерный импульсный фотолиз | 37 |
| 2.2.2. Метод ХПЯ с временным разрешением..... | 38 |
| 2.2.3. Спектрофотометрия в УФ и видимом диапазоне..... | 40 |
| 2.2.4. Методики ЯМР | 40 |
| 2.2.5. Измерение pH..... | 42 |
| Глава 3. Исследование влияния β -циклодекстрина (β -CD) в фотохимической реакции тушения возбужденного триплетного состояния 2,2'-дипиридила (DP) N-ацетил-L-тирозином (TyrO ⁻) . | 43 |
| 3.1. Определение констант связывания β -CD с TyrO ⁻ и DP в основном состоянии..... | 43 |
| 3.1.1. Образование комплекса между DP и β -CD..... | 44 |
| 3.1.2. Образование комплекса между TyrO ⁻ и β -CD..... | 48 |
| 3.2. Исследование комплексообразования ³ DP с β -CD в отсутствии реакции с тушителем..... | 50 |
| 3.3. Исследование комплексообразования ³ DP с β -CD в присутствии тушителя | 54 |
| 3.4. Заключение к главе | 60 |

| | |
|--|-----|
| Глава 4. Влияние β -CD на кинетику ХПЯ в фотохимической реакции между 2,2'-дипиридиллом (DP) и N-ацетил L-тирозином (TyrO ⁻) | 61 |
| 4.1. Теоретическое описание кинетики ХПЯ в реакции между ³ DP и TyrO ⁻ в присутствии β -CD | 61 |
| 4.1.1. Формирование геминальной ХПЯ в реакции между ³ DP и TyrO ⁻ в присутствии β -CD | 62 |
| 4.1.2. Формирование геминальной поляризации в присутствии/отсутствии комплекса с β -CD | 64 |
| 4.1.3. Формирование объемной ХПЯ в реакции между ³ DP и TyrO ⁻ в присутствии β -CD | 66 |
| 4.2. Спектры геминальной ХПЯ | 68 |
| 4.3. Влияние комплексообразования на коэффициенты диффузии и времена ядерной спин-решеточной релаксации (T_{1N}) включенных молекул | 73 |
| 4.3.1. Определение коэффициентов диффузии | 74 |
| 4.3.2. Определение времен T_{1N} релаксации | 75 |
| 4.4. Экспериментальная кинетика ХПЯ на протонах DP и TyrO ⁻ | 77 |
| 4.4.1. Кинетическая зависимость ХПЯ протонов DP в отсутствии β -CD | 78 |
| 4.4.2. Кинетическая зависимость ХПЯ протонов DP в присутствии β -CD | 78 |
| 4.4.3. Кинетическая зависимость ХПЯ протонов TyrO ⁻ в отсутствии/присутствии β -CD | 79 |
| 4.5. Заключение к главе | 79 |
| Глава 5. Исследование реакционной способности антрахинон-2,6-дисульфоната натрия в комплексе с β -циклодекстрином | 81 |
| 5.1. Фотохимические реакции с AQDS в водном щелочном растворе | 82 |
| 5.2. Фотохимические реакции с ³ AQDS в присутствии β -CD | 85 |
| 5.3. Тушение ³ AQDS:CD в реакции с TyrO ⁻ | 93 |
| 5.4. Заключение к главе | 97 |
| Заключение | 98 |
| Список статей по теме диссертации | 99 |
| Список используемых сокращений | 100 |
| Список литературы | 101 |

Введение

Организованные структуры являются неотъемлемым компонентом многих реакций в биологических системах. Одним из важных примеров является процесс фотосинтеза, протекающий в мембране тилакоида, которая обеспечивает эффективное запасание и передачу энергии, предотвращает рекомбинацию зарядов, а также создает необходимый протонный градиент для фотофосфорилирования [1]. Организованная среда может изменять реакционную способность молекул, обеспечивать стереоселективность реакций, изменять потенциалы ионизации/окисления/восстановления, физико-химические свойства, приводить к разделению продуктов, и т.д. [2, 3]. Для моделирования процессов, протекающих в биологической организованной среде, к которой можно отнести биологические мембраны, белки (ферменты), и т.д., используют модельные организованные структуры, такие как мицеллы, микроэмульсии, полимеры, липосомы, комплексы типа «гость-хозяин», и другие [2]. В частности, супрамолекулярные контейнеры, образующие комплексы по типу «гость-хозяин», такие как циклодекстрины, кукурбиту[п]урилы, каликсарены, зачастую являются довольно удобными, в том числе за счет небольшого размера, модельными системами для исследования их влияния на характеристики включенных молекул. Данные комплексы образуются за счет нековалентных взаимодействий, поэтому на их стабильность влияет целый набор факторов, начиная от размера молекулы «гостя», до характеристик растворителя, в котором образуется данный комплекс. При этом даже небольшие изменения в состоянии молекулы, например, изменение дипольного момента или ионизация, могут привести к существенному изменению констант связывания [4, 5]. С другой стороны, реакционная способность молекул внутри данных комплексов также может изменяться из-за стерических ограничений, изменения потенциалов окисления/восстановления, и т.д. [6, 7]. Кроме фундаментального интереса данные структуры имеют и большое практическое значение. Так, циклодекстрины уже используются в некоторых лекарственных формах для увеличения растворимости активного вещества, при этом степень увеличения растворимости зависит от константы связывания активного соединения с циклодекстрином [8]. Несмотря на наличие большого объема работ, посвященных комплексам типа «гость-хозяин» с молекулами в долгоживущем состоянии [9-12], в литературе известно немного работ, посвященных подобным комплексам с молекулами в короткоживущем состоянии [13, 14], а также изменению реакционной способности молекул в комплексах, в т.ч. по отношению к внешним реагентам [15]. Подавляющее большинство работ, посвященных фотохимическим реакциям в присутствии циклодекстринов, в том числе для нахождения константы связывания с молекулами в короткоживущем состоянии, были выполнены с

помощью оптических методов, например, время-разрешенной флуоресценции, лазерного импульсного фотолиза (ЛИФ) [15]. Применение метода время-разрешенной химической поляризации ядер (ВР-ХПЯ), известного своей чувствительностью к радикальным реакциям, в дополнение к традиционным оптическим методам, позволяет наиболее полно охарактеризовать фотохимическую реакцию. Ранее ВР-ХПЯ использовали только в относительно простых модельных реакциях переноса электрона между аминокислотами и красителями [16, 17]. Кинетическая зависимость ХПЯ позволяет определять времена ядерной релаксации (T_{1N}) радикалов, которая зависит как от величины возмущения, индуцирующего релаксацию, так и от времени вращательной корреляции. Поскольку комплексообразование приводит к изменению времени корреляции и, следовательно, времени T_{1N} релаксации, кинетика ХПЯ является своего рода индикатором комплексообразования с радикалами.

Актуальность темы исследования

В литературе слабо раскрыта тематика комплексов циклодекстринов с молекулами в короткоживущем состоянии, в том числе, с короткоживущими возбужденными молекулами и радикалами. Данные об изменении стабильности комплекса при переходе молекулы в другое состояние могут быть актуальными в контексте моделирования возможных превращений молекул лекарств в комплексе с циклодекстрином и эффективности ее доставки до клеток-мишеней. Также, учитывая непрерывно растущий интерес к химическим процессам, протекающим в сложных биологических системах, реакции с участием комплексов типа «гость-хозяин» интересны с точки зрения моделирования данных процессов.

Степень разработанности темы

К настоящему моменту известно всего несколько молекул, для возбужденных состояний которых динамику комплексообразования с циклодекстринами можно наблюдать напрямую с помощью спектроскопических методов. В остальных случаях требуется использование тушителей, и данные о константе стабильности для возбужденных состояний можно извлечь косвенно из весьма трудоемкого анализа кинетики тушения. Эта методика была применена и в рамках данной диссертации, при этом подобных исследований также известно достаточно мало. С другой стороны, в работе используется метод химической поляризации ядер, который является мощным инструментом для изучения радикальных реакций, однако до настоящего момента кинетические зависимости ХПЯ исследовали для относительно простых систем, например, состоящих из молекул аминокислоты и молекул красителя. Одним из путей развития применения данной методики могут стать сложные системы с участием организованной среды, в том числе белков и других биологических супрамолекулярных структур, однако анализ в этом случае сильно усложняется из-за большого числа параметров. Данная работа представляет

собой один из первых шагов в сторону применения время-разрешенной методики ХПЯ для анализа систем с участием супрамолекулярных структур.

Цели и задачи исследования

Цель настоящего исследования заключалась в изучении влияния комплексов типа «гость-хозяин» с β -циклодекстрином на реакционную способность включенных молекул на примере фотореакций между 2,2'-дипиридилем (DP) и N-ацетил-L-тирозином (TyrO^\cdot) и между антрахинон-2,6-дисульфонатом (AQDS) и TyrO^\cdot в присутствии β -циклодекстрина (β -CD), а также изучение влияния изменения состояния молекул «гостя», в том числе при переходе в короткоживущее состояние, на стабильность комплексов с β -CD. Для достижения данной цели необходимо было выполнить следующие задачи:

- В случае реакции между DP и TyrO^\cdot необходимо было определить начальные условия, т.е. константы связывания β -CD с каждым из исходных реагентов, DP и TyrO^\cdot .
- Получить и проанализировать кинетические зависимости фотолиза смеси с помощью ЛИФ и ВР-ХПЯ.
- Выполнить все необходимые вспомогательные измерения с помощью ЯМР и других физико-химических методов, в том числе измерения коэффициентов диффузии и времен ядерной T_1 релаксации молекул.
- С помощью вычислительных методов квантовой химии (DFT) рассчитать константы сверхтонкого взаимодействия для короткоживущих радикалов, DP и TyrO^\cdot .
- В другой системе, с участием AQDS, TyrO^\cdot и β -CD, также необходимо было определить константы связывания AQDS в основном состоянии с β -CD, получить и описать кинетические зависимости промежуточного поглощения для возбужденного состояния AQDS в отсутствие и присутствии β -CD на разных длинах волн, а также получить кинетическую зависимость тушения возбужденного состояния AQDS N-ацетил-L-тирозином (TyrO^\cdot).
- Записать и проинтерпретировать спектры ВР-ХПЯ для AQDS и β -CD при разных концентрациях TyrO^\cdot .

Научная новизна

Впервые была исследована фотохимическая реакция между 2,2'-дипиридилем и N-ацетил-L-тирозином в присутствии β -циклодекстрина, при этом были определены константы связывания β -CD с DP в трех состояниях, долгоживущем – основном состоянии и короткоживущих – триплетном возбужденном и радикальном состояниях.

Также впервые была теоретически описана кинетическая зависимость химической поляризации ядер (ХПЯ) в присутствии супрамолекулярных комплексантов для анализа на предмет образования комплексов по типу «гость-хозяин» с участием короткоживущих радикалов.

Предложен механизм реакции между антрахинон-2,6-дисульфонатом и β -CD внутри комплекса и проведено сравнение его реакционной способности в воде и в комплексе с β -CD, в том числе по отношению к внешнему тушителю, TyrO^- .

Теоретическая и практическая значимость работы

Модифицированный подход к описанию кинетической зависимости ХПЯ в присутствии комплексов типа «гость-хозяин» с циклодекстрином, предложенный в настоящей работе, может быть использован в дальнейшем для изучения реакций в более сложных, в том числе биологических системах. Предложен механизм фотореакции между AQDS и β -CD внутри комплекса. Также получены количественные данные о константах связывания DP в короткоживущих состояниях с β -CD и кинетических параметрах в реакциях между DP и TyrO^- и между AQDS и TyrO^- в присутствии β -CD.

Методология и методы исследования

В работе были использованы методы спектрофотометрии в УФ и видимом диапазоне, ^1H ЯМР, лазерного импульсного фотолиза (ЛИФ) и химической поляризации ядер (ХПЯ), в том числе с временным разрешением (ВР-ХПЯ). С помощью спектрофотометрии были получены константы связывания DP и TyrO^- с β -CD, а также получены спектры поглощения AQDS с β -CD до и после облучения. С помощью метода ЛИФ были получены кинетические зависимости промежуточного поглощения триплетных возбужденных состояний DP и AQDS в присутствии и в отсутствие β -CD и TyrO^- , после чего с помощью нелинейного фитирования были получены константы скорости тушения возбужденных состояний DP и AQDS. С помощью метода ХПЯ были установлены механизмы реакции во всех изученных системах. ВР-ХПЯ в реакции между DP и TyrO^- в отсутствие и в присутствии β -CD применяли для построения и последующего анализа кинетической зависимости ХПЯ. В случае реакции с AQDS использовали ВР-ХПЯ при нулевой задержке между лазерным и регистрирующим импульсами для построения зависимости интенсивности внутрикомплексного продукта геминальной рекомбинации AQDS и β -CD от концентрации TyrO^- . Также были использованы разные методики ^1H ЯМР, включая измерение времен релаксации $T_{1\text{N}}$ в диамагнитных соединениях, диффузионную спектроскопию (DOSY), и др.

Положения, выносимые на защиту

1. Данные о константах связывания β -CD с DP в основном, возбужденном триплетном состоянии и в состоянии короткоживущего радикала в щелочной среде.
2. Данные о константах скорости тушения 3DP в комплексе с β -CD ($^3DP:CD$) в реакции с $TyrO^\cdot$ и триплет-триплетной аннигиляции, константе рекомбинации радикалов DPH^\cdot в комплексе с β -CD ($DPH^\cdot:CD$) и $TyrO^\cdot$, спин-независимой вероятности рекомбинации радикальной пары $DPH^\cdot:CD$ и $TyrO^\cdot$ и времени ядерной T_{1N} релаксации в радикале $DPH^\cdot:CD$.
3. Заключение о структуре радикалов DP и $TyrO^\cdot$ на момент геминальной рекомбинации, в том числе, в присутствии β -CD.
4. Описание кинетики ХПЯ в присутствии организованной среды.
5. Механизм реакции внутрикомплексного тушения $^3AQDS:CD$. Заключение о конкуренции реакций тушения $^3AQDS:CD$ циклодекстрином и тушения $^3AQDS:CD$ тирозином.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов и выводов исследования обеспечена использованием известных и апробированных экспериментальных методов. Полученные в настоящем исследовании результаты не противоречат данным, полученным ранее.

Апробация результатов

Результаты, представленные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Восемнадцатая всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Красноярск, Россия, 2012 г.); 50-я Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, Россия, 2012 г.); VIII International Voevodsky Conference «Physics and chemistry of elementary chemical processes» (Новосибирск, Россия, 2012); 51-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, Россия, 2013 г.); 4-th Italian National Conference CD.TE.C (Мессина, Италия, 2013 г.); Current Topics in Organic Chemistry (Шерегеш, Россия, 2015 г.); 4th International school for young scientists «Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics» (Новосибирск, Россия, 2016 г.); III International Conference «Spin Physics, Spin Chemistry, Spin Technology» (Новосибирск, Россия, 2018 г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 научных статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации полностью изложены в опубликованных работах.

Соответствие специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Работа соответствует пунктам 1 «экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений», 2 «структура и свойства вандерваальсовых молекул, комплексов, ридберговских молекул, кластеров, ассоциатов, пленок, адсорбционных слоев, интеркалятов, межфазных границ, мицелл, дефектов», 5 «механизмы реакций и управление реакционной способностью» и 6 «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций» паспорта специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Личный вклад соискателя

Все экспериментальные данные были получены лично либо при непосредственном участии соискателя. Автор также участвовал в составлении плана исследований, обсуждении результатов, формулировке выводов и написании статей по теме диссертационной работы.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, постановки задачи, пяти глав, основных выводов и заключений, списка опубликованных статей по теме диссертации, списка используемых сокращений и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 111 страниц с 54 рисунками и 7 таблицами. Список литературы содержит 131 наименование.

1.1. Организованная среда и супрамолекулярные структуры

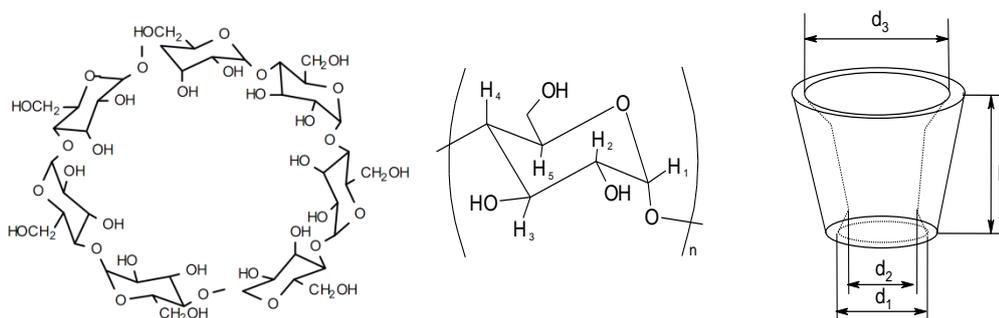
1.1.1. Общая информация и примеры организованной среды

Организованной средой называют упорядоченные структуры, состоящие из молекул одного сорта, находящиеся в гомогенном растворе. Данная упорядоченность возникает за счет самоорганизации молекул в супрамолекулярные структуры. При этом данные структуры, как правило, характеризуются отсутствием ковалентных взаимодействий между молекулами и существуют за счет более слабых сил, в т.ч. Ван-дер-Ваальсовых сил, электростатических взаимодействий, водородных связей, и др. Можно условно выделить несколько классов организованной среды на основе следующих типов образующих ее молекул: сурфактанты, молекулы, выступающие в роли «хозяев» (циклодекстрины, краун-эфиры, каликсарены, кукурбит[*n*]урилы), коллоидные системы и макромолекулы (полимеры, полиионы, и т.д.) [2]. Сурфактанты или поверхностно-активные вещества (ПАВ), как правило, представляют собой амфифильные молекулы, состоящие из гидрофобного «хвоста», в качестве которого может выступать алифатическая цепь, и гидрофильной «головой», например, карбоксильной или сульфо- группы или соответствующих анионов. ПАВ способны адсорбироваться на поверхностях раздела фаз, уменьшая поверхностное натяжение. По аналогичной причине в растворе ПАВ могут образовывать термодинамически устойчивые мицеллы – структуры, обращенные к поверхности либо липофильными «хвостами», либо гидрофильными группами, в зависимости от фазы, в которой находится ПАВ [18]. Благодаря свойству ПАВ поглощать мицеллярной псевдофазой молекулы гидрофобных веществ, таким образом, увеличивая их растворимость, в настоящее время они широко распространены в качестве моющих средств. ПАВ также используются для увеличения растворимости лекарственных препаратов. Например, глицирризиновая кислота, используемая в составе препаратов из корня солодки и обладающая биологической активностью, также способна усиливать действие других лекарств [19, 20]. Данное воздействие на другие лекарственные препараты связывают, как правило, с образованием комплексов. На основе экспериментальных данных было выдвинуто предположение, что глицирризиновые кислоты образуют ассоциаты [21] с молекулами лекарств с разной стехиометрией, в зависимости от концентрации глицирризиновой кислоты [22]. ПАВ также используются в мицеллярном катализе, аналитической химии, их применяют для получения наночастиц различных материалов, дисперсий полимеров, и др. [23]. Коллоидные

растворы (золи) и матрицы на основе полимеров также широко распространены в природе и имеют широкий спектр применений в разных отраслях промышленности. Рассматривать мы их не будем из-за слишком большого объема информации. Остановимся на последнем типе организованной среды, а именно системах, образованных молекулами «хозяина», поскольку именно данные системы были использованы в настоящей работе.

1.1.2. Комплексы включения типа «гость-хозяин». Циклодекстрины

Комплексы типа «гость-хозяин» образуются при включении молекулы «гостя» в полость молекулы или супрамолекулярной структуры «хозяина». В настоящее время известно много различных молекул, способных включать в себя другие молекулы, среди которых краун-эфиры, криптанды, сферанды, карцеранды, кукурбитурилы, циклофаны, циклодекстрины, и др. Циклодекстрины являются одними из наиболее ярких представителей молекул - «хозяев» и представляют собой супрамолекулярные структуры, состоящие из глюкопиранозных колец. Наиболее распространены циклодекстрины с 6 (альфа-), 7 (бета-) и 8 (гамма-) кольцами. Структура циклодекстринов и их размеры представлены на рисунке 1 ниже:



| Циклодекстрин | N (количество глюкопиранозных колец) | d1 (Å) | d2 (Å) | d3 (Å) | h (Å) |
|---------------|--------------------------------------|--------|--------|--------|-------|
| α | 6 | 5,6 | 4,2 | 8,8 | 7,8 |
| β | 7 | 6,8 | 5,6 | 10,8 | 7,8 |
| γ | 8 | 8,0 | 6,8 | 12,0 | 7,8 |

Рисунок 1 - Структура и размеры циклодекстринов.

Циклодекстрины получают из крахмала путем ферментации, что делает их достаточно дешевыми для использования в промышленности. Одной из наиболее важных особенностей циклодекстринов является наличие гидрофобной полости, в то время как за счет гидроксильных

групп на поверхности он обладает достаточно хорошей растворимостью в воде. Благодаря данному свойству он применяется в составе лекарственных препаратов для увеличения растворимости активных веществ и повышения их биодоступности и стабильности [24]. Циклодекстрины также широко используются в пищевой промышленности и косметике в качестве эмульгаторов (E459), для маскировки запаха и вкусовых ощущений, в текстильной промышленности, хроматографии, биотехнологии, и т.д. [25, 26]. Образование данных комплексов, по аналогии с другими типами организованной среды, также происходит за счет нековалентных взаимодействий, при этом выделяют следующие движущие силы комплексообразования [27]:

- a) Электростатические взаимодействия (ион-дипольное и диполь-дипольное взаимодействия)
- b) Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между молекулой гостя и хозяина
- c) Гидрофобное взаимодействие
- d) Водородные связи
- e) Высвобождение дополнительной энергии при изменении конформации циклодекстрина в связи с образованием комплекса
- f) Высвобождение молекул воды с более высокой энергией, по сравнению с водой в объеме, при образовании комплекса
- g) Перенос заряда

Чаще всего можно встретить комплексы, где молекула, либо ее часть входят целиком в полость одной молекулы циклодекстрина с образованием комплекса 1:1, но также известны комплексы с другой стехиометрией, например, 1:2 или 2:1, и др. [28, 29].

1.1.3. Влияние циклодекстринов в химических реакциях

Научиться контролировать выход и продукты реакции – одна из важнейших задач в современной химии. Организованная среда – один из факторов, который может оказывать влияние на протекание реакций. В условиях ограниченного пространства органические молекулы часто приобретают особые физические или химические свойства из-за определенного положения функциональных и реакционноспособных групп, ограничения степеней свободы, взаимодействий с супрамолекулярной средой и отсутствия поблизости молекул того же сорта [30]. За счет стабилизации определенной конформации молекулы «гостя» внутри циклодекстринов удавалось проводить энантиоселективные реакции, напр. галогенирование и гидрогалогенирование по двойной связи [31]. Также наблюдали селективные реакции

замещения, восстановления, окисления, присоединения, и т.д. [31] Особый интерес вызывают эффекты, которые демонстрируют циклодекстрины в фотохимических реакциях, где циклодекстрин накладывает не только пространственные ограничения на включенную молекулу «гостя», но также моделирует неполярное окружение, которое может оказывать существенное влияние на фотофизические и фотохимические свойства включенных возбужденных молекул. В данной области большой вклад внесли Бортолус и Монти, которые рассматривали влияние циклодекстринов на различные фотофизические и фотохимические процессы, такие как эмиссия эксимера и эксиплекса, эмиссия из скрученного состояния с внутримолекулярным переносом заряда (TICT), перенос водорода и фосфоресценция. В частности, наблюдали десятикратное увеличение квантового выхода флуоресценции 1-анилин-8-нафталин сульфоната при добавлении 10 мМ β - и γ -CD (бета- и гамма-циклодекстрин) и двухкратное увеличение – в случае α -CD (альфа-циклодекстрин), при этом наблюдался сдвиг максимума флуоресценции в более коротковолновую область [32]. Отличие в эффективности усиления флуоресценциями между разными циклодекстринами авторы связывали с тем, что α -CD может включить в себя только анилиновый фрагмент, тогда как другие циклодекстрины имеют достаточно большой размер полости для включения фрагмента сульфоната нафталина (см. рисунок 2).

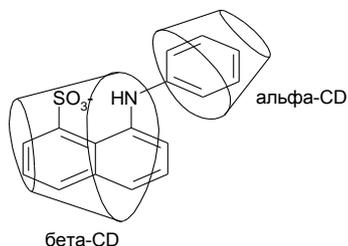


Рисунок 2 - Комплекс 1-анилин-8-нафталин сульфоната с α - и β -CD.

Увеличение выхода флуоресценции для молекул, находящихся в полости циклодекстрина, связано с ограниченным доступом внешних тушителей (преимущественно растворенного кислорода), ограничением внутримолекулярного вращения и менее полярным окружением в полости циклодекстрина. В некоторых случаях добавление небольших алифатических спиртов к флуорофору и циклодекстрину приводило к образованию трехкомпонентных комплексов, где флуорофор находился между циклодекстрином и спиртом, что приводило к увеличению эмиссии, поскольку спирт вытеснял оставшиеся молекулы воды, таким образом полость становилась еще менее полярной [33]. Также с помощью флуоресценции в некоторых случаях наблюдали энантиоселективное комплексообразование, напр. добавление замещенного циклодекстрина к S-энантиомеру 1,1'-динафтола-2 приводило к

более сильному увеличению интенсивности флуоресценции, по сравнению с R-энантиомером [34]. Более того, в некоторых случаях разные энантиомеры даже приводили к образованию комплексов с разной стехиометрией [34]. Как уже было указано, циклодекстрин во многих случаях увеличивает время жизни возбужденного состояния, защищая молекулу «гостя» от внешних тушителей. Так, в присутствии β -CD пирен всегда демонстрирует биэкспоненциальный спад с $\tau_1=130$ нс, которое соответствует времени жизни пирена в воде, и $\tau_2=300$ нс. Авторы обосновывают это тем, что в случае комплекса 1:1, включенный в полость β -CD пирен имеет то же самое время жизни, что и в воде, поскольку значительная часть молекулы находится в окружении воды. При образовании комплекса пирена с двумя циклодекстринами полярность окружения существенно уменьшается, и время жизни флуоресценции увеличивается [35]. Исследования показали образование ступенчатых комплексов между пиреном и γ -CD, о чем свидетельствовало изменение интенсивности флуоресценции мономера/эксимера в зависимости от концентрации γ -CD. При добавлении γ -CD с концентрацией менее 10^{-4} М увеличивалась флуоресценция мономера в соответствии с образованием комплекса 1:1. Дальнейшее увеличение концентрации γ -CD приводило к появлению и последующему усилению флуоресценции эксимера в связи с образованием комплекса 2:1. При $[\gamma\text{-CD}] > 10^{-2}$ М флуоресценция мономера снова увеличивалась вместе с уменьшением флуоресценции эксимера. Результаты моделирования показали, что в ходе изменения концентрации γ -CD образуются комплексы с разной стехиометрией в следующем порядке: 1:1, 2:1, 1:2, 2:2, с разными константами связывания (см. рисунок 3) [36].

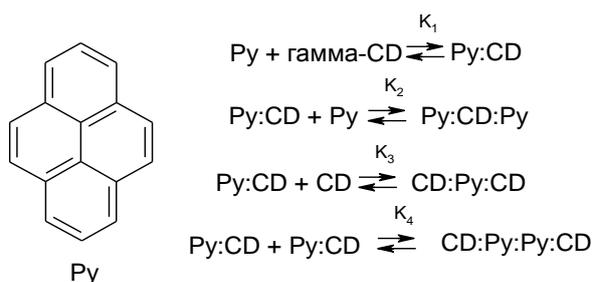


Рисунок 3 - Образование многоступенчатых комплексов γ -CD с пиреном.

В присутствии γ -CD наблюдалось уменьшение константы скорости тушения возбужденного синглетного состояния замещенного пирена триэтаноломином с $1,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ до $2,6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. При дальнейшей ассоциации двух данных комплексов 1:1 в комплекс со стехиометрией 2:2 появлялась линия эксимера, при этом она не тушилась триэтаноломином с концентрацией 0,1 М. Тушение кислородом свободного замещенного пирена, комплекса 1:1

комплекса 2:2 протекало с константами скорости $k_q=9,9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $4,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ и $1,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, соответственно [15].

Стерические ограничения в комплексе также влияют на реакции переноса заряда из скрученного состояния (ТІСТ). К примеру, у *p*-диметиламинофенил-*N*-метилпиридиния йодида (**N**) существует нефлуоресцентное состояние ТІСТ, ответственное за безызлучательную дезактивацию возбужденного состояния в воде (квантовый выход флуоресценции в воде составляет $<10^{-4}$). Добавление 10^{-2} M α - и β -CD приводило к сдвигу спектра абсорбции и эмиссии в более коротковолновую область и увеличивало квантовый выход эмиссии в 1,3 и 3,3 раза, соответственно [37], при этом авторы связывают данный эффект именно с ограничением вращения **N** в комплексе, а не с изменением полярности среды (рисунок 4).

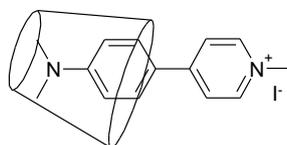


Рисунок 4 - Комплекс *p*-диметиламинофенил-*N*-метилпиридиния йодида с β -CD.

Другой пример касается красителя 4-аминофталимида, который очень чувствителен к полярности растворителя из-за природы нижнего синглетного возбужденного состояния, связанного с переносом заряда. Максимум флуоресценции на 425 нм в этиловом эфире сдвигается на 540 нм в воде. Соответственно, квантовый выход флуоресценции снижается с 0,53 (эфир) до 0,01 (H_2O). При добавлении α - и β -CD наблюдался сдвиг максимума флуоресценции в более коротковолновую область относительно воды до 523 нм в присутствии 10^{-2} M α -CD и до 513 нм в присутствии 10^{-2} M β -CD, при этом наблюдалось увеличение квантового выхода флуоресценции в 1,2 и 4 раза, и времени жизни флуоресценции с 1 нс до 8 и 8,9 нс, соответственно. Данные различия для α - и β -CD авторы связывают с разной глубиной проникновения молекулы внутрь циклодекстрина.

С помощью фотохимических методов было также показано, что циклодекстрин может влиять на кислотно-основное равновесие с участием включаемых в полость молекул. К примеру, в комплексе pK_a β -нафтола в основном состоянии увеличивается с 9,5 до 9,9. В водных нейтральных растворах β -нафтол имеет две полосы эмиссии, соответствующие флуоресценции нейтральной ($\lambda_{\text{макс}}=353 \text{ нм}$) формы и аниона ($\lambda_{\text{макс}}=420 \text{ нм}$). В качестве тушителя флуоресценции использовали йодид-ион: в воде и в присутствии γ -CD тушение протекало одинаково; в присутствии α - и β -CD наблюдали снижение скорости тушения. Добавление α - и β -CD приводило к увеличению квантового выхода флуоресценции и времени

жизни нейтральной форм нафтола и к уменьшению квантового выхода флуоресценции аниона [38-40]. Данные результаты объясняются снижением констант скорости диссоциации β -нафтола, k_d , с $7,6 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ (H_2O) до $3,5 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ и $2,2 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ в случае образования комплексов 1:1 с α - и β -CD, соответственно. Таким образом, β -нафтол в синглетном возбужденном состоянии обладает более слабыми кислотными свойствами: $\text{pK}_a^*(\beta\text{-нафтола}) > 4$ для комплекса 1:2 с α -CD, по сравнению с 2,8 в воде, и ≈ 3 для комплексов 1:1 с α - и β -CD. В случае с α -нафтолом, при $\text{pH}=7$ в присутствии β -CD наблюдали флуоресценцию как нейтральной формы, так и аниона, тогда как в воде наблюдали только флуоресценцию аниона [41].

Как уже отмечалось, во многих случаях циклодекстрины обеспечивают селективность химических реакций. Первой фотореакцией, в которой было продемонстрировано влияние циклодекстрина, была перегруппировка Фриса сложных фениловых эфиров, при облучении которых происходит гомолитический разрыв эфирной связи с последующей рекомбинацией радикалов, либо их выходом в объем. В гомогенном растворе образуется смесь продуктов рекомбинации по орто- и пара-положению, а также фенол. При систематическом изучении данной реакции с незамещенными и с замещенными по мета-положению сложными фениловыми эфирами было обнаружено, что при 10-кратном избытке β -CD образуется в основном продукт рекомбинации по о-положению (рисунок 5) [42, 43]:

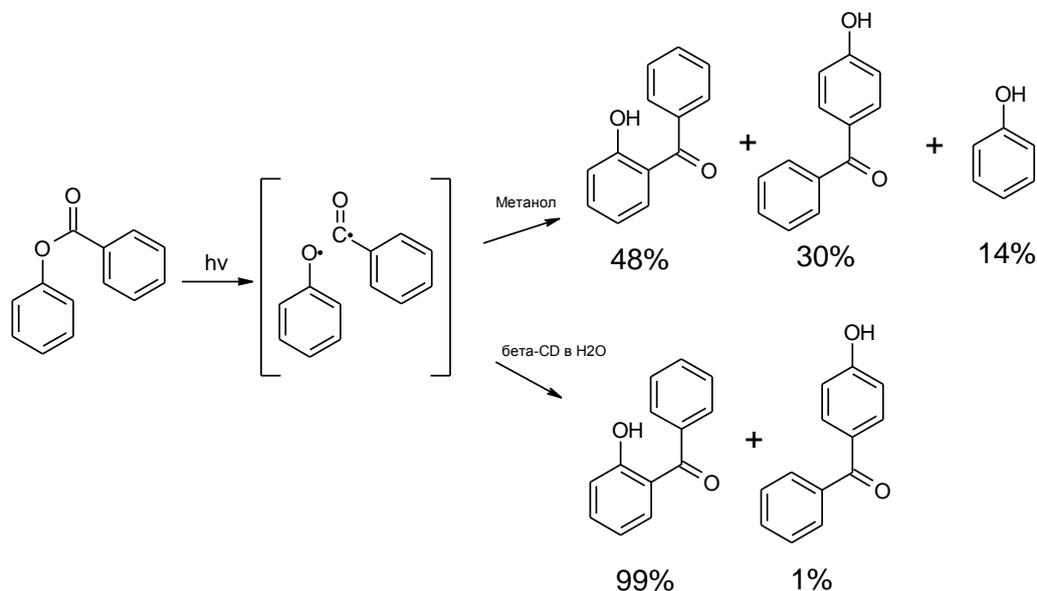


Рисунок 5 - Распределение продуктов фотоперегруппировки Фриса в метаноле и в H_2O с β -CD.

Еще более высокую селективность наблюдали для бензолсульфоанилида, при фотолизе которого орто-продукты фотоперегруппировки в гомогенных растворителях, таких как бензол и

метанол, отсутствовали вообще, а в комплексе с β -CD образовывались преимущественно орто-продукты, при этом в твердом комплексе выход орто-продукта составлял более 99% [44]. В гомогенном растворе фенилалкильные кетоны, имеющие атом водорода в γ -положении претерпевают внутримолекулярный отрыв данного атома водорода (тип II реакции по Норришу). 1,4-бирадикалы, образующиеся в качестве первичных интермедиатов, претерпевают циклизацию с образованием циклобутанолов и элиминирование с образованием ацетофенона и олефинов. α,α -алкилзамещенные кетоны также претерпевают гомолитический разрыв связи по α -положению (тип I реакции по Норришу) с образованием радикальной пары, которая может диспропорционировать с образованием бензальдегида (A) или рекомбинировать с образованием исходного соединения. Выход продуктов реакции типа II по Норришу был выше в присутствии α - и β -CD в растворе и в твердых комплексах (рисунок 6) [45], а в реакции типа II в присутствии β -CD наблюдалось увеличение выхода продуктов элиминирования (B) относительно продуктов циклизации (C), по сравнению с гомогенным раствором (бензол). Преобладание продуктов II над продуктами I (A) авторы объясняют тем, что циклодекстрин не дает разойтись радикалам, образовавшимся по пути I, и они рекомбинируют в комплексе с образованием исходного соединения. В свою очередь, наблюдаемое увеличение выхода продуктов элиминирования в присутствии циклодекстрина авторы связывают с пространственными ограничениями, накладываемыми на реакцию циклизации в комплексе.

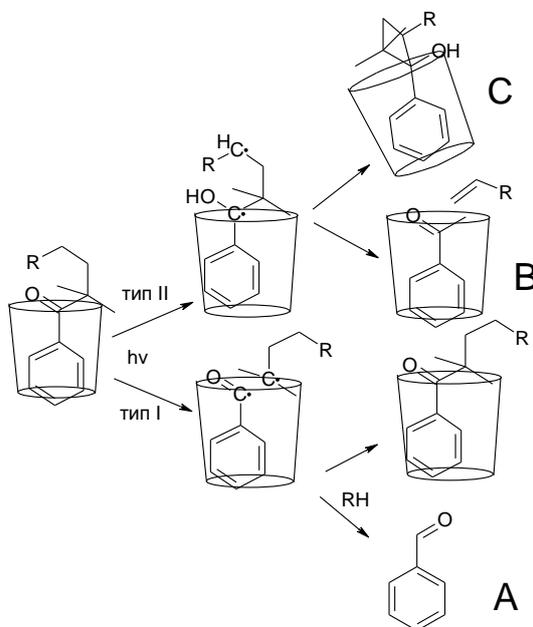


Рисунок 6 - Фотохимические пути превращения фенилалкилкетонов (тип I – гомолитический разрыв связи, тип II – отрыв атома водорода в γ -положении) в присутствии β -CD.

Влияние β -CD на селективность реакции также наблюдали в случае фотолиза α -алкилдибензилкетонов (ДБК) [46] (рисунок 7). Данные соединения давали продукты типа I и типа II в метаноле и бензоле, при этом получалась смесь продуктов рекомбинации радикалов (AA, AB и BB) в соответствии со статистическим распределением, а также небольшое количество продуктов отрыва γ -H. При фотолизе в условиях β -CD продуктов отрыва γ -H не наблюдали, при этом образовывался преимущественно продукт рекомбинации радикалов разного типа (AB).

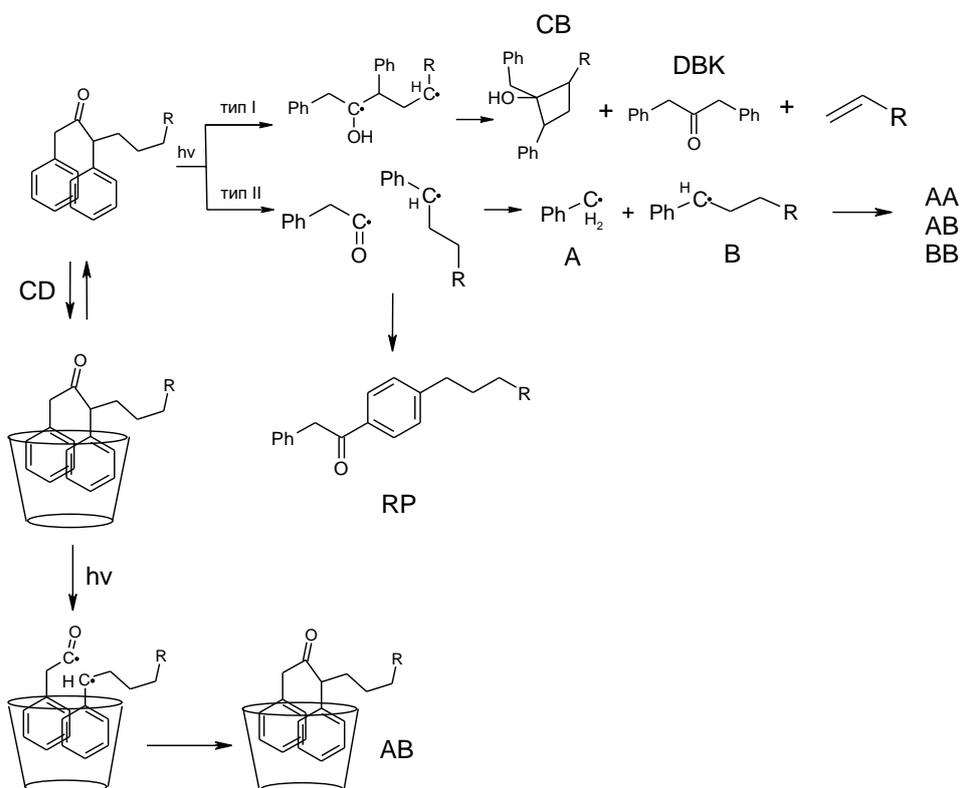


Рисунок 7 - Пути реакции фотолиза α -алкилдибензилкетонов в отсутствии/присутствии β -циклодекстрина.

Авторы связывают данный результат с тем, что геометрия образующегося комплекса не дает возможности оторвать γ -H. Авторами была предложена структура комплекса, согласно которой два фенильных кольца ДБК включены в полость β -CD друг напротив друга, при этом на образовавшиеся в результате фотолиза радикалы накладываются существенные стерические ограничения, в результате чего происходит преимущественно геминальная рекомбинация (рисунок 7).

В реакциях фотоизомеризации включенные в полость молекулы также подвержены стерическим затруднениям, создаваемым циклодекстринами. В условиях, когда облучение

стильбена и п-замещенных стильбенов приводило преимущественно к цис-изомерам ($\geq 80\%$), в растворах β -CD получались преимущественно транс-изомеры (70-90%). Также в присутствии β -CD наблюдали полное подавление фотоциклизации цис-изомеров с образованием производных дигидрофенантрена [47].

В фотохимии карбонильных соединений с высокой энергией триплетного состояния распространены реакции отрыва атома водорода. Монти с соавт. изучали межмолекулярные реакции бензофенона (БФ) [48] и бензоилпиридинов (БП) [49] в комплексах включения с β -CD с помощью время-разрешенных методик. В данных системах молекула β -CD выступает в качестве донора атома водорода для кетона в возбужденном состоянии. Кетон в триплетном состоянии, образующийся в водной фазе, эффективно тушится через включение в полость β -CD с последующим отрывом атома водорода. При тушении возбужденного состояния БФ возникает радикальная пара, состоящая из кетильного радикала и радикала β -CD, которая по спектру аналогична свободному кетильному радикалу, но имеет более короткое время жизни, по сравнению со свободным радикалом. Время жизни триплетной пары определяется двумя параллельными процессами – интеркомбинационной конверсией (ИКК) и выходом радикалов из клетки в объем. В зависимости от размера полости, скорость ИКК может превышать скорость выхода радикалов в объем (напр. в случае β -CD), таким образом распределение продуктов может меняться. Подобное поведение было показано и для хинонов. Например, было установлено, что 2,6-динатриевая соль антрахинондисульфокислоты (AQDS) образует комплекс с β -CD в кислой среде с константой связывания 800 M^{-1} , и при облучении отрывает атом водорода от β -CD с последующей рекомбинацией получившихся радикалов и образованием продукта AQDS-CD, который виден в спектре ^1H ХПЯ (рисунок 8) [50].

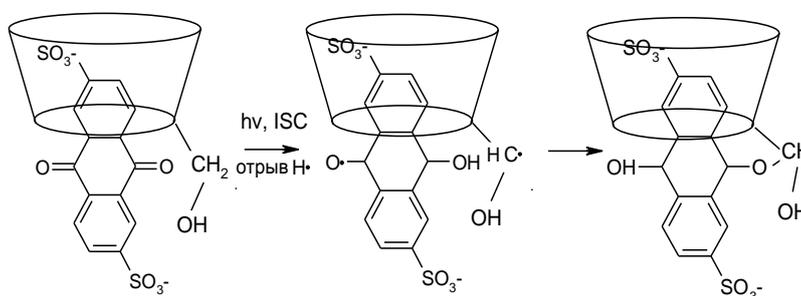


Рисунок 8 - Предложенная авторами [50] реакция AQDS в комплексе с β -CD.

Интересные результаты были получены для ксантона, чье триплетное состояние очень чувствительно к полярности окр. среды. В неполярных растворителях полоса возбуждения

соответствует $n-\pi^*$ переходу, тогда как в полярной среде - $\pi-\pi^*$ переходу. В твердых комплексах наблюдался отрыв атома водорода от β -CD за счет $n-\pi^*$ характера перехода, тогда как в водном растворе сохранялся $\pi-\pi^*$ переход, и ксантон был неактивен. При лазерном возбуждении ксантона в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ М β -CD в воде наблюдалось интенсивное T-T поглощение с максимумом на 580 нм, который спустя доли микросекунды смещался на 602 нм, что говорит о смене неполярного окружения на полярное при выходе ксантона из полости β -CD. Это один из немногих случаев, когда спектры поглощения молекулы в полости CD и в свободном состоянии отличаются достаточно сильно, при этом можно извлекать данные о динамике комплексообразования (в данном случае наблюдаемая константа скорости изменения поглощения (константа скорости релаксации), $k_{\text{obs}}=k_d+k_a[\text{CD}]$, где k_d – константа скорости диссоциации комплекса с возбужденной молекулой, а k_a – константа скорости ассоциации). В данном случае выход ксантона в раствор связан с изменением дипольного момента возбужденного состояния и сопутствующим уменьшением константы связывания с β -CD [13, 51, 52].

Среди прочих реакций, реакции фотоиндуцированного переноса электрона имеют особое значение из-за возможности преобразования и хранения солнечной энергии, а также важной роли данных реакций в живых организмах. В частности, фотоиндуцированный перенос электрона между порфиринами и хинонами привлекает внимание за счет аналогии с первичными процессами фотосинтеза. В работе [53] исследовали влияние β -CD на реакцию тушения замещенного порфирина антрахион-2-сульфонатом (AQS^-), который образовывал комплекс с основным состоянием порфирина, приводящий к тушению его синглетного возбужденного состояния и рекомбинации фотопродуктов в клетке. β -CD препятствовал образованию данного комплекса по причине селективного связывания с AQS^- . В результате возбужденный порфирин за счет интеркомбинационной конверсии из синглетного состояния переходил в триплетное и далее претерпевал диффузионное тушение комплексом AQS^- с β -CD, при этом наблюдалась стабилизация и накопление продуктов переноса электрона. В работе [54] исследовали реакцию переноса электрона между порфирином, пришитым к двум β -CD и «зажатым» между ними, в качестве донора электрона, и тремя типами хинонов, бензохиноном (БХ), нафтохиноном (НХ), и антрахион-2-сульфонатом (АХ) в качестве акцепторов электрона. Наблюдалось тушение флуоресценции порфирина при добавлении НХ и АХ, и наблюдались нелинейные зависимости насыщения их относительного квантового выхода от концентрации хинонов. Напротив, при использовании БХ наблюдалось слабое тушение флуоресценции и линейная зависимость от концентрации БХ. Данные результаты говорят о том, что в отличие от

БХ, НХ и АХ связываются с циклодекстрином, соединенным с порфирином, приводя к эффективному переносу электрона (рисунок 9).

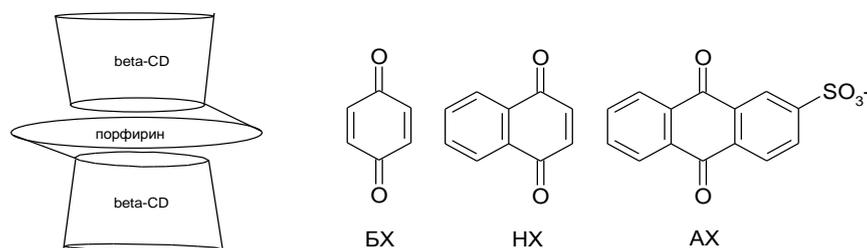


Рисунок 9 - Тушение порфирина, ковалентно связанного с β -CD, 1,4-бензохиноном (БХ), 1,4-нафтохиноном (НХ) и 9,10-антрахинон-2-сульфонатом (АХ).

Для донорно-акцепторных диад с разными мостиками наблюдались интересные результаты, касающиеся селективности и управления реакцией переноса электрона в присутствии β -CD [55]. Были синтезированы диады, состоящие из N-алкил-замещенного виологена и акридина с различными мостиками между ними. Диады с п-толил- и дифенильными мостиками проявляли существенное снижение квантовых выходов флуоресценции и времен жизни в присутствии β -CD, в то время как диада с о-толил-связывающим звеном практически не демонстрировала изменений в присутствии β -CD. Напротив, существенное увеличение квантового выхода флуоресценции и времен жизни наблюдали для диад с гибкими полиметиленовыми мостиками ($n = 1, 3, 11$). Константы скорости переноса электрона оказались в два раза выше в случае диад с п-толил и дифенильными мостиками при образовании комплекса с β -CD, в то время значения k_{ET} были существенно меньше для диад с гибкими метиленовыми мостиками (константа скорости для мостика длиной $n=11$ уменьшилась примерно в 9 раз) (рисунок 10).

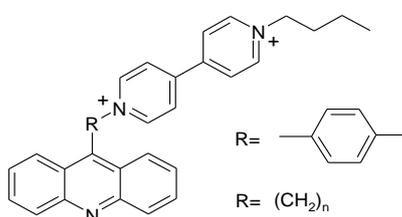


Рисунок 10 - Донорно-акцепторная диада с жестким/гибким мостиком.

В соответствии с данными, полученными с помощью циклической вольтамперометрии, 2D ЯМР, COSY и NOESY, и экспериментами по лазерному импульсному фотолизу, образование комплекса β -CD с диадами с алифатическими промежуточными звеньями

приводит к выпрямлению «сэндвичевой» структуры, тогда как диады с жесткими арильными промежуточными звеньями подвергаются особому выравниванию донора и акцептора диады в одной плоскости, по сравнению со свободной диадой, что приводит к увеличению эффективности переноса электрона между донором и акцептором. В спектре 2D NOESY диады с п-толильным мостиком в отсутствие β -CD кросс-пики в ароматической области отсутствовали. Однако в присутствии β -CD наблюдались положительные пики между ароматическими протонами донора и акцептора. Данные результаты, по мнению авторов, были связаны с расположением ароматических фрагментов диады в одной плоскости в присутствии циклодекстрина, что и приводит к увеличению эффективности переноса электрона.

1.1.4. Определение констант связывания для комплексов с циклодекстринами

Для определения термодинамических характеристик образования комплексов с циклодекстринами используют широкий набор методов, включая микрокалориметрию, электронные спектры поглощения, циркулярный дихроизм, флуоресценцию (стационарную и время-разрешенную), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), хроматографию, капиллярный электрофорез, электрохимические методы, и т.д. Так, в одной из первых работ, посвященных подобного рода нековалентно связанным комплексам [56], с помощью спектрофотометрии исследовали Ван-дер-Ваальсовы комплексы йода с ароматическими углеводородами. В частности, наблюдали образование дополнительного пика в УФ области поглощения, относящегося к комплексу. В данной работе был предложен метод определения константы связывания путем анализа линейной зависимости обратного поглощения комплекса йода с углеводородами от обратной концентрации углеводорода, который был назван в честь авторов данной работы (метод Бенеши-Гильдебранда). В случае комплексов с циклодекстринами спектрофотометрия также широко используется для определения константы образования комплекса (константы связывания), т.к. полость циклодекстрина моделирует неполярный растворитель, при этом известно, что практически всегда при переходе молекулы из полярного растворителя в неполярный ее коэффициент экстинкции увеличивается, а спектр сдвигается в более длинноволновую область. Рассмотрим применение метода Бенеши-Гильдебранда на примере следующей реакции: $H + G = HG$, где H – молекула хозяина, G – молекула гостя, HG – комплекс. В спектре поглощения мы наблюдаем поглощение всех трех молекул с соответствующими коэффициентами поглощения – $A = A^{HG} + A^H + A^G$. При использовании начального условия, $[G] \gg [H]$, следует, что $A = A^{HG} + A^G$. A_0 –

коэффициент поглощения в отсутствие циклодекстрина, тогда $\Delta A = A - A_0$ – изменение поглощения. Исходя из закона Бугера-Ламберта-Бера,

$$\Delta A = \varepsilon^{HG} [HG] \cdot l + \varepsilon^G [G] \cdot l - \varepsilon^G [G]_0 \cdot l,$$

где ε^{HG} , ε^G – коэффициенты экстинкции гостя в свободном и закомплексованном состоянии, l – длина кюветы, $[HG]$, $[G]$, $[G]_0$ – концентрации комплекса, свободного G , и изначальная концентрация G . Далее, исходя из условия, что $[G]_0 \gg [H]_0$ получается, что $[G] = [G]_0$. Если условиться, что $\Delta\varepsilon$ представляет собой $\varepsilon^{HG} - \varepsilon^G$, то $\Delta A = \Delta\varepsilon [HG]$. Далее, поскольку $[HG] = \frac{[H]_0 K_a [G]_0}{1 + K_a [G]_0}$, получается $\Delta A = \Delta\varepsilon \frac{[H]_0 K_a [G]_0}{1 + K_a [G]_0}$, где K_a – константа образования комплекса. Данное выражение можно привести к более аккуратному виду,

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{l \Delta\varepsilon [H]_0 K_a [G]_0} + \frac{1}{l \Delta\varepsilon [H]_0}.$$

Таким образом, должна получиться линейная зависимость $1/\Delta A$ от $1/[G]_0$, где из наклона прямой $\frac{1}{\Delta\varepsilon [H]_0 K_a}$ можно определить K_a . Из отсечки можно получить данные о $\Delta\varepsilon$.

Еще одним из наиболее удобных и точных методов для получения константы образования комплекса является ЯМР-титрование, при этом, как правило, в качестве зависимого параметра используют хим. сдвиг протонов молекулы гостя или хозяина из-за его чувствительности к смене ближайшего окружения. Кратко рассмотрим данный метод при условии быстрого обмена, который чаще всего наблюдается для подобных систем, $\frac{1}{\tau} \gg \omega_G - \omega_{HG}$, где ω_G – резонансная частота молекулы гостя в свободном состоянии, а ω_{HG} – резонансная частота молекулы гостя в полностью закомплексованном состоянии, τ – приведенное время обмена. В спектре из двух линий мы наблюдаем усредненную по частоте линию с частотой $\omega = p_G \cdot \omega_G + p_{HG} \cdot \omega_{HG}$, где p_G и p_{HG} – вероятности нахождения молекулы гостя в свободном состоянии и, соответственно, в комплексе. Вероятности можно заменить на соответствующие мольные доли, χ_G и χ_{HG} . Заменяя резонансные частоты на хим. сдвиги, и исходя из того, что $\chi_G + \chi_{HG} = 1$, можно записать:

$$\delta = \delta_{HG} \cdot \chi_{HG} + \delta_G (1 - \chi_{HG}) = \chi_{HG} (\Delta\delta) + \delta_G, \text{ где}$$

$$\Delta\delta = \delta_{HG} - \delta_G, \text{ а } K_a = \frac{x_{HG}}{(G_0 - x_{HG})(H_0 - x_{HG})}. \text{ Подставляя решение для } x_{HG} \text{ в уравнение}$$

$$\delta = \frac{x_{HG}}{[G]_0} (\Delta\delta) + \delta_G, \text{ получаем уравнение:}$$

$$\delta - \delta_G = \frac{\Delta\delta}{2 \cdot [G]_0} (a - \sqrt{a^2 - 4 \cdot [G]_0 \cdot [H]_0}),$$

где $a = ([H]_0 + [G]_0 + 1/K_a)$, $[H]_0$ – начальная концентрация «хозяина», $[G]_0$ – начальная концентрация «гостя». Нелинейное фитирование зависимости $\delta - \delta_G$ от концентрации $[H]_0$ позволяет получить константу K_a . На рисунке 11 приведены модельные зависимости $\delta - \delta_G$ от $[H]_0$ при разных константах K_a .

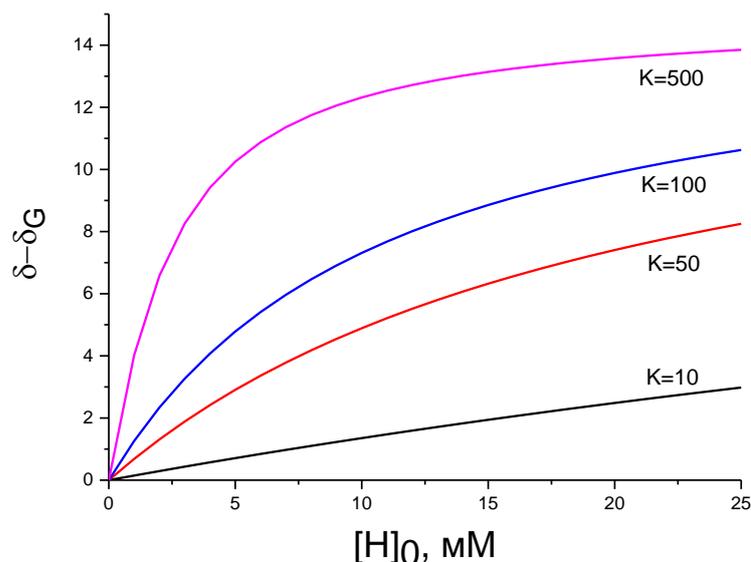


Рисунок 11 - Модельные зависимости наблюдаемого хим. сдвига от концентрации «хозяина» при разных константах образования комплекса (K_a), $[G]_0 = 1$ мМ, $\Delta\delta = 15$ (Гц).

Однако для правильного определения константы связывания необходимо знать стехиометрию комплекса, поскольку, как указано выше, она может отличаться от соотношения 1:1. Для определения стехиометрии используют график Джоба [57, 58], который представляет собой график зависимости физического параметра, напр. сдвига полосы поглощения в спектрах UV-Vis или хим. сдвига в спектре ЯМР, от соотношения мольных долей G и H в растворе. В результате получается колоколообразная функция с максимальным изменением физического параметра, соответствующим стехиометрии комплекса, т.е. в случае стехиометрии 1:1, максимум функции приходится на соотношение $\chi_G : \chi_{HG} = 1$, в случае 1:2 - $\chi_G : \chi_{HG} = 1:2$, и т.д. Наглядные примеры графиков Джоба для комплексов с разной стехиометрией представлены в работе [58]. При использовании спектрофотометрии в методе Джоба необходимо учитывать следующие условия: 1) оптическая система должна подчиняться закону Бугера-Ламберта-Бера 2) следует избегать образования многоступенчатых комплексов (то есть образование одной из ступеней должно существенно доминировать над образованием других ступеней) 3) суммарная концентрация реагентов должна оставаться постоянной. 4) pH и ионная

сила должны оставаться постоянными. Для увеличения точности полученных данных эксперимент следует проводить на разных длинах волн и при разных суммарных концентрациях.

Помимо термодинамического определения константы связывания, т.е. выражая константу через отношение равновесных концентраций, $K_a = \frac{[HG]}{[G][H]}$, ее можно определять и

кинетически - как отношение констант скоростей образования и распада комплекса, $K_a = \frac{k_a}{k_d}$

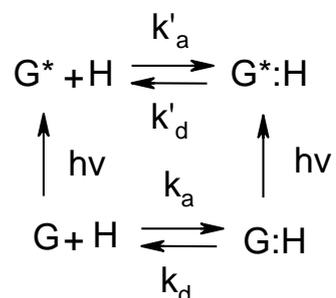
[59]. Поскольку из термодинамических характеристик нельзя получить константы скорости образования/распада комплекса, и кинетика образования/распада может определяться скоростями вплоть до диффузионных, для определения констант скорости необходима экспериментальная система с высоким временным разрешением, создающая возмущение, которое выводит систему из равновесия, с последующим мониторингом кинетики релаксации системы к равновесию. В качестве подобного возмущения можно использовать, например, температурный скачок, создаваемый лазером или электрическим током. Интересные данные были получены при применении данного метода для исследования динамики образования/диссоциации комплексов α -CD с производными 3'-алкил-4'-гидроксифенилазо-1-нафталин-4-сульфоната (**1**). В исследовании сравнивали динамику комплексообразования **1** с/без алкильных заместителей (метил, этил) по орто-положению в фенильном кольце с фенолят-ионом **1** с такими же заместителями. Была установлена линейная зависимость наблюдаемой скорости релаксации от концентрации α -CD. Константы ассоциации и диссоциации были получены в соответствии с выражением для наблюдаемой константы, $k_{obs} = k_a[CD] + k_d$. Поскольку полость α -CD слишком мала для нафталинового фрагмента **1**, только фенильное кольцо могло входить внутрь α -CD. Оказалось, что константы связывания гидроксифенильного фрагмента **1** и фенолят-иона близки друг к другу (270 M^{-1} и 650 M^{-1} , соответственно). Однако наличие заряда приводит к уменьшению констант скорости образования и диссоциации комплекса приблизительно на два порядка. Полученные кинетическим путем константы связывания оказались приблизительно равные тем, полученным из термодинамических экспериментов [13]. Добавление в фенильное кольцо орто-заместителей (метильной и этильной группы) привело к снижению константы скорости образования комплекса, что скорее всего означает появление существенного пространственного затруднения при проникновении фенильной группы внутрь полости α -CD, при этом также уменьшается и константа диссоциации. Судя по данным для фенолят-иона, указанные эффекты от наличия

заряда и заместителей в фенильном кольце действуют аддитивно на величину констант образования/диссоциации комплекса.

1.1.5. Влияние состояния молекулы «гостя» на стабильность комплексов с циклодекстринами

Как было указано выше, стабильность комплекса определяется многими факторами, и, как следствие, зависит от состояния молекулы гостя (ион/нейтральная/возбужденная молекула, и т.д.). В своей работе, [4], Ангель Кайфер рассматривал влияние окислительно-восстановительных реакций на константу образования комплекса. Так, в исследовании было показано, что по мере восстановления дикатиона замещенного виологена увеличивается константа связывания комплекса. Таким образом, дикатион виологена не образует комплекс с β -циклодекстрином, одноэлектронное восстановление с образованием монокатиона приводит к слабому связыванию с β -CD, и полное восстановление до нейтральной молекулы приводит к сильному связыванию. Данные идеи были впоследствии распространены на дендримеры с большим количеством «гостевых» ферроценовых групп (при этом для ферроцена была получена обратная, по отношению к виологенам, зависимость константы образования комплекса с β -CD от степени окисления), в частности, при использовании дендримеров с 4, 8 или 16 ферроценовыми группами на поверхности с β -CD удастся получить растворимые супрамолекулярные структуры с большими молекулярными весами, которые в случае с ферроценовыми группами можно легко разрушить путем их окисления [60]. Оптическое возбуждение молекулы с образованием электронно-возбужденного состояния также может существенно влиять на стабильность комплекса. Так, например, в работе [61] приведены значения констант в основном состоянии и в возбужденном для некоторых молекул: константа образования комплекса для ксантона в основном состоянии равна $1100 \pm 200 \text{ M}^{-1}$, в то время как в триплетном возбужденном состоянии она равна $70 \pm 10 \text{ M}^{-1}$. Для 1-нафтил-1-этанола константа образования комплекса в основном состоянии равна прибл. $500 \pm 80 \text{ M}^{-1}$, а для возбужденного триплетного состояния $1000 \pm 600 \text{ M}^{-1}$. Возбужденные состояния молекул стоит рассматривать как другие соединения в рамках образования комплексов «гость-хозяин», поскольку с возбуждением изменяются длины связей, геометрия молекулы, дипольный момент, и изменение данных параметров может оказывать существенное влияние на стабильность комплексов. Следует отметить, что указанные выше методы UV-Vis и ЯМР подходят для определения константы образования комплекса для долгоживущего «гостя». Однако если молекула гостя является короткоживущей, необходимо использовать методы с более высоким

временным разрешением, например лазерный импульсный фотолиз, флуоресценцию, метод лазерного температурного скачка, и др. [13]. Рассмотрим реакцию с возбуждением лазером молекулы «гостя» с образованием короткоживущего состояния в присутствии «хозяина»:

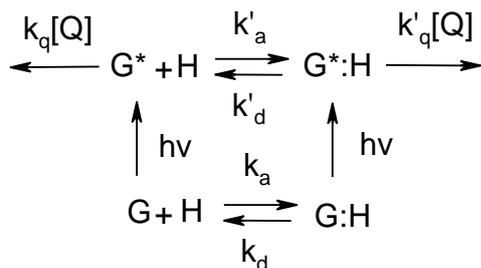


Рассмотрим первый вариант, когда время жизни возбужденного состояния (τ) существенно короче времени установления нового равновесия между G^* и $G^*:H$ ($\frac{1}{k'_a[H] + k'_d}$).

Данную ситуацию можно часто наблюдать для синглетно-возбужденных состояний. В этом случае можно использовать, например, различие во временах жизни G^* и $G^*:H$, соответствующие полосы в спектре флуоресценции (если они отличаются) для определения мольных долей G^* и $G^*:H$, которые в данном случае должны соответствовать константе связывания для гостя в основном состоянии, K_a . Если же возбужденные состояния G^* и $G^*:H$ живут долго, то между ними успевает установиться новое равновесие с константой $K'_a = \frac{k'_a}{k'_d}$.

Для исследования кинетики долгоживущего, например, триплетного состояния «гостя», можно использовать лазерный импульсный фотолиз, однако существенным ограничением является то, что G^* и $G^*:H$ должны иметь разные полосы поглощения, чтобы зафиксировать перераспределение концентраций.

Если время жизни возбужденных состояний G^* и $G^*:H$ одного порядка со временем установления равновесия между G^* и $G^*:H$, то наблюдаемая константа дезактивации, $k_{\text{набл}}$, будет включать в себя константы скорости образования/распада комплекса и константы дезактивации возбужденного состояния, k_G^0 и $k_{G:H}^0$. В этом случае константы образования и диссоциации комплекса с возбужденным состоянием, k'_a и k'_d , можно получить только в том случае, если физические параметры G^* и $G^*:H$, например, поглощение, будут отличаться. Проблема состоит в том, что зачастую физические параметры G^* и $G^*:H$ отличаются крайне незначительно. Для преодоления данного ограничения можно использовать методику с добавлением тушителя. Схема реакций при этом будет выглядеть следующим образом:



Добавление тушителя приводит к конкурентному тушению G^* и $G^*:H$ с константами скорости k_q и k'_q , соответственно. Информацию о k'_a и k'_d в данном случае можно получить, если k_q и k'_q различны. Например, если $k_q \gg k'_q$, тушение «гостя» в гомогенной фазе при высоких концентрациях тушителя Q происходит настолько быстро, что лимитирующей стадией дезактивации молекулы гостя в системе G^* и $G^*:H$ будет являться выход молекулы «гостя» из комплекса $G^*:H$ (k'_d) или тушение $G^*:H$ (k'_q). Если же k_q и k'_q одного порядка, но много меньше скорости установления равновесия ($\frac{1}{k'_a[H] + k'_d}$), то систему $G^*:H$ и G^* можно рассматривать в равновесии, и наблюдаемая константа дезактивации будет являться суперпозицией индивидуальных констант скорости тушения с соответствующими весами, $k_{obs} = x_{G^*} k_q + x_{G^*:H} k'_q$. Таким образом, данная методика позволяет получить значения констант скорости образования и распада комплекса даже в том случае, если спектры поглощения G^* и $H:G^*$ не отличаются. Методика с использованием тушителя также может быть использована для измерения константы ассоциации молекул тушителя с «хозяином». Например, если в отсутствие «хозяина» тушение происходит со скоростью, близкой к диффузионной, а также в том случае, если константа переноса электрона в гомогенном растворе близка к той внутри/рядом с циклодекстрином (проверить это можно путем проведения реакции в растворителе, обладающим диэлектрической проницаемостью, схожей с той в полости/ближайшем окружении циклодекстрина, т.е. той областью, где протекает реакция), скорость тушения $G^*:H$ будет определяться именно константой ассоциации тушителя с комплексом $G^*:H$ [13]. Третий, наиболее сложный случай соответствует ситуации, когда время жизни возбужденного состояния (время тушения) одного порядка со временем установления равновесия. В общем случае, спад поглощения G^* и $G^*:H$ будет определяться суммой двух экспонент,

$$A_{G^*}(t) + A_{G^*:H}(t) = A_1 \cdot e^{-\gamma_1 t} + A_2 \cdot e^{-\gamma_2 t}, \text{ где}$$

$$\gamma_{1,2} = \frac{1}{2} (k_q[Q] + k'_d[H] + k'_q[Q] + k'_d \pm \sqrt{(k_q[Q] + k'_d[H] - k'_q[Q] - k'_d)^2 + 4k'_d k'_q[H]}),$$

а A_1 и A_2 зависят от начальной концентрации G^* и $G^*:H$ и констант $k_q[Q]$, $k'_q[Q]$ и $k'_a[H]$, k'_d . Если $k'_a[H]$, $k'_d \gg k_q[Q]$, $k'_q[Q]$, то $A_1 \ll A_2$, и поэтому наблюдают только одну более медленную экспоненту с константой γ_2 . Если $k'_a[H]$, $k'_d \leq k_q[Q]$, $k'_q[Q]$, то A_1 и A_2 выравниваются, и проявляются обе экспоненты. Все варианты данной схемы подробно рассмотрены в работе Джеффри Зеемана [62]. Если использовать высокую концентрацию «хозяина», чтобы доля гостя в гомогенной фазе была мала, по сравнению с долей комплекса, кинетика дезактивации возбужденного состояния будет определяться моноэкспонентой с наблюдаемой константой

$$k_{набл} = k'_d + k'_q[Q] - \frac{k'_d \cdot k'_a[H]}{k_q[Q] + k'_a[H]}.$$

Таким образом, $k_{набл}$ нелинейно зависит от концентрации тушителя, $[Q]$. При высокой концентрации тушителя зависимость становится близкой к линейной, $k_{набл} = k'_d + k'_q[Q]$, при этом по наклону можно определить k'_q , а отсечка по оси y будет соответствовать константе диссоциации комплекса, k^*_d .

1.2. Метод химической поляризации ядер (ХПЯ)

Представленные в литературе фотохимические реакции в присутствии циклодекстрина изучали преимущественно стандартными спектроскопическими методами, включая лазерный импульсный фотолиз, стационарную и время-разрешенную флуоресценцию, циркулярный дихроизм, и т.д. Они имеют определенные преимущества, напр. высокую чувствительность и временное разрешение, но одновременно существуют и недостатки, например, в виде достаточно низкого спектрального разрешения оптических спектров, которое часто приводит к накладыванию друга на друга полос, характерных для определенных интермедиатов и продуктов. Как следствие, не всегда возможно точно установить полный механизм фотореакции. Если в подобных случаях реакции протекают через свободнорадикальный механизм, то зачастую метод химической поляризации ядер (ХПЯ) позволяет получить гораздо более точную информацию об интермедиатах и продуктах реакции [16, 17]. Также время-разрешенный вариант ХПЯ (ВР-ХПЯ) позволяет изучать кинетику радикальной реакции и получать важные данные о динамике промежуточных частиц.

Впервые явление химической поляризации было обнаружено приблизительно 50 лет назад независимо в двух группах [63, 64]. Данное явление заключалось в появлении аномальных полос поглощения и эмиссии в спектрах ЯМР в радикальных реакциях. Первые

предложенные механизмы данного явления и результаты более подробного изучения явления с различными примерами были опубликованы в работах [65-67]. На протяжении следующих десятилетий данный метод активно использовали для установления структуры интермедиатов радикальных реакций, а также механизмов радикальных реакций. Область применения ХПЯ включает в себя реакции переноса электрона с образованием радикалов и ион-радикалов, которые встречаются повсеместно, в том числе в биологических системах, включая такие фундаментальные процессы, как фотосинтез и процессы, происходящие в ходе дыхательной цепи в митохондриях [68, 69], механизмы которых, несмотря на продолжительные исследования, до сих пор до конца не установлены. Также важность представляют реакции переноса электрона на большие расстояния в белках [70], которые используются в качестве систем передачи сигналов в клетках, и которые происходят также через образование радикальных пар. ХПЯ также может использоваться как метод обнаружения доступных со стороны растворителя аминокислотных остатков белка при его частичном фолдинге, т.о. можно исследовать структуру белка в «развернутом» и «свернутом» состояниях и кинетику фолдинга [71-74].

Для моделирования переноса электрона при участии белков в качестве модельных соединений выступали ароматические аминокислоты, которые показали хорошие результаты в отношении ХПЯ. Такими аминокислотами являются тирозин, триптофан, гистидин. В качестве красителей исходно активно использовались флавины [75-78], но также используются другие красители, например, виологены [79], порфирины [80], при этом, например, в целях установления структуры белка наиболее эффективными являются небольшие и неселективные по отношению к аминокислотам красители, которые имеют контакт с широким диапазоном аминокислот и максимальную площадь контакта с белком. Метод ХПЯ также зарекомендовал себя как эффективный метод изучения не только простых радикальных реакций, но и более сложных биологических реакций с участием белков и других супрамолекулярных структур, с развитием твердотельной ХПЯ и др. [81, 82].

На настоящее время установлено несколько механизмов образования ХПЯ. Наиболее распространенным является механизм, основанный на радикальной паре. Суть его заключается в появлении ядерной спиновой поляризации за счет разной скорости синглет-триплетной конверсии в радикальной паре для ядер с разной проекцией спина на направление внешнего поля. Для демонстрации механизма положим, что у нас есть радикальная пара ($R_1 \bullet \bullet R_2$), где у одного радикала есть протон, $H-R_2$. Допустим, что пара родилась в синглетном состоянии (напр. вследствие распада молекулы на два радикала). После рождения синглетное состояние пары не является собственным для гамильтониана и представляет собой суперпозицию

состояний с нулевой проекцией спина ($S=0$ и T_0 – триплетное состояние с проекцией полного спина 0). Обозначим тогда волновые функции, которые соответствуют двум состояниям с нулевой проекцией спина, $|1\rangle: c_1|S\rangle + c_2|T_0\rangle$ и $|2\rangle: c_1|T_0\rangle - c_2|S\rangle$. Решение нестационарного уравнения Шредингера для суперпозиции двух состояний, в котором пребывает пара сразу после ее образования в синглетном спиновом состоянии, имеет следующий вид:

$$\psi = C_1 e^{\frac{-iE_1 t}{\hbar}} |1\rangle + C_2 e^{\frac{-iE_2 t}{\hbar}} |2\rangle.$$

Подставляя соответствующие уровни энергии E_1 и E_2 и явный вид функций $|1\rangle$ и $|2\rangle$, и учитывая, что в начальный момент времени мы стартуем с состояния $|S\rangle$, что можно использовать как граничное условие, мы получаем следующий вид функции:

$$\psi = \cos\left(\frac{1}{2}\Delta\omega t\right) |S\rangle - i \sin\left(\frac{1}{2}\Delta\omega t\right) |T_0\rangle, \text{ где}$$

$\frac{1}{2}\Delta\omega$ - есть частота осцилляции между триплетным и синглетным состоянием, однако с другой стороны $\Delta\omega$ является разностью частот соответствующих переходов в спектре ЭПР. Следовательно,

$$\Delta\omega = \Delta g \frac{\beta B}{\hbar} + \frac{1}{\hbar} [\sum a_{1i} m_i - \sum a_{2j} m_j], \text{ где}$$

Δg - разность g-факторов радикалов, a_{1i} и a_{2j} - константы СТВ радикалов с соответствующими протонами. В нашем случае, для двух радикалов, при наличии протона у одного из радикалов, принимая во внимание сильное поле, направленное вдоль оси z, выражение для частоты S- T_0 конверсии принимает следующий вид: $\Delta\omega = \Delta g \frac{\beta B}{\hbar} + \frac{1}{\hbar} a m_z$. Для формирования интегральной поляризации необходимо, чтобы Δg и a не были равны нулю [83]. В зависимости от мультиплетности пары при рождении и мультиплетности, при которой происходит рекомбинация (как правило, рекомбинация происходит из синглетного состояния, но для ион-радикалов также возможна рекомбинация из триплетного состояния [84]), продукты геминальной рекомбинации будут обогащены спинами $m_z = \frac{1}{2}$ или $m_z = -\frac{1}{2}$, соответственно, в объем будут выходить радикалы с ядрами с противоположным спином. Первичная рекомбинация радикальных пар происходит в наносекундном диапазоне и называется геминальной. Радикальная пара и близлежащее пространство часто называются «клеткой». В книге А. Л. Бучаченко [83] приведена теория, описывающая первичные и вторичные столкновения в клетке. В рамках данной диссертации мы не будем подробно останавливаться

на данной теории. Однако следует сказать, что для эффективной триплет-синглетной конверсии, необходимо, чтобы радикалы находились на некотором расстоянии друг от друга, поскольку обменное взаимодействие (J), экспоненциально зависящее от расстояния между радикалами, выравнивает частоту $S-T_0$ переходов для разных спиновых состояний и препятствует формированию поляризации. Вышедшие в объем радикалы встречаются также с образованием радикальных пар, однако в связи с тем, что данные пары некоррелированы, мультиплетность данных пар зависит только от статистического фактора. $1/4$ пар встречаются в синглетном состоянии и $3/4$ в триплетном. При этом пары, образованные в T_0 и S состоянии могут также претерпевать синглет-триплетную конверсию, приводя к появлению поляризации. Образование радикальных пар в объеме (F-пар) происходит, пока радикалы присутствуют в растворе, т.е. на временах порядка 10^{-6} - 10^{-3} с. Ниже на рисунке 12 для наглядности представлена схема всего процесса:

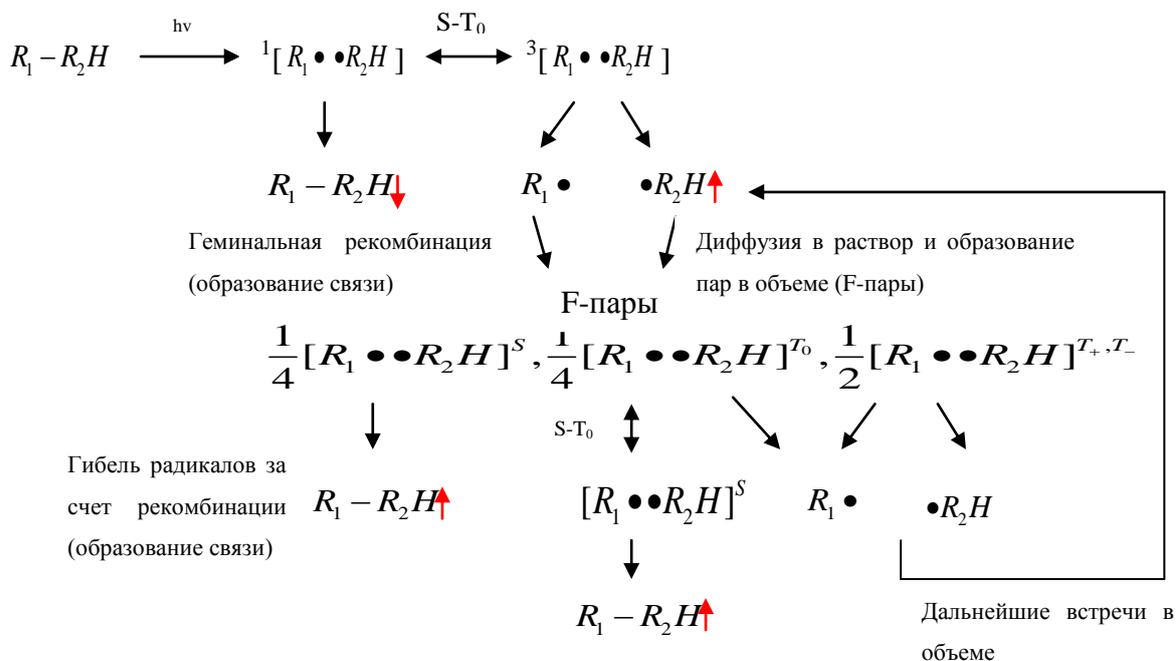


Рисунок 12 - Схема формирования ХПЯ в РП.

В своей работе [85] Роберт Каптейн вывел правила, которые в подавляющем большинстве случаев можно применить к нахождению знака поляризации, как интегральной, так и мультиплетной. Под интегральной поляризацией понимают ориентацию ядерных спинов относительно поля, положительную поляризацию (спектр поглощения) или отрицательную поляризацию (спектр эмиссии). Мультиплетный эффект обозначает упорядоченность линий в спектре мультиплета (линия эмиссии в более слабом поле, и линия поглощения в более сильном поле обозначается типом ЕА (от слов emission и absorption), если же линия эмиссии находится в

более сильном поле, а линия поглощения в более слабом, тогда имеет место тип АЕ, см. рисунок 13):

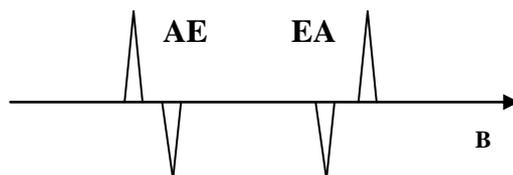


Рисунок 13 - Схематичное изображение разных типов линий ХПЯ в спектре ЯМР.

Следуя данным правилам, знак интегральной ХПЯ (Γ) можно определить из следующего выражения: $\Gamma = \mu \cdot \varepsilon \cdot \Delta g \cdot a$, где $\mu = +1$ или -1 для триплетного и синглетного предшественника, соответственно; $\varepsilon = +1$ или -1 для, соответственно, продуктов геминальной рекомбинации и рекомбинации в объеме; Δg - знак разницы g-факторов радикалов, а a - знак константы СТВ радикала с соответствующим протоном.

В случае мультиплетного эффекта, знак можно определить из следующего выражения: $\Gamma = \mu \cdot \varepsilon \cdot a_i \cdot a_j \cdot J_{ij} \cdot \sigma_{ij}$, где знаки μ и ε , по аналогии с предыдущим выражением, определяются мультиплетностью предшественника, и объемной/геминальной рекомбинацией, a_i и a_j знаки констант СТВ с ядрами i и j , J_{ij} - знак константы спин-спинового взаимодействия для ядер i и j , а $\sigma_{ij} = +1$, если ядра i и j принадлежат одному радикалу, и -1 , если разным радикалам. Для мультиплетного эффекта типа ЕА $\Gamma > 0$, для типа АЕ, $\Gamma < 0$.

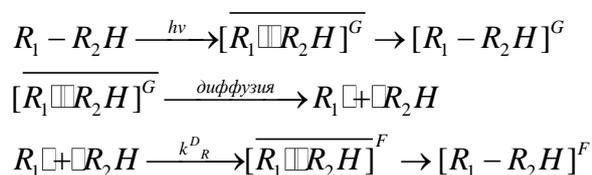
Первые работы, посвященные количественной характеристике кинетики радикальных реакций, преимущественно фотолиза различных кетонов, с помощью ХПЯ, были выполнены Клоссом, Фолленвайдером, Фишером [86-89]. Следует отметить, что с помощью время-разрешенной ХПЯ можно изучать реакции вырожденного переноса электрона (переноса электрона с/на диамагнитную молекулу того же сорта), которые невозможно изучать другими методами.

Исходя из того, что первоначально соотношение спинов протонов составляло приблизительно 1:1 для спинов $1/2$ и $-1/2$, следует ожидать, что с течением времени положительная геминальная поляризация будет компенсирована отрицательной поляризацией в ходе радикальных реакций. Однако следует учитывать высокую скорость ядерной релаксации в радикалах, характерное время которой составляет порядка 10^{-4} - 10^{-6} с для органических радикалов, и которая приводит к недокомпенсации. А за счет того, что поляризация переносится в диамагнитные продукты, ее можно наблюдать в рамках диамагнитной релаксации, которая, как правило, составляет порядка 0.1-10 с. Благодаря импульсному ЯМР

(учитывая, что длительность импульса порядка микросекунды), можно разделить вклад от геминальной поляризации и от поляризации, возникающей в F-парах, в отличие от традиционного ЯМР, где разделение геминальной и F-парной поляризации невозможно. Однако ввиду технических трудностей разрешить геминальную кинетику ХПЯ, которая происходит за 10^{-7} - 10^{-8} с, практически невозможно.

Основным преимуществом время-разрешенной ХПЯ, по сравнению с другими время-разрешенными физико-химическими методами, является высокое спектральное разрешение. Действительно, ХПЯ имеет все преимущества ЯМР со спектральным разрешением до десятых частей герца благодаря детектированию поляризации уже в диамагнитных соединениях. В сравнение можно привести ЭПР и оптические методы, которые обладают высоким временным разрешением (до 10^{-15} с в случае оптических методов), но низким спектральным разрешением. Для ЭПР ширины составляют 10^4 - 10^7 Гц.

Для количественного описания кинетики поляризации был предложен подход, разработанный Фолленвайдером и Фишером на примере фотолиза алифатических кетонов [87, 90]. Рассмотрим данный подход на примере схемы фотолиза соединения R_1-R_2H с одним ядром, в результате которого образуются радикалы $R_1\cdot$ и $\cdot R_2H$.



Кинетическая зависимость суммарной концентрации радикалов (R) определяется отношением для концентрации радикалов, участвующих в бимолекулярной реакции:

$$R(t) = \frac{R_0}{1 + k_R \cdot R_0 \cdot t}. \text{ Кинетика поляризации в радикалах описывается следующим выражением:}$$

$$\frac{dP(R_2)}{dt} = -k_R P_{R_2} R(t) - k_R \beta R^2(t) - \frac{P(R_2)}{T_1},$$

а кинетика поляризации в диамагнитных продуктах описывается выражением:

$$\frac{dP(R_1-R_2H)}{dt} = k_R P_{R_2} R(t) + k_R \beta R^2(t),$$

где $P(R_2)$ и $P(R_1-R_2H)$ – поляризация в радикалах и в продуктах, k_R – константа скорости рекомбинации (образования связи), T_1 – парамагнитная релаксация в радикалах, β представляет собой коэффициент усиления, пропорциональный величине геминальной поляризации (

$\beta = \frac{\gamma P^G}{R_0}$), где γ приблизительно равно 3 для триплетного предшественника и -1 для синглетного предшественника. Данный подход с триплетными предшественниками был апробирован в ряде работ. С помощью него, к примеру, исследовали модельные реакции переноса электрона/атома водорода с аминокислотами и дипептидами [16, 17], при этом были получены данные о константах скорости вырожденного переноса электрона и времени ядерной (T_{1N}) релаксации для разных протонов в радикале. Следует отдельно отметить чувствительность времени ядерной релаксации (T_{1N}) к размеру молекулы, что связано с зависимостью скорости релаксации от вращательного времени корреляции молекулы ($\langle \tau_c \rangle$) – времени, за которое молекула поворачивается на один радиан [91]. Действительно, в рамках теории Редфилда можно написать следующее уравнение для спин-решеточной скорости релаксации, $1/T_1: T_1^{-1} \propto V^2 \tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2)$, где V представляет собой матричный элемент дипольного взаимодействия между ядрами в диамагнитной молекуле и между ядром и электроном в парамагнитной молекуле, ω_0 - ларморовская частота, τ_c - вращательное время корреляции молекулы. Ранее, для радикалов (R), образующих жесткий сферически симметричный комплекс с циклодекстрином только с одним изотропным временем корреляции, высказывалось предположение, что максимальное изменение времени релаксации будет равно $T_1(R)/T_1(R_{CD}) = (D_{\text{пост}}(R)/D_{\text{пост}}(R_{CD}))^3$, где $T_1(R)$ и $T_1(R_{CD})$ – времена ядерной релаксации радикала в свободном состоянии и в комплексе с циклодекстрином, а $D_{\text{пост}}(R)$ и $D_{\text{пост}}(R_{CD})$ – коэффициенты поступательной диффузии радикала в свободном состоянии и в комплексе с циклодекстрином [92]. В то же время, радикалы, которые образуют комплекс и чей размер меньше размера внутренней полости циклодекстрина, демонстрировали анизотропное вращение в комплексе с характерными временами корреляции τ_{\parallel} (вращение вокруг оси циклодекстрина) и τ_{\perp} , при этом время τ_{\parallel} может быть на порядок короче τ_{\perp} [93, 94]. Следовательно, в качестве τ_c можно принять усредненное для вращения вокруг осей хуз время корреляции $\langle \tau_c \rangle$. В комплексе с циклодекстрином среднее вращательное время корреляции $\langle \tau_c \rangle = \sqrt{\tau_{\parallel} \tau_{\perp}}$, а «параметр анизотропии» $N = \tau_{\perp} / \tau_{\parallel} \gg 1$ включенной в комплекс частицы [94] будет отличаться от значения $\langle \tau_c \rangle$ для свободного состояния ($N \approx 1$).

1.3. Выводы к литературному обзору и постановка задачи

Выводы к литературному обзору:

1. Циклодекстрины могут изменять пути реакции и влияют на реакционную способность включенных молекул.

2. Стабильность комплекса и динамика комплексообразования с циклодекстринами зависят от состояния, в котором находится молекула «гостя».

3. В литературе слабо раскрыта тематика образования комплексов циклодекстринов с короткоживущими молекулами, в том числе изменение стабильности комплекса при изменении состоянии молекулы «гостя».

Постановка задачи:

1. Определить и сравнить константы связывания 2,2'-дипиридила (DP) в основном и возбужденном состоянии с β -циклодекстрином (β -CD). Установить механизм и оценить константу тушения DP в возбужденном состоянии в комплексе с β -CD N-ацетил-L-тирозином (TyrO^-) в щелочной среде ($\text{pH} > 11$) и сравнить полученную константу скорости с той, наблюдаемой в отсутствие β -CD.

2. Описать экспериментальную кинетику 1Н ХПЯ в фотореакции между DP и TyrO^- при $\text{pH} > 11$ в присутствии β -CD и определить неизвестные параметры, включая время ядерной T_1 релаксации радикала 2,2'-дипиридила DP^\bullet в комплексе с β -CD ($\text{DP}^\bullet:\text{CD}$), константу скорости рекомбинации радикалов $\text{DP}^\bullet:\text{CD}$ и TyrO^\bullet и константу связывания DP^\bullet с β -CD. Сравнить полученные данные с теми, наблюдаемыми в отсутствие β -CD.

3. Сравнить механизмы тушения триплетного возбужденного антрахинон-2,6-дисульфокислоты ($^3\text{AQDS}$) в водно-щелочной среде ($\text{pH} > 11$) в отсутствие и в присутствии β -CD, оценить константы скорости реакций тушения $^3\text{AQDS}$ в комплексе с β -CD. Сравнить константы скорости тушения $^3\text{AQDS}$ в свободном состоянии и $^3\text{AQDS}$ в комплексе с β -CD N-ацетил-L-тирозином при $\text{pH} > 11$ на основе данных лазерного импульса фотолиза и спектров ХПЯ.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы и реактивы

2,2'-дипиридил (>98%) был дважды перекристаллизован из этанола, β -циклодекстрин (Sigma-Aldrich, >98%) использовали без дополнительной очистки. Термогравиметрические эксперименты показали, что β -CD в среднем содержит 9,5 молекул воды на одну молекулу β -CD. N-ацетил-L-тирозин (Sigma-Aldrich, >99%) использовали без дополнительной очистки. Дейтерированную воду (D_2O , 99,9% D, Izotop) использовали без дополнительной очистки. Для спектрофотометрических и фотохимических экспериментов использовали бидистиллированную воду. Для регулировки pH использовали NaOH без дополнительной очистки, растворенный в H_2O/D_2O . Динатриевую соль антрахинон-2,6-дисульфокислоты использовали без дополнительной очистки, чистота была проверена с помощью методов тонкослойной хроматографии и 1H ЯМР.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Лазерный импульсный фотолиз

Установка подробно описана в работе [95]. Если коротко, растворы помещали в прямоугольную кювету (10 мм x 10 мм) и облучали эксимерным лазером Lambda Physik EMG 101 (308 нм, длина импульса 15-20 нс, энергия импульса до 100 мДж). Часть лазерного луча с помощью кварцевой пластины направляли в фотодиод для запуска осциллографа и в измеритель мощности Newport 1918-C для непрерывного мониторинга энергии лазерного импульса. Размеры лазерного пучка на входе в кювету составляли 2,5 мм x 8 мм. Система мониторинга включает в себя ксеноновую лампу ДКсШ-150, подключенную к генератору импульсов высокого напряжения, монохроматору Newport 78025, фотоумножителю 9794B (Electron Tubes Ltd.), цифровому осциллографу Lecroy WaveRunner 104MXi. Во всех экспериментах оптическая длина пути для возбуждающего лазера составляла 10 мм, оптическая длина пути для регистрирующего пучка составляла 8 мм. Все растворы продували аргоном в течение 15 мин перед началом облучения и в ходе облучения. Краткая схема установки для экспериментов по лазерному импульсному фотолизу приведена на рисунке 14 ниже:

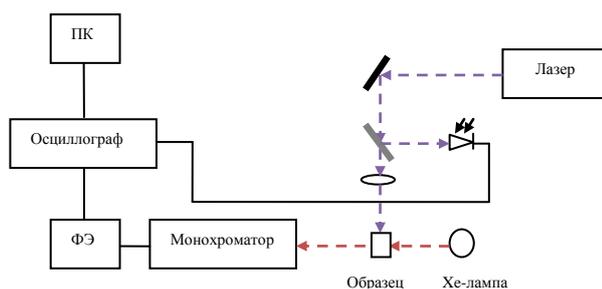


Рисунок 14 - Схема установки для лазерного импульсного фотолиза.

2.2.2. Метод ХПЯ с временным разрешением

Экспериментальная установка состояла из ЯМР спектрометра BRUKER DPX-200, эксимерного лазера Lambda-Physik EMG 101 (XeCl, 308 нм, 100 мДж, 15 нс, 20 Гц), оптической системы и системы синхронизации. Блок-схема экспериментальной установки представлена на рисунке 15 ниже:

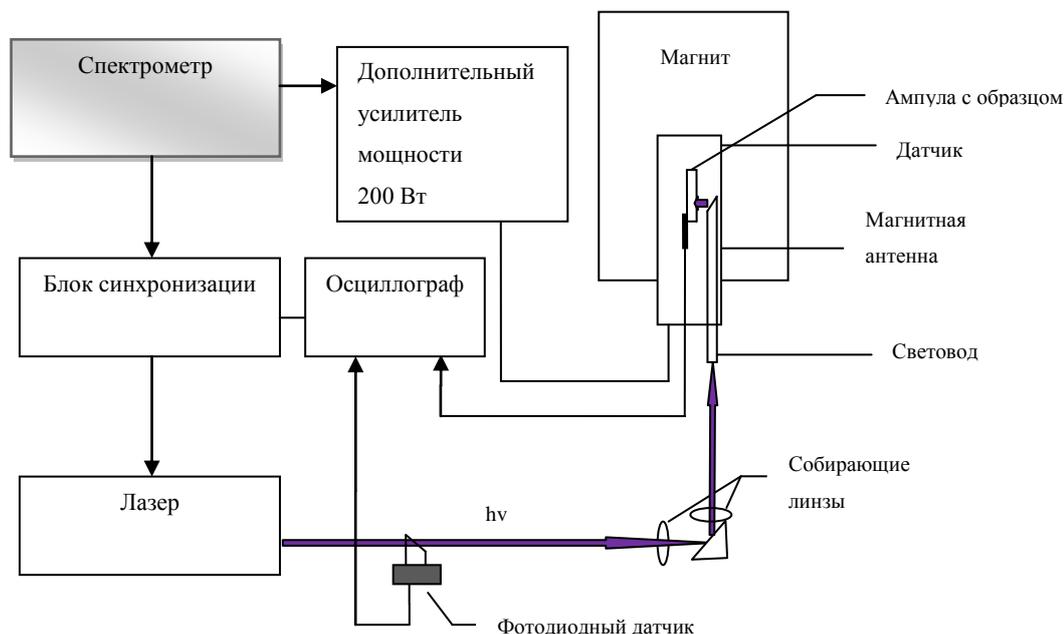


Рисунок 15 - Схема установки для регистрации спектров ХПЯ.

Запуск лазера производится по команде от управляющего компьютера через усилитель синхронизации. Оптическая система предназначена для заведения света лазера в датчик ЯМР спектрометра и состоит из поворотной призмы, 2-х собирающих линз и световода, подводящего свет к исследуемому образцу (рисунок 15). Все элементы системы изготовлены из оптического кварца. Система контроля синхронизации ЯМР спектрометра с лазером предназначена для

точной привязки радиочастотного импульса регистрации к моменту запуска лазера, что необходимо для того, чтобы иметь возможность проводить время-разрешенные эксперименты. При отсутствии данной системы, вследствие существования постоянных временных задержек на усилителях и проводящих кабелях, а так же задержки запуска лазера, во время-разрешенном эксперименте было бы невозможно точно контролировать взаимную привязку импульсов лазера и радиочастоты во времени. Система контроля синхронизации включает в себя магнитную антенну, фотодиодный датчик с разрешением 10 нс и осциллограф С1-75 (рисунок 15). Фотодиодный датчик установлен на оптическом пути света лазера. В момент импульса света в фотодиоде с фронтом 10 нс наводится ток, который подается на запускаящий вход осциллографа. В магнитной антенне, установленной рядом с катушкой резонансного контура датчика (рисунок 16) в момент радиочастотного импульса регистрации наводится ток, который подается на вход осциллографа. Взаимная временная привязка импульсов света и регистрации, контролируется по осциллографу и регулируется программно. Установка точной временной привязки (с шагом 50 нс) производится путем изменения параметров в теле программы импульсной последовательности.

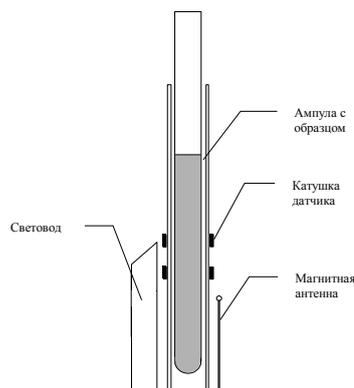


Рисунок 16 - Датчик ЯМР спектрометра.

Временная диаграмма время-разрешенного эксперимента показана на рисунке 17. Время-разрешенный эксперимент позволяет регистрировать неравновесные сигналы ЯМР исследуемого образца через различные промежутки времени после инициализации фотохимической реакции импульсом лазера, и, таким образом, получать кинетику образования поляризованного продукта.

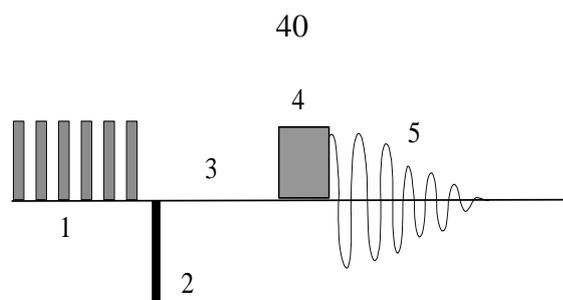


Рисунок 17 - Время-разрешенный эксперимент для регистрации ХПЯ.

1. Процедура преднасыщения (серия дефазированных неселективных импульсов, с переменными задержками) предназначена для подавления равновесного сигнала исходных соединений
2. Лазерный импульс, инициирующий фотохимическую реакцию,
3. Варьируемая временная задержка, задаваемая с шагом 50 нс,
4. Регистрирующий радиочастотный импульс,
5. Регистрируемый спад свободной индукции.

2.2.3. Спектрофотометрия в УФ и видимом диапазоне

Спектры поглощения были получены с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2401PC при температуре 30°C.

2.2.4. Методики ЯМР

Стационарные спектры, спектры DOSY и спектры для определения времен ядерной T_1 -релаксации были получены с помощью спектрометра Bruker Avance 500. Спектры DOSY были получены с помощью последовательности *stebpgp1s* (Bruker Topspin 3.2), которая представлена ниже на рисунке 18:

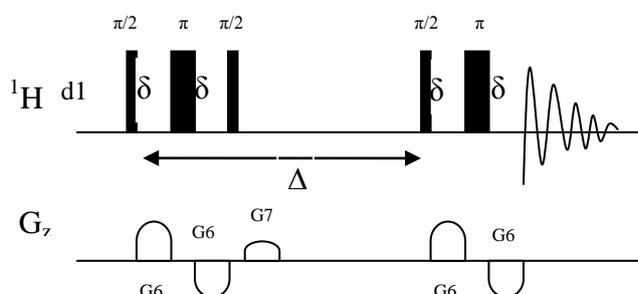


Рисунок 18 - Импульсная последовательность *stebpgp1s* (Bruker Topspin 3.2) для регистрации спектров DOSY.

В ходе задержки $d1$ намагниченность релаксирует до исходного значения M_{z0} . Далее первым кодирующим импульсным каскадом ($\pi/2 + \pi + G6 + G6$) исходная намагниченность переводится в поперечную плоскость, при этом градиентными импульсами ($G6$) создается пространственный градиент намагниченности вдоль оси z . Далее импульсом $\pi/2$ поперечная намагниченность переводится в продольную, а компоненты, которые остались в поперечной плоскости разрушаются градиентом $G7$. В течение времени Δ происходит диффузия молекул, после чего следует декодирующий каскад импульсов ($\pi/2 + \pi + G6 + G6$) и последующий спад свободной индукции. Поскольку локальные поля кодирующих и декодирующих градиентов ($\gamma \cdot G6$), которые действуют на один и тот же спин различны вследствие диффузии молекулы, то получаемая в конце намагниченность не равна исходной, а зависит от амплитуды прикладываемых градиентных импульсов и длительности Δ следующим образом:

$$I_G = I_{G=0} \exp(-(\gamma \delta G)^2 \cdot D \cdot (\Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau_g}{2})),$$

где I_G – интенсивность линии ЯМР при разных амплитудах градиентного импульса $G6$, γ – гиромагнитное отношение ядра, δ – длительность импульса, G – амплитуда градиентного импульса $G6$, τ_g – задержка для восстановления однородности поля, которая следует после каждого градиентного импульса. Таким образом, получив набор интенсивностей при разных G и выполнив фитирование в соответствии с выражением выше, можно получить данные о коэффициенте диффузии D . В нашей работе мы использовали следующие параметры импульсной последовательности: $\Delta=50$ мс, $\delta=700$ мкс, $p(90^\circ)=11,2$ мкс, $d1=30$ с, $\tau_g=100$ мкс, амплитуда G варьировалась от 10,7 Гс/см до 42,8 Гс/см.

Времена ядерной T_1 -релаксации были определены с помощью стандартной импульсной последовательности «inversion recovery» $t1ir$ (Bruker Topspin 3.2), представленной на рисунке 19:

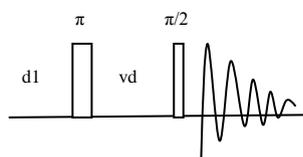


Рисунок 19 - Импульсная последовательность $t1ir$ (Bruker Topspin 3.2) для определения времени ядерной T_1 -релаксации.

Были использованы следующие значения параметров: $p(90^\circ)=11,2$ мкс, варьируемая задержка, $vd = (0,1$ с; $0,3$ с; $0,8$ с; $1,5$ с; 2 с; 4 с; 8 с; 16 с; 32 с; 64 с), релаксационная задержка после каждой регистрации, $d1=30$ с.

2.2.5. Измерение pH

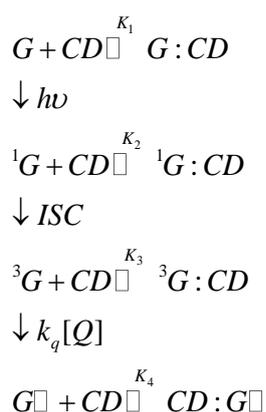
В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу pH исследуемых растворов в H₂O измеряли с помощью калиброванного pH-метра. Эксперименты ¹H ЯМР проводили в дейтерированной воде. Все эксперименты были проведены при pH > 11, который получали путем растворения NaOH в D₂O.

Глава 3. Исследование влияния β -циклодекстрина (β -CD) в фотохимической реакции тушения возбужденного триплетного состояния 2,2'-дипиридила (DP) N-ацетил-L-тирозином (TyrO⁻)

Глава 3 посвящена исследованию фотохимической реакции между DP и TyrO⁻ в присутствии β -CD в щелочной среде (pH > 11). Цель данного исследования заключается в оценке изменения кинетических параметров в реакции прямого переноса электрона между DP и TyrO⁻ и рекомбинации образовавшихся радикалов, а также определении констант связывания β -CD с молекулами в основном и промежуточных короткоживущих состояниях.

3.1. Определение констант связывания β -CD с TyrO⁻ и DP в основном состоянии

Фотохимическая реакция между DP и TyrO⁻ в щелочной среде была исследована ранее [16]. При облучении DP переходит в синглетное возбужденное состояние (¹DP), которое претерпевает интеркомбинационную конверсию и переходит в триплетное возбужденное состояние (³DP), которое затем тушится в реакции с TyrO⁻ за счет переноса электрона, в результате чего образуются радикалы дипиридила (DP[•]) и тирозина (TyrO[•]), которые в дальнейшем рекомбинируют с образованием исходных соединений. Присутствие β -CD может оказывать влияние на каждом этапе данной фотохимической реакции за счет образования комплекса с молекулами в соответствующем состоянии, при этом, как показано в главе 1 настоящей диссертации, константы связывания молекул одного сорта, но находящихся в разных состояниях (возбужденное состояние, радикал), могут отличаться друг от друга:



Для исследования фотореакции первым шагом необходимо определить исходное распределение реагентов – TyrO⁻ и DP между свободными состояниями и комплексами с β -CD.

3.1.1. Образование комплекса между DP и β -CD

С помощью метода Джоба было обнаружено, что в щелочных растворах образуется комплекс DP в основном состоянии с β -CD со стехиометрией 1:1 (рисунок 20):

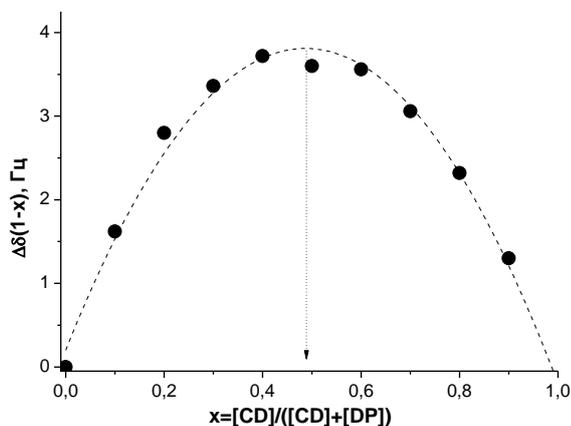


Рисунок 20 - Диаграмма Джоба – зависимость химического сдвига протонов DP от мольной доли β -CD в растворе ($[CD]+[DP] = 10$ мМ, pH=11).

Константа образования комплекса DP с β -CD в нейтральной среде (pH = 7.8) была определена ранее и составляет $130 \pm 10 \text{ M}^{-1}$ [96]. Но поскольку $pK_a(DP) = 4.3$ [97], связанная с протонированием и образованием DPH^+ , то можно предполагать, что в щелочной среде константа образования будет близка по величине к константе в нейтральной среде. Мы определили константу образования комплекса DP в основном состоянии в щелочной среде и $t=30$ °C двумя различными методами, с помощью ЯМР-титрования и спектрофотометрического титрования. В спектре ЯМР наблюдается изменение химических сдвигов 3,3' и 6,6'-протонов ароматического кольца при увеличении концентрации β -CD. Как видно на рисунке 21, происходит существенный сдвиг резонансной частоты этих протонов в слабое поле.

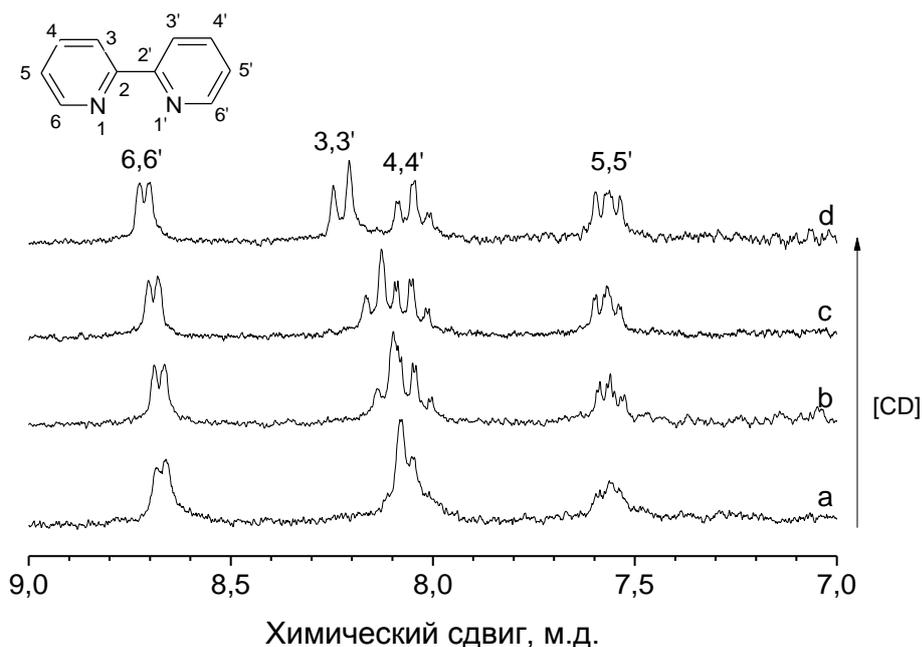


Рисунок 21 - Спектры 200 МГц ^1H ЯМР 2,2'-дипиридила в щелочном (рН=11) растворе в присутствии различных концентраций β -CD: (а) 0 мМ, (б) 1 мМ, (с) 2 мМ и (д) 9 мМ.

Для данной стехиометрии комплекса вид анализируемой зависимости выглядит следующим образом [98]:

$$\Delta\delta_{obs}(DP) = -\frac{\Delta\delta}{2 \cdot [DP]_0} \left(B - \sqrt{B^2 - 4[DP]_0[CD]_0} \right) \quad (1)$$

, где $B = [DP]_0 + [CD]_0 + 1/K_F$, $[DP]_0$ и $[CD]_0$ – начальные концентрации реагентов, K_F – константа образования комплекса, а $\Delta\delta = \delta(DP) - \delta(DP:CD) = Const$ – разница хим. сдвигов свободного и полностью закомплексованного «гостя». Соответственно методом нелинейного фитирования мы можем определить K_F и $\Delta\delta$. Экспериментальные значения $\Delta\delta_{obs}$ и результаты наилучшего фитирования представлены ниже на рисунке 22.

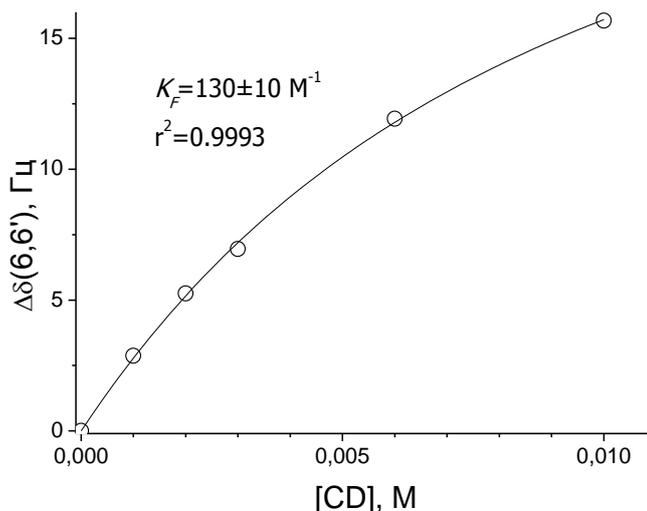


Рисунок 22 - Зависимость изменения химического сдвига (○) 6-Н протонов DP (2 мМ) от концентрации β-CD в щелочном водном растворе (pH=11). Сплошной линией показан наилучший вариант фитирования в соответствии с выражением (1).

Известно, что методы имеют свои ограничения и не всегда дают адекватные результаты. Поэтому мы решили воспользоваться спектрофотометрией - другим широко известным методом для исследования подобных комплексов, чтобы проверить правильность полученной константы. На вставке рисунка 23 представлены спектры поглощения щелочных растворов DP с концентрацией 0,16 мМ и разными концентрациями β-CD в растворе. Как видно, поглощение в максимуме спектра практически не изменяется, однако при увеличении концентрации β-CD наблюдается небольшой красный сдвиг полосы поглощения. Поэтому для определения константы образования комплекса нами была выбрана длина волны (300 нм), где изменения в поглощении более существенны, чем в районе максимума поглощения. Экспериментальные значения изменения поглощения от содержания β-CD в растворе представлены на рисунке 23.

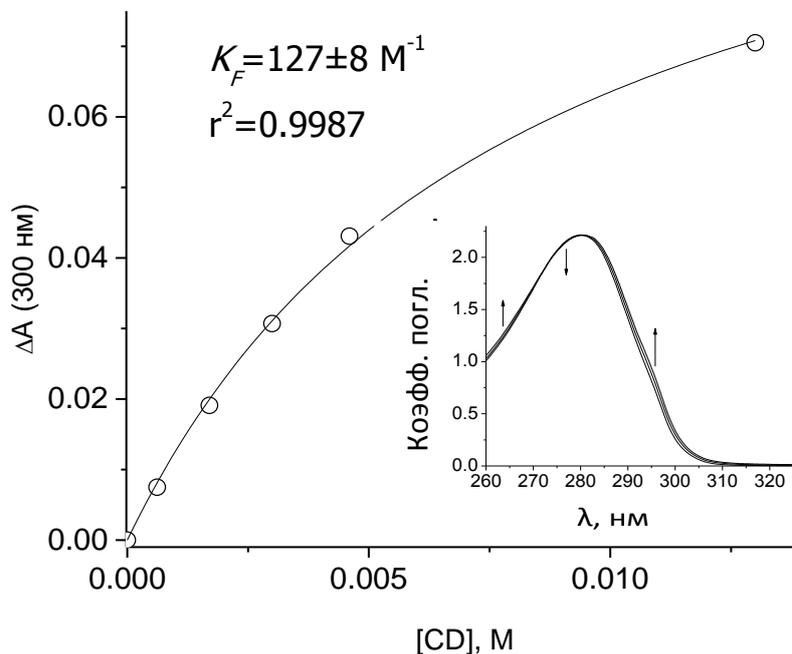


Рисунок 23 - Зависимость изменения поглощения (\circ) на длине волны 300 нм щелочного водного раствора ($\text{pH}=11$) DP (0,16 мМ) от концентрации β -CD. Сплошной линией показана наилучшая кривая подгонки в соответствии с выражением (1) с учетом соответствующей замены. Во вставке показано изменение спектров поглощения DP от концентрации β -CD. Стрелками показано направление изменения поглощения при увеличении концентрации β -CD.

Фитирование полученной зависимости также было выполнено в соответствии с выражением (1) с учетом замены $\Delta\delta_{obs} \rightarrow \Delta A$ и $\Delta\epsilon \rightarrow \Delta\epsilon_{[DP]}$, где $\Delta\epsilon$ - разница коэффициентов экстинкции DP в состоянии комплекса и в свободном состоянии. Результат фитирования представлен на рисунке 23 сплошной линией. Полученные с помощью разных методов значения K_F представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Константы образования комплекса включения DP с β -CD в щелочном водном растворе ($\text{pH}=11$) определенные методом нелинейной подгонки для различных экспериментальных методов.

| Метод определения | $[DP]_0$, мМ | K_F , M^{-1} | r^2 |
|-------------------|---------------|-------------------------|--------|
| ЯМР-титрование | 2.0 | 130 ± 10 | 0.9993 |
| Спектрофотометрия | 0.16 | 127 ± 8 | 0.9987 |

Как видно из таблицы 1, константы образования комплекса DP с β -CD, полученные двумя различными методами и при различных начальных концентрациях DP, практически совпадают, что свидетельствует о правильности полученной константы образования комплекса β -CD с DP в основном (невозбужденном) состоянии. Полученная константа образования комплекса DP с β -CD соответствует литературной [96].

3.1.2. Образование комплекса между TyrO⁻ и β -CD

Из литературы известно, что N-ацетил-L-тирозин образует комплексы включения с β -CD с константой образования комплекса находящейся в диапазоне $50 - 160 \text{ M}^{-1}$ [99, 100], однако имеющиеся данные относятся в нейтральной или кислой среде ($\text{pH} \leq 6$). С другой стороны, известно, что соединения, имеющие возможность находиться в различных формах (нейтральной, анионной или катионной), могут существенно различаться в способности связываться с β -CD, в зависимости от формы молекулы гостя [4, 99, 101]. Тирозин при различных pH может находиться в различных формах, так $\text{pK}_a(-\text{NHAc}) = 0.29-0.45$ [102], $\text{pK}_a(-\text{COOH}) = 3.43-3.52$ [102] и $\text{pK}_a(-\text{OH}) = 10.1$ [16]. Следовательно, при наших экспериментальных условиях ($\text{pH} > 11$) анион N-ацетил-L-тирозина (TyrOH⁻) должен преимущественно находиться в форме дианиона (TyrO²⁻), и константа образования комплекса с β -CD может существенно отличаться от той в нейтральной (или кислой) среде. Поэтому была поставлена задача - определить константу связывания TyrO²⁻ с β -CD в щелочной ($\text{pH} = 11$) среде. С помощью ЯМР нам не удалось обнаружить изменения в химических сдвигах TyrO²⁻ при изменении концентрации β -CD в растворе, поэтому было принято решение, также как и в случае с DP, использовать UV-Vis спектроскопию. На рисунке 24 представлено изменение поглощения на длине волны 253 нм, на которой наблюдались наибольшие изменения в поглощении при изменении концентрации β -CD в растворе.

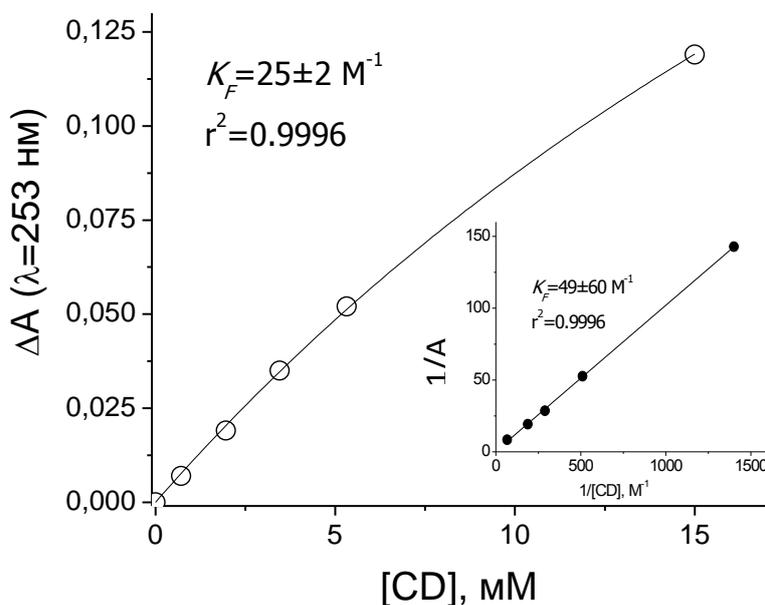


Рисунок 24 - Зависимость изменения поглощения(○) на длине волны 253 нм щелочного водного раствора (pH=11) ТирОН (0.14 мМ) от концентрации β-CD. Сплошной линией показана наилучшая подгонка в соответствии с выражением (1) с учетом указанной выше замены. Во вставке показаны те же данные (●) в стандартных координатах метода Бенеша-Гильдебранда.

На вставке рисунка 24 представлена двойная обратная зависимость, используемая в методе Бенеша-Гильдебранда ($1/\Delta A$ от $1/[CD]_0$) [56], которая с хорошей точностью соответствуют линейной зависимости и означает, что с высокой вероятностью образуется комплекс со стехиометрией 1:1. Однако определить константу образования комплекса с хорошей точностью не удастся из-за большой ошибки ($>100\%$) в определении отсечки по оси ординат, поэтому для определения константы образования комплекса мы использовали метод нелинейного фитирования, который дает более определенные результаты. Полученная таким образом константа равна $25 \pm 2 \text{ M}^{-1}$ ($r^2=0.9996$) и существенно меньше значения для нейтральной среды ($157 \pm 18 \text{ M}^{-1}$, $r^2=0.996$ [103]). Допуская, что быстрый обмен между $CD:Tyro^-$ и $CD:TyroH$ отсутствует, наблюдаемая константа равновесия будет суперпозицией констант K_{F1} , K_a , K_{F2} в описанной ниже схеме:



То есть, исходя из этой схемы, наблюдаемая константа может быть выражена следующим образом:

$$K_F = \frac{[TyrO^- : CD] + [TyrOH : CD]}{([TyrO^-] + [TyrOH])[CD]}$$

Используя уравнение Хендерсона-Хассельбалха $pH = pK_a + \lg([TyrO^-]/[TyrOH])$, можно получить следующее выражение для наблюдаемой константы связывания:

$$K_{F,набл} = \frac{K_{F1} \cdot 10^{pH-pK_a} + K_{F2}}{1 + 10^{pH-pK_a}}$$

Таким образом, константа образования комплекса ($K_{F,набл}$) превращается в K_{F1} при $pH \gg pK_a$ и в K_{F2} при $pH \ll pK_a$. Это дает возможность оценить $K_{F1} \approx 10 \text{ M}^{-1}$, учитывая, что при $pH=6$ $K_F = K_{F2} \approx 160 \text{ M}^{-1}$. Поэтому в щелочной среде, в присутствии только $TyrO^-$ и DP, комплексообразованием β -CD с $TyrO^-$ можно пренебречь, поскольку $K_{F1} (TyrO^-) \ll K_F (DP)$.

3.2. Исследование комплексообразования 3DP с β -CD в отсутствие реакции с тушителем

Из литературы известно, что характерное время жизни синглетного возбужденного состояния дипиридила 1DP в воде составляет порядка 50 пикосекунд, а полная конверсия спектра поглощения $S^1(n-\pi)$ в $T^1(\pi-\pi)$ происходит менее чем за 500 пс [104]. Поскольку процесс образования таких комплексов является преимущественно диффузионно контролируемым [105, 106], и учитывая, что время жизни таких комплексов, как правило, составляет сотни наносекунд, следует, что за это время равновесие 1DP с β -CD не успевает установиться, а отсутствие подходящей измерительной техники (с пикосекундным разрешением) не позволяет нам напрямую наблюдать процесс перехода из 1DP в 3DP , и, соответственно, изменения, связанные с образованием комплекса 1DP с β -CD. Однако известно, что время жизни 3DP , полученное из низкотемпературных экспериментов в воде, составляет порядка 100 мкс [107], это существенно больше времени установления равновесия, поэтому исходя из изменений, связанных с комплексообразованием в процессах с 3DP , существует возможность количественно определить степень связывания 3DP с β -CD. На рисунке 25 представлены кинетики промежуточного поглощения 3DP в отсутствие тушителей на длине волны 340 нм, рядом с максимумом поглощения 3DP в воде ($\lambda_{макс}=350 \text{ нм}$) [104]. На вставке в рисунке 25 представлена зависимость обратного поглощения от времени, которая близка к линейной.

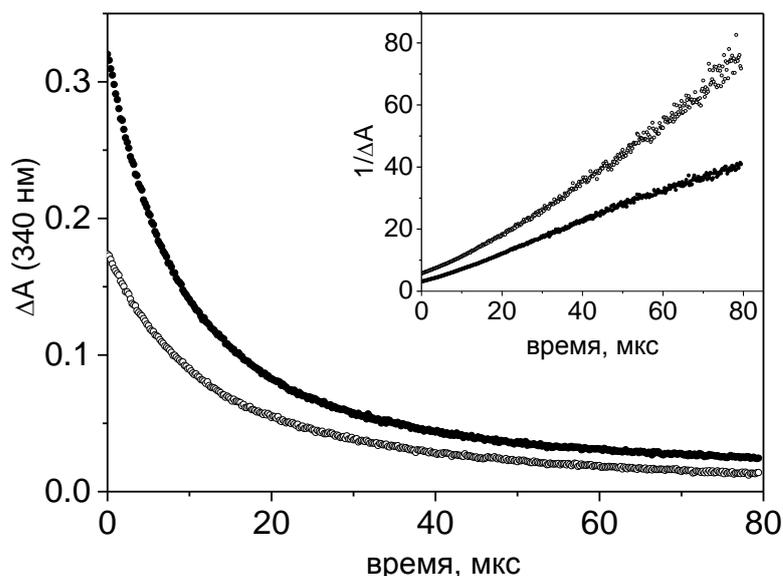


Рисунок 25 - Наблюдаемые кинетические зависимости промежуточного поглощения на $\lambda=340$ нм при разных концентрациях β -CD и энергии лазерного импульса: (\circ) 0 мМ, $E=3.10$ мДж; (\bullet) 9 мМ, $E=5.24$ мДж. Во вставке показаны данные кинетики в координатах обратного поглощения от времени. Эксперименты проводились в атмосфере аргона.

Небольшое отклонение от линейной зависимости на вставке рисунка 25, судя по всему, связано с вкладом мономолекулярной конверсии 3DP в основное состояние (в соответствии с данными в работе [107] характерное время мономолекулярной конверсии 3DP в основное состояние составляет > 100 мкс). В отсутствие β -CD кинетику 3DP можно описать в соответствии со следующим набором реакций:



Ниже представлены кинетики 3DP в отсутствие β -CD (рисунок 26, А) и в присутствии β -CD (рисунок 26, В), а также соответствующие кривые фитирования.

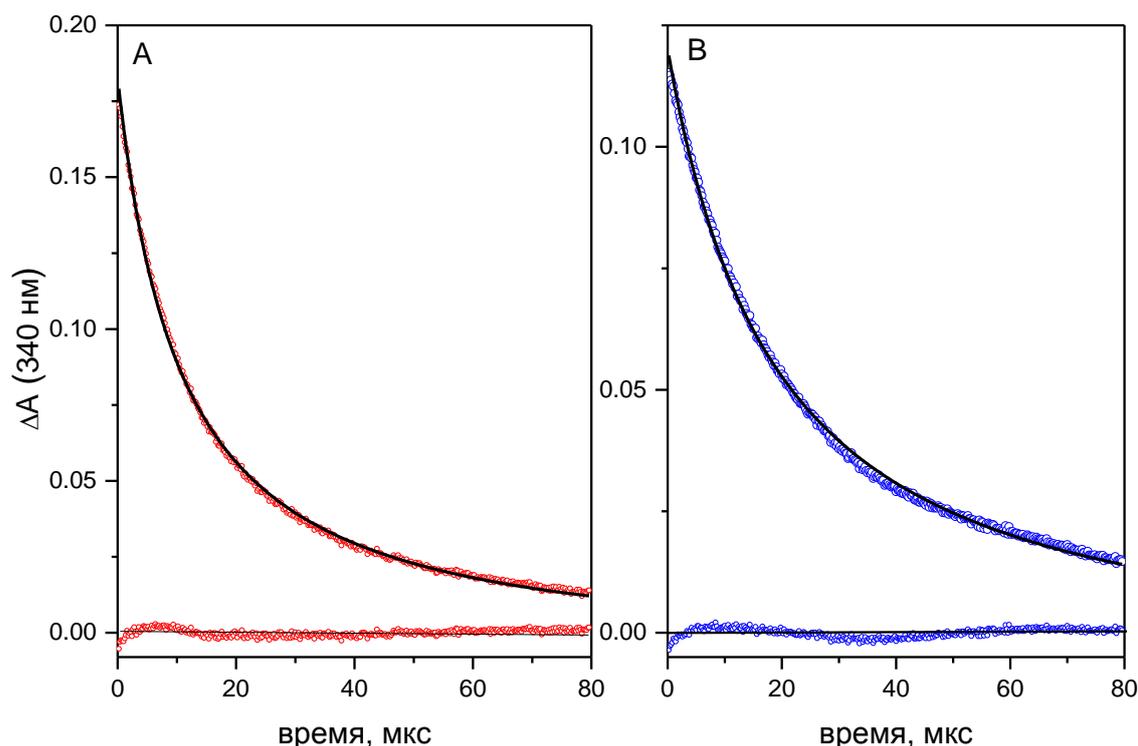


Рисунок 26 - (А) Экспериментальная кинетика промежуточного поглощения на 340 нм для 5,6 мМ DP в отсутствии β -CD при энергии лазера 3,10 мДж, и (В) экспериментальная кинетика промежуточного поглощения на 340 нм для DP в присутствии 9 мМ β -CD при энергии лазера 1,98 мДж. Под кинетиками показано отклонение кривых фитирования от экспериментальных данных.

Как видно, выражения (2)-(4) хорошо описывают кинетику ^3DP как в отсутствии, так и в присутствии β -CD. На рисунке 27 представлена зависимость начального поглощения ($\epsilon_T(\lambda=340 \text{ нм}) \cdot C_0$) от энергии лазерного импульса. Линейная зависимость выхода ^3DP от энергии лазерного импульса показывает, что ^3DP образуется в ходе одноквантового процесса. Из рисунка 27 можно заключить, что начальное поглощение не зависит от концентрации β -CD, и, таким образом, интеркомбинационная конверсия (^1DP) не зависит от наличия комплекса ^1DP с β -CD.

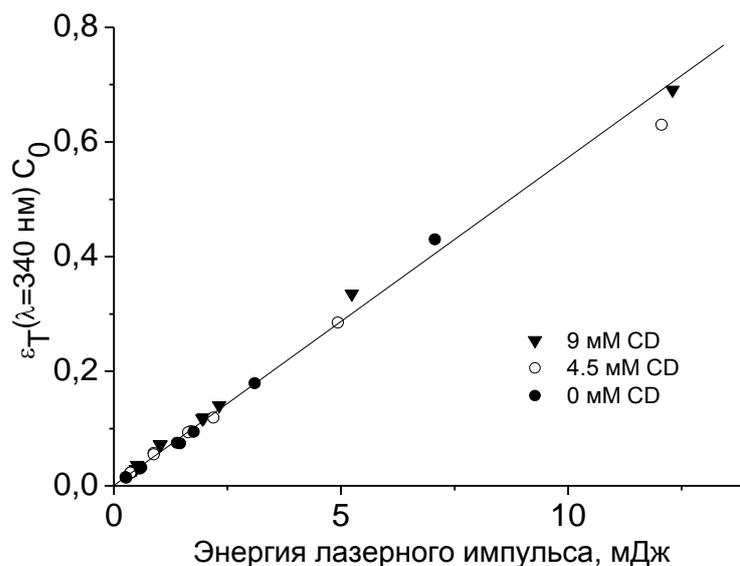


Рисунок 27 - Зависимость начального поглощения ($\epsilon_{\lambda=340\text{нм}} \cdot C_0$) от энергии лазерного импульса для разных концентраций β -CD, полученная при обработке экспериментальных данных в соответствии с системой уравнений (1-3): (●) 0 мМ, (○) 4.5 мМ, и (▼) 9 мМ.

Поскольку реакция (2) является основной при низких концентрациях ${}^3\text{DP}$, значения k_0 можно получить с хорошей точностью путем усреднения параметров фитирования при энергии лазера менее 1 мДж. При энергии выше 1 мДж можно с хорошей точностью получить константу скорости реакции для бимолекулярного тушения (3). Полученные усредненные значения кинетических параметров представлены в таблице 2 ниже.

Таблица 2 - Усредненные бимолекулярные ($k_{\text{TT}}/\epsilon_{\text{T}}$) и мономолекулярные (k_0) константы скорости спада промежуточного поглощения на длине волны 340 нм при разных концентрациях β -CD.

| [CD], мМ | $k_{\text{TT}} / \epsilon_{\text{T}}, \text{см} \cdot \text{с}^{-1}$ | $k_0, \text{с}^{-1}$ |
|----------|--|------------------------------|
| 0 | $(9.5 \pm 0.3) \cdot 10^4$ | $(1.45 \pm 0.15) \cdot 10^3$ |
| 4.5 | $(9.1 \pm 0.7) \cdot 10^4$ | $(1.30 \pm 0.10) \cdot 10^3$ |
| 9 | $(7.5 \pm 0.8) \cdot 10^4$ | $(1.20 \pm 0.08) \cdot 10^3$ |

Константу скорости триплет-триплетной аннигиляции (k_{TT}) можно оценить с помощью коэффициента экстинкции ${}^3\text{DP}$ в воде, $\epsilon_{\text{T}}(350 \text{ нм}) = 18000 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$, взятого из литературы [108],

и соотношения $\varepsilon_T(340 \text{ нм})/\varepsilon_T(350 \text{ нм}) = 0.95$, полученного из спектра ^3DP в воде [109].

Некоторый вклад в изменение наблюдаемой константы k_{TT}/ε_T может вносить и изменение ε_T в присутствии $\beta\text{-CD}$, однако, как правило, коэффициент экстинкции при образовании комплекса с циклодекстрином меняется слабо (см. раздел 3.1.1). Полученные значения k_{TT} лежат в диапазоне от $1,3 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ до $1,7 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ для всех концентраций $\beta\text{-CD}$, используемых в наших экспериментах, и близки к значению, полученному ранее для Т-Т аннигиляции ^3DP в воде [110].

3.3. Исследование комплексообразования ^3DP с $\beta\text{-CD}$ в присутствии тушителя

Небольшие изменения наблюдаемой константы Т-Т аннигиляции свидетельствуют о том, что константы Т-Т аннигиляции между ^3DP в комплексе ($^3\text{DP}:\text{CD}$) и ^3DP , и, возможно, между $^3\text{DP}:\text{CD}$ и $^3\text{DP}:\text{CD}$, не сильно отличаются от той для реакции между свободными ^3DP , при этом анализировать данную схему крайне сложно, т.к. необходимо учитывать все возможные реакции, т.е. между ^3DP и ^3DP , ^3DP и $^3\text{DP}:\text{CD}$, $^3\text{DP}:\text{CD}$ и $^3\text{DP}:\text{CD}$. Как уже было указано в главе 1 настоящей диссертации, в подобных случаях целесообразно воспользоваться методикой с добавлением тушителя. При достаточно больших концентрациях молекул тушителя, которые не образуют комплекс с $\beta\text{-CD}$, процесс тушения становится псевдомономолекулярным с элементарными константами тушения – k_q – в случае свободного ^3DP и k_q^H – в случае $^3\text{DP}:\text{CD}$. В качестве тушителя был выбран N-ацетил L-тирозин (TyrO^-). Реакция переноса электрона между TyrO^- и ^3DP в щелочной среде была описана ранее [16]. Следует отметить, что под щелочной средой понимается рН, при котором гидроксифенильная группа TyrOH находится преимущественно в депротонированной форме (TyrO^-) ($pK_a \sim 10$), т.е. при $pH > 11$. Для демонстрации того, что в присутствии $\beta\text{-CD}$ механизм реакции не меняется, мы получили и сравнили спектры ХПЯ для DP и TyrO^- в присутствии и в отсутствии $\beta\text{-CD}$ (рисунок 28).

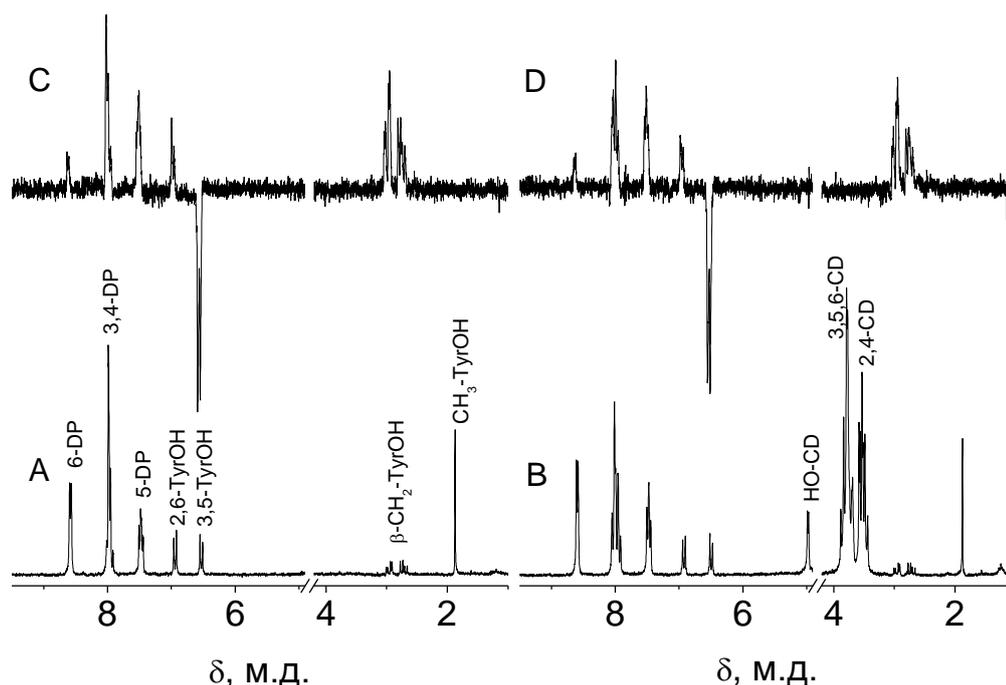


Рисунок 28 - Спектр ^1H ЯМР 5 мМ DP и 2 мМ TyroO^- в D_2O (pH=11) (A) в отсутствии $\beta\text{-CD}$, (B) в присутствии 2 мМ $\beta\text{-CD}$. Спектры ^1H ВР-ХПЯ (задержка 2 мкс между лазерным и регистрирующим импульсами) в фотореакции между DP и TyroO^- (C) в отсутствии $\beta\text{-CD}$ и (D) в присутствии 2 мМ $\beta\text{-CD}$.

Спектр ХПЯ для фотохимической реакции DP и TyroO^- в щелочной среде без $\beta\text{-CD}$ был описан ранее [16]. Фотохимическая реакция протекает через перенос электрона с образованием DP^\bullet и TyroO^\bullet , и все продукты, независимо от того, образовались ли они на стадии геминальной рекомбинации или в объеме, представляют собой исходные реагенты – DP и TyroO^- (рисунок 28A и 28C). Отсутствие различий в поляризации в присутствии $\beta\text{-CD}$ (рисунок 28B и 28D) говорит о сохранении механизма реакции. Стоит отметить, что спектры поглощения до и после облучения в присутствии/отсутствии $\beta\text{-CD}$ не меняются.

Ранее было показано, что константа скорости фотореакции между DP и TyroO^- зависит от pH, при этом в щелочной среде происходит перенос электрона с TyroO^- на ^3DP с константой $k_q=2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, тогда как в нейтральной среде реакция протекает по механизму переноса атома водорода с TyroOH на ^3DP и константа скорости данного процесса существенно ниже [16], поэтому мы проводили эксперимент при pH=11, при котором ^3DP реагирует преимущественно с TyroO^- , чьим комплексообразованием с $\beta\text{-CD}$ можно пренебречь ($K_{\text{FI}} \approx 10 \text{ M}^{-1}$). На рисунке 29 представлена кинетика тушения ^3DP при разных концентрациях TyroO^- и $\beta\text{-CD}$. Как видно из

рисунка 29А (кривая 1), при $[TyrO^-] = 0,5$ мМ тушение происходит намного быстрее триплет-триплетной аннигиляции (рисунок 29 А (кривая 3)).

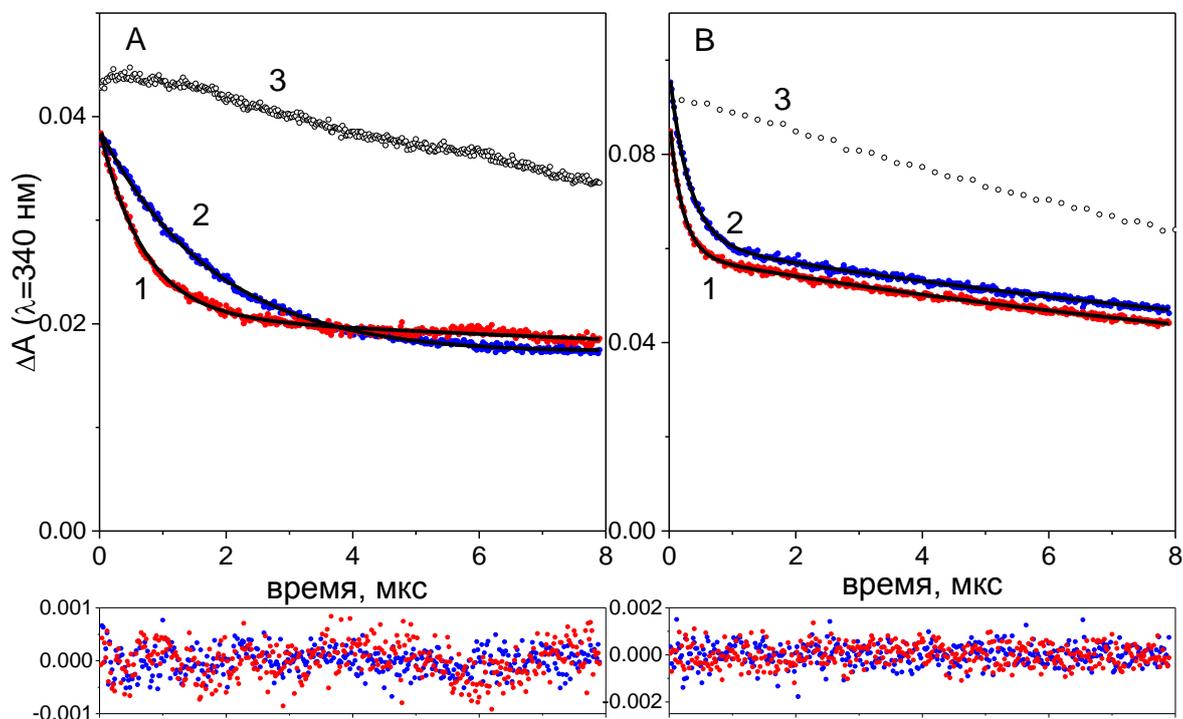


Рисунок 29 - (А) Кинетика промежуточного поглощения при $\lambda=340$ нм для растворов 5,6 мМ DP и 0,5 мМ TyrO⁻ (pH=11) в присутствии β -CD с разной концентрацией: (1-красный) 0 мМ, (2-синий) 8 мМ. Для сравнения приведена кинетика промежуточного поглощения в отсутствии TyrO⁻ (3), [CD]=4 мМ. (В) Кинетика промежуточного поглощения на длине волны 340 нм для растворов 6 мМ DP и 1,7 мМ TyrO⁻ (pH=11) в присутствии β -CD с разной концентрацией: (1-красный) 0 мМ, (2-синий) 8 мМ. Под графиками кинетик представлены ошибки фитирования для кривых 1 и 2.

В отсутствие β -CD кинетическая зависимость спада промежуточного поглощения определяется следующими реакциями:



Как видно из рисунка 29 (кривая 1), фитирование в соответствии с уравнениями (5,6) полностью описывает кинетику в отсутствие β -CD. Стоит заметить, что тирозильные радикалы также рекомбинируют друг с другом, однако в щелочной среде константа скорости

рекомбинации данных радикалов примерно на порядок ниже той для рекомбинации радикалов дипиридила и тирозина ($1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [16], поэтому мы не учитывали данную реакцию [111]. Параметрами кинетики были $k_1 = k_q \cdot [\text{TyrO}^-]$, $k_2 = k_R / \varepsilon_R$ и $\varepsilon_R / \varepsilon_T(^3\text{DP}) = 0.64$, где ε_R представляет собой эффективный коэффициент экстинкции радикалов на длине волны 340 нм. Фитирование кинетики в присутствии β -CD в соответствии с теми же уравнениями (5,6) также показывает хорошую точность (рисунок 29 (кривая 2)). Однако константы скорости k_1 и k_2 отличны от тех, наблюдаемых без β -CD. Других особенностей кинетики не наблюдалось ни при одной из используемых концентраций β -CD (0-9 мМ) и TyrO^- (0,5-2 мМ). Константы скорости k_1 , полученные путем фитирования экспериментальных кинетик спада поглощения ^3DP на 340 нм, представлены в таблице 3:

Таблица 3 - Константы скорости k_1 (s^{-1}) псевдомолекулярной реакции, полученные путем фитирования экспериментальных кинетик спада поглощения ^3DP на 340 нм при разных концентрациях TyrO^- и β -CD.

| $[\text{TyrO}^-]_0$, мМ | $[\text{CD}]_0$, мМ | | |
|--------------------------|----------------------|------------------|------------------|
| | 0 | 4 | 8 |
| 0.5 | $1.4 \cdot 10^6$ | $8.9 \cdot 10^5$ | $5.7 \cdot 10^5$ |
| 1.7 | $4.6 \cdot 10^6$ | $3.2 \cdot 10^6$ | $2.6 \cdot 10^6$ |

Как видно из таблицы 3, значения k_1 в отсутствие и в присутствии β -CD (8 мМ) отличаются примерно в два раза. В присутствии тушителя скорость гибели ^3DP становится сопоставимой с динамикой комплексообразования, поэтому при анализе кинетики тушения в присутствии β -CD также необходимо рассматривать следующие реакции:



Для такой системы (5, 7, 8) кинетика тушения описывается двумя экспонентами [62], [13]:

$$[^3\text{DP}](t) + [^3\text{DP} : \text{CD}](t) = A_1 \exp(-k_{obs}^{(1)}t) + A_2 \exp(-k_{obs}^{(2)}t),$$

где $k_{obs}^{(1)}$ и $k_{obs}^{(2)}$ могут быть выражены через константы элементарных реакций (5, 7, 8), а коэффициенты A_1 и A_2 зависят от начальных условий:

$$k_{obs}^{(1)} = \frac{1}{2}(k_q[TyrO^-] + k_+[CD] + k_q^H[TyrO^-] + k_- + \sqrt{(k_q[TyrO^-] + k_+[CD] - k_q^H[TyrO^-] - k_-)^2 + 4k_-k_+[CD]})$$

$$k_{obs}^{(2)} = \frac{1}{2}(k_q[TyrO^-] + k_+[CD] + k_q^H[TyrO^-] + k_- - \sqrt{(k_q[TyrO^-] + k_+[CD] - k_q^H[TyrO^-] - k_-)^2 + 4k_-k_+[CD]})$$

Как правило, наблюдается только кинетика первого порядка с наблюдаемой константой скорости $k_{obs}^{(2)}$ в связи быстрым установлением стационарного состояния [61, 112].

Наша цель заключалась в получении набора констант скоростей элементарных реакций, которые бы обеспечивали сходимость наблюдаемых констант скоростей k_1 и $k_{obs}^{(2)}$ при любых концентрациях $TyrO^-$ и β -CD, используемых в эксперименте. Также необходимо рассчитать эффективные концентрации β -CD в реакции с 3DP , поскольку часть β -CD связана с реагентами в основном состоянии.

Распределение молекул в основном состоянии легко рассчитать с помощью определенных выше констант образования комплекса, решив систему линейных уравнений:

$$\begin{aligned} -x + K_F([DP]_0 - x)([CD]_0 - x - y - z) &= 0 \\ -y + K_{F1}([TyrO^-] - y)([CD]_0 - x - y - z) &= 0 \\ -z + K_{F2}([TyrOH] - z)([CD]_0 - x - y - z) &= 0 \end{aligned}$$

, где x , y и z представляют собой концентрации ($DP : CD$), ($TyrO^- : CD$) и ($TyrOH : CD$), соответственно, а K_F , K_{F1} , K_{F2} - константы образования комплекса с β -CD для DP и двух форм $TyrO^-$ в основном состоянии. $[CD]_0$, $[DP]_0$ и $[TyrO^-]_0$ - исходные концентрации реагентов. Концентрацию $TyrO^-$, зависящую от pH раствора, можно рассчитать по следующей формуле:

$$[TyrOH] = [TyrO^-]_0 / (1 + 10^{pH - pK_a}) \quad \text{и} \quad [TyrO^-] = [TyrO^-]_0 - [TyrOH]$$

Расчеты показывают, что при используемой концентрации $[DP]_0$, 5,6 мМ, с увеличением $[CD]_0$ до 8 мМ и $[TyrO^-]_0$ до 2 мМ, мольная доля DP:CD увеличивается до 0,43, тогда как мольная доля (TyrOH:CD) увеличивается до 0,48 от $[TyrOH] = 0.11 \cdot [TyrO^-]_0$, а доля $TyrO^- : CD$ увеличивается до 0,03 от $[TyrO^-] = 0.89 \cdot [TyrO^-]_0$. Как уже было указано выше, при pH=11 можно учитывать только комплексообразование TyrOH с β -CD. Учитывая, что константа скорости тушения 3DP TyrOH в нейтральной среде в 20 раз ниже, чем 3DP $TyrO^-$ в щелочной среде [16], наблюдаемую константу скорости для реакции тушения первого порядка можно представить в следующем виде:

$$k_q = k_{q1}[TyrO^-] / [TyrO^-]_0 + k_{q2}[TyrOH] / [TyrO^-]_0,$$

где $k_{q1} \gg k_{q2}$, при этом $[TyrO^-] \gg [TyrOH]$ для щелочных растворов.

Концентрацию β -CD, доступную для образования комплекса с 3DP , можно вычислить с помощью выражения $[CD] = [CD]_0 - [DP_0 : CD] - [TyrOH : CD]$. Следовательно, при определении набора констант скоростей элементарных реакций, концентрации CD и $TyrO^-$ рассчитывали в соответствии с экспериментально определенными значениями pH, K_F , K_{F1} , K_{F2} и исходными концентрациями $[CD]_0$, $[DP]_0$ и $[TyrO^-]_0$, используемыми в эксперименте.

Константу скорости k_q определяли путем фитирования экспериментальных кинетик в отсутствие β -CD. Следующие константы скорости: k_q^H , k_+ и k_- были определены путем фитирования $k_{obs}^{(2)}$ к экспериментально полученным значениям k_1 с помощью метода наименьших квадратов. Результат данной процедуры представлен на рисунке 30.

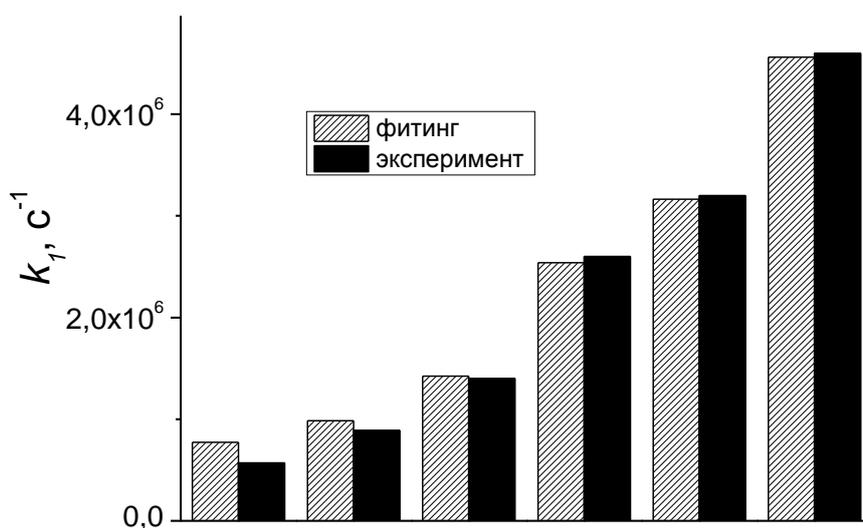


Рисунок 30 - Сравнение экспериментально полученных значений k_1 (черные прямоугольники) и $k_{obs}^{(2)}$ (серые прямоугольники), полученных с использованием следующего набора констант скоростей: $k_q = 2.9 \cdot 10^9 M^{-1} c^{-1}$, $k_q^H = 2.7 \cdot 10^8 M^{-1} c^{-1}$, $k_+ = 4.2 \cdot 10^9 M^{-1} c^{-1}$ и $k_- = 3.4 \cdot 10^7 c^{-1}$.

Из фитирования $k_{obs}^{(2)}$ к экспериментально полученным k_1 можно определить набор констант скоростей элементарных реакций. Однако решение сходится только для определенного набора начальных значений данного набора констант. Сходимость достигается

только при $k_- > 10^7 \text{ c}^{-1}$ при исходном значении $k_+ = 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. При использовании константы скорости $k_q = 2.9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, полученной в отсутствие β -CD и соответствующей литературным данным при $\text{pH} > 12$ [16], в процессе фитинга ее значение не меняется в диапазоне $k_q^H = 0 \div 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Хорошее соответствие экспериментальных и теоретических наблюдаемых констант тушения на рисунке 30 означает, что был получен правильный набор констант скоростей элементарных реакций (5, 7, 8).

Значение константы образования комплекса ${}^3\text{DP}$ с β -CD (7) равно $K_{eq}^* = k_+ / k_- = 123 \pm 5 \text{ M}^{-1}$ и близко к значению константы образования комплекса для DP в основном состоянии, K_F . В принципе, данный результат возможен, поскольку значимые изменения в размере или структуре DP при переходе в триплетное состояние отсутствуют. Однако известен ряд случаев, когда разница в константе образования комплекса для триплетного возбужденного и основного состояния является существенной, в т.ч. из-за существенного изменения дипольного момента [13].

Константа скорости реакции переноса электрона между ${}^3\text{DP}:\text{CD}$ и TyrO^- (8) примерно в 10 раз ниже константы скорости переноса электрона между ${}^3\text{DP}$ и TyrO^- (5). Подобное снижение константы скорости тушения можно ожидать из-за экранирования включенной в β -CD молекулы и сильной зависимости эффективности переноса электрона от расстояния между донором и акцептором. Бимолекулярная константа гибели радикалов (k_R) также уменьшается в присутствии β -CD, однако оценить ее на основе полученных кинетик промежуточного поглощения достаточно сложно.

3.4. Заключение к главе

В данном исследовании было обнаружено, что DP образует комплекс с β -CD в щелочном растворе. CD не влияет на квантовый выход триплетного возбужденного состояния DP в комплексе. DP в триплетном возбужденном состоянии также образует комплекс с β -CD, и значение константы связывания ${}^3\text{DP}$ и β -CD близко к тому для DP в основном состоянии. Константа скорости переноса электрона между ${}^3\text{DP}:\text{CD}$ и TyrO^- примерно в 10 раз ниже той между ${}^3\text{DP}$ и TyrO^- . Также было обнаружено, что образование комплекса ${}^3\text{DP}$ с β -CD незначительно влияет на процесс триплет-триплетной аннигиляции.

Глава 4. Влияние β -CD на кинетику ХПЯ в фотохимической реакции между 2,2'-дипиридиллом (DP) и N-ацетил L-тирозином (TyrO⁻)

Глава 4 посвящена следующему этапу фотохимической реакции между DP и TyrO⁻, первый этап которой, тушение ³DP в реакции с TyrO⁻, был рассмотрен в главе 3. Таким образом, цель данного исследования заключается в анализе влияния β -CD на этапе радикальных процессов фотохимической реакции между DP и TyrO⁻. Под влиянием подразумевается образование комплексов короткоживущих промежуточных частиц (радикалов) TyrO⁻ и DP с β -CD, изменение констант скоростей элементарных реакций, таких как рекомбинация радикалов, а также изменение магнитно-резонансных параметров, например, времен ядерной релаксации (T_{1N}) радикалов в комплексе. Помимо этого, общая цель заключалась в подтверждении возможности анализа кинетики ХПЯ для радикальных реакций в присутствии супрамолекулярной среды.

4.1. Теоретическое описание кинетики ХПЯ в реакции между ³DP и TyrO⁻ в присутствии β -CD

Как уже было описано в главе 1 для похожей реакции, в случае фотоиндуцированного переноса электрона между донором D и акцептором A с образованием радикалов A_R и D_R и их последующей рекомбинацией в исходные соединения, уравнения, описывающие кинетику ХПЯ, будут выглядеть следующим образом [87, 113]:

$$\frac{dI_R}{dt} = -k \cdot R \cdot I_R - \beta \cdot k \cdot R^2 - I_R / T_1$$

(9)

$$\frac{dI_D}{dt} = k \cdot R \cdot I_R + \beta \cdot k \cdot R^2 \tag{10}$$

$$\frac{dR}{dt} = -k \cdot R^2 \tag{11}$$

, где $I_D(t)$ - поляризация на диамагнитных продуктах, $I_R(t)$ - поляризация на радикалах, R – концентрация радикалов. Для радикалов, гибнущих по бимолекулярному закону с константой k, $R(t) = R_0 / (1 + k \cdot R_0 \cdot t)$, где $R_0 = R(t = 0)$ - концентрация радикалов, избежавших геминальную рекомбинацию. T_1 – время ядерной релаксации в радикале. β - масштабирующий параметр

поляризации, образующейся в объеме (F-пары). Исходные условия следующие: $I_D(t=0) = -I_R(t=0) = I_G$, где I_G – поляризация, образующаяся при рекомбинации геминальных радикальных пар. Система уравнений, приведенная выше, применима к реакции переноса электрона между донором – TyrO^- и акцептором ${}^3\text{DP}$, за исключением того, что следует учесть дополнительное слагаемое, связанное с вырожденным переносом электрона с TyrO^- на TyrO^\bullet [16]. Данный подход к описанию кинетики ХПЯ был протестирован в ряде работ, [13, 20], однако у него есть определенные недостатки, когда речь идет о высокой точности, которая необходима при описании более сложных систем: 1) разрешение кинетики ХПЯ, определяемое шириной регистрирующего РЧ-импульса, находится в диапазоне нескольких микросекунд, однако в некоторых случаях характерные времена реакций тушения могут находиться в том же диапазоне, при этом геминальная поляризация, I_G (образующаяся в течение наносекунд после тушения), будет расти на микросекундной шкале, поэтому в этом случае некорректно рассматривать ее как начальное стационарное значение, 2) для более точного описания кинетики ХПЯ необходимо учесть вклад кинетики за время импульса регистрации. Для этого необходимо рассматривать свертку РЧ-импульса с кинетикой поляризации [114].

4.1.1. Формирование геминальной ХПЯ в реакции между ${}^3\text{DP}$ и TyrO^- в присутствии $\beta\text{-CD}$

Рассмотрим теперь схему реакции между ${}^3\text{DP}$ и TyrO^- в присутствии $\beta\text{-CD}$. Для простоты опишем сначала кинетику геминальной ХПЯ и затем образование ХПЯ в объеме (F-пары). После чего просуммируем их для получения полного набора дифференциальных уравнений.

На рисунке 31 k_0 и k_1 представляют собой константы скорости образования и диссоциации комплекса ${}^3\text{DP}$ с $\beta\text{-CD}$, соответственно. k_2 и k_3 представляют собой константы скорости тушения ${}^3\text{DP}$ и ${}^3\text{DP}_{\text{CD}}$. ${}^3\text{RP1}$, $\lambda_G(\text{RP1})$, ${}^3\text{RP2}$ и $\lambda_G(\text{RP2})$ представляют собой триплетные радикальные пары (RP), ${}^3[\text{DPH}^\bullet : \text{TyrO}^\bullet]$ и ${}^3[\text{DPH}^\bullet_{\text{CD}} : \text{TyrO}^\bullet]$, и соответствующие вероятности рекомбинации, тогда как $1-\lambda_G(\text{RP1})$ и $1-\lambda_G(\text{RP2})$ представляют собой вероятности избежать геминальную рекомбинацию.

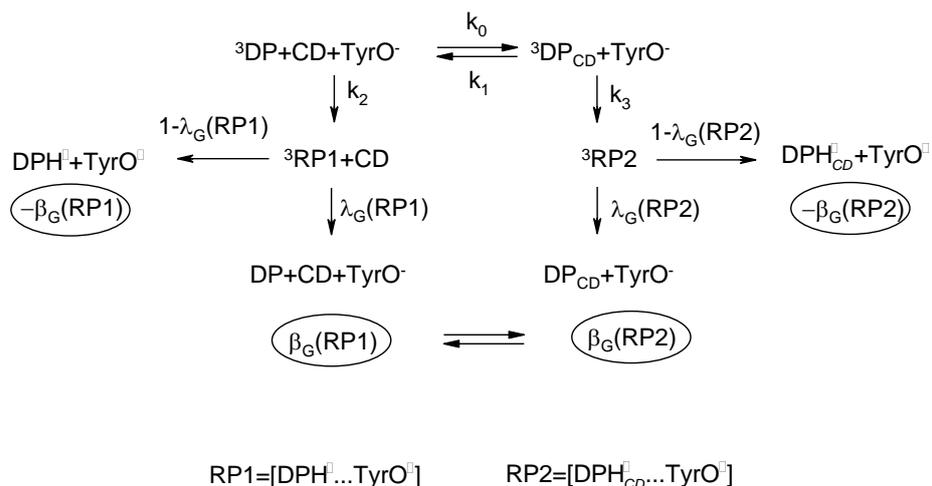


Рисунок 31 - Образование геминальной ХПЯ в фотореакции между 3DP и $TyrO^{\cdot-}$ в присутствии β -CD.

Если ввести поляризации на моль образовавшихся $RP1$ и $RP2$, $\beta_G(RP1)$, $\beta_G(RP2)$, тогда поляризация продуктов, образовавшихся при геминальной рекомбинации $RP1$, равна $I_G = \beta_G(RP1) \cdot [RP1]$, а поляризация радикалов, вышедших в объем, $-I_G$. Соответственно, $I_G = \beta_G(RP2) \cdot [RP2]$ - поляризация продуктов, образовавшихся при геминальной рекомбинации $RP2$, а $-I_G$ - поляризация на радикалах, избежавших рекомбинацию в $RP2$. Следовательно, кинетику геминальной ХПЯ можно представить с помощью следующего набора уравнений:

$$\frac{dI_G(DP)}{dt} = \beta_G(RP1) \cdot k_2 [{}^3DP][TyrO^{\cdot-}] \quad (12)$$

$$\frac{dI_G(DP_{CD})}{dt} = \beta_G(RP2) \cdot k_3 [{}^3DP_{CD}][TyrO^{\cdot-}] \quad (13)$$

$$\frac{d[{}^3DP]}{dt} = -k_2 [{}^3DP][TyrO^{\cdot-}] - k_0 [{}^3DP][CD] + k_1 [{}^3DP_{CD}] \quad (14)$$

$$\frac{d[{}^3DP_{CD}]}{dt} = -k_3 [{}^3DP_{CD}][TyrO^{\cdot-}] - k_1 [{}^3DP_{CD}] + k_0 [{}^3DP][CD] \quad (15)$$

Таким образом, уже на стадии геминальной рекомбинации необходимо учитывать поляризацию от обеих радикальных пар ($RP1$ и $RP2$). Предложенную схему дифференциальных уравнений (12-15) можно решить численно при следующих начальных условиях:

$[^3DP](t=0)=x_1 \cdot I_{abs}$ and $[^3DP_{CD}](t=0)=x_2 \cdot I_{abs}$, где x_1 и x_2 представляют собой мольные доли DP и DP_{CD} в основном состоянии, а I_{abs} – количество поглощенного света.

4.1.2. Формирование геминальной поляризации в присутствии/отсутствии комплекса с β -CD

Сравним геминальную поляризацию, образованную без/в присутствии комплекса ($\beta_G(RP2)$ и $\beta_G(RP1)$). Рассмотрим выражение для поляризации (механизм S-T₀), образованной в одной триплетной радикальной паре с одним ядром, возникшей на контакте [115]:

$$\beta_G = \frac{2}{3} \sum_m m \cdot \Lambda(m) \cdot \delta(m) ,$$

, где $\beta_G = p(m=1/2) - p(m=-1/2)$, $p(m)$ представляет собой спин-зависимую вероятность геминальной рекомбинации, $\delta(m) = (|\varepsilon(m)| \tau_D)^{1/2}$ - параметр, ответственный за переходы S-T₀ в RP, $\tau_D = R_{AB}^2 / D_{AB}$ - полное время повторных контактов в RP, где $R_{AB} = R_A + R_B$ - реакционный радиус, а $D_{AB} = D_A + D_B$ представляет собой коэффициент взаимной диффузии радикалов, $\varepsilon(m)$ - частота S-T₀ переходов в RP для разных проекций ядерного спина: $\varepsilon(m) = \Delta g \beta_e H_0 / 2\hbar + a \cdot m / 2$, $\Lambda(m) = (K\tau_r / 2) / [2(1 + K\tau_r) + \delta(m)(2 + K\tau_r)]$. Вероятность спин-независимой рекомбинации здесь представлена в виде: $\lambda = K\tau_r / (1 + K\tau_r)$, поэтому $K\tau_r = \lambda / (1 - \lambda)$, и уравнение для β_G может быть представлено в следующем виде:

$$\beta_G = \frac{1}{3} \sum_m m \cdot \lambda \cdot \delta(m) / [2 + \delta(m) \cdot (2 - \lambda)]$$

Допуская, что $\varepsilon(m)$ скорее всего не меняется при образовании комплекса с β -CD, поляризации на одну радикальную пару, $\beta_G(RP1)$ и $\beta_G(RP2)$ зависят преимущественно от τ_D (учитывая, что реакционный радиус $R_{AB}(RP2) > R_{AB}(RP1)$, а коэффициенты взаимной диффузии радикалов $D_{AB}(RP2) < D_{AB}(RP1)$ различны для радикальной пары, где оба радикала находятся в свободном состоянии, и для радикальной пары, где один из радикалов образует комплекс с β -CD), а также от вероятности спин-независимой рекомбинации соответствующей RP. Зависимость поляризаций на одну радикальную пару, $\beta_G(RP1)$ и $\beta_G(RP2)$, от спин-независимой вероятности рекомбинации (λ) для RP с одним ядром представлена на рисунке 32 ниже:

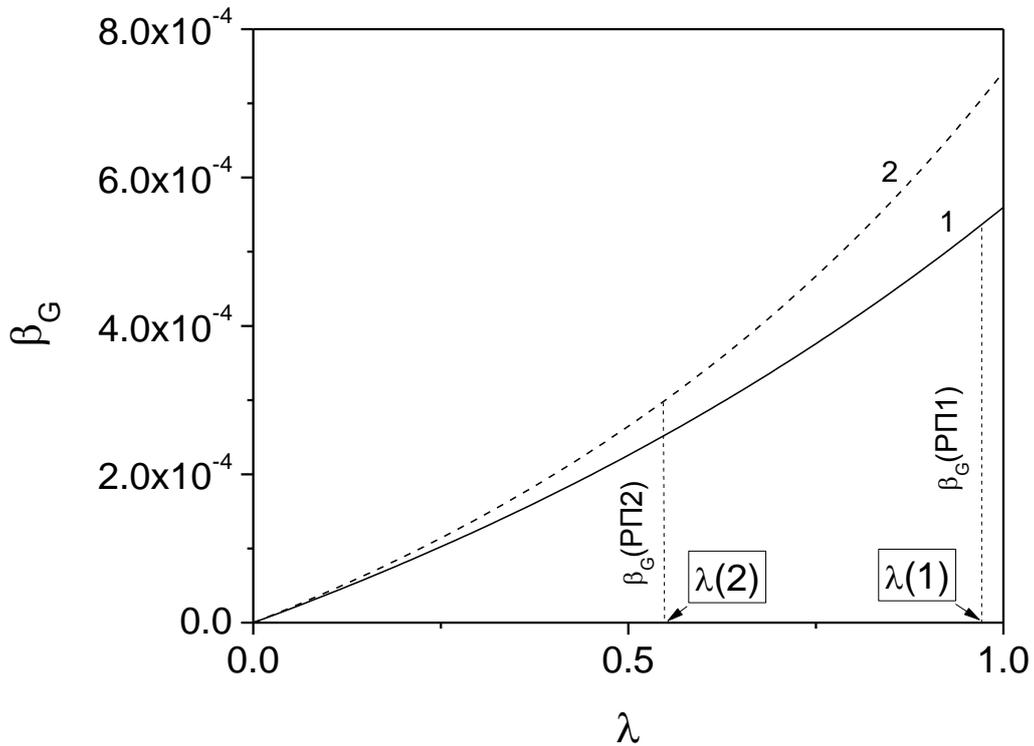


Рисунок 32 - Зависимости поляризации на одну триплетную RP от вероятности спин-независимой рекомбинации. Были использованы следующие фиксированные параметры, соответствующие нашим экспериментальным условиям: $H_0 = 4,7$ Тл, для радикала DPH^\bullet : $g_A = 2,003$ [116], $a = 0,3$ мТл; для радикала $TyrO^\bullet$: $g_B = 2.0055$ [117], $D_B = 5.4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. (1) $\beta_G(RP1)$ (сплошная линия): $D_A(1) = 5.5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$; (2) $\beta_G(RP2)$ (пунктирная линия) $D_A(2) = 2.2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Оценка $\tau_D(1)$ и $\tau_D(2)$ была получена из коэффициентов диффузии с помощью следующих выражений: $\tau_D = \left(\frac{kT}{6\pi\eta}\right)^2 \cdot \frac{(D_A + D_B)}{D_A^2 D_B^2}$. $T = 298\text{K}$.

Для разных спин-независимых вероятностей рекомбинации RP1 and RP2, $\lambda(1)$ и $\lambda(2)$, соответственно, можно ввести параметр $\alpha = \beta_G(RP2) / \beta_G(RP1)$. Поскольку рассматриваются только два типа радикальных пар, $\beta_G(RP2) = \alpha \cdot \beta_G(RP1)$. Рассмотрим теперь кинетику ХПЯ в объеме.

4.1.3. Формирование объемной ХПЯ в реакции между 3DP и $TyrO\cdot$ в присутствии β -CD

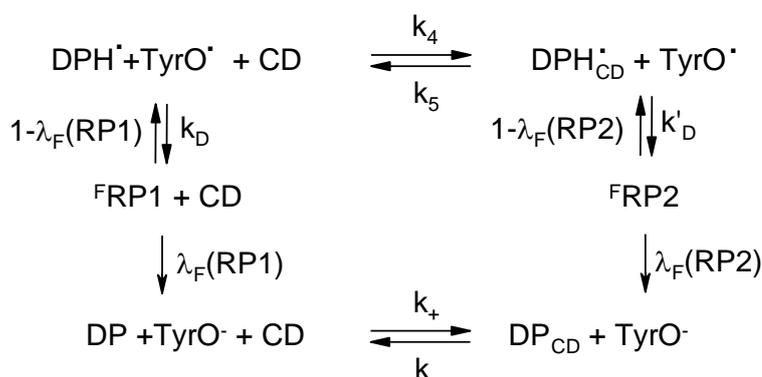


Рисунок 33 - Схема формирования объемной ХПЯ в реакции между 3DP и $TyrO^{2-}$ в присутствии β -CD.

На рисунке 33 k_4 и k_5 представляют собой константы скорости образования и диссоциации комплекса между $DPH\cdot$ и β -CD. k_D и k'_D представляют собой диффузионные константы скорости образования ${}^F RP1$ and ${}^F RP2$, соответственно. $\lambda_F(RP1)$ и $\lambda_F(RP2)$ представляют собой вероятности рекомбинации соответствующих F-пар, а $1-\lambda_F(RP1)$ и $1-\lambda_F(RP2)$ – вероятности избежать рекомбинацию в F-парах. k_+ и k_- представляют собой константы скорости обмена поляризацией между диамагнитными DP и DP_{CD} . В данном случае ХПЯ, образуемая при рекомбинации в объеме, описывается следующими уравнениями:

$$\frac{dI_D}{dt} = [R]^2 \{ \chi_1 k_D \times \beta_F(RP1) + \chi_2 k'_D \times \beta_F(RP2) \} + [R] \times I_R \{ \chi_1 k_6 + \chi_2 k_7 \} \quad (16)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dI_R}{dt} = & -[R]^2 \{ \chi_1 k_D \times \beta_F(RP1) + \chi_2 k'_D \times \beta_F(RP2) \} - [R] \times I_R \{ \chi_1 k_6 + \chi_2 k_7 \} \\
 & - I_R \times \{ \chi_1 / T_1(DPH^{\square}) + \chi_2 / T_1(DPH_{CD}^{\square}) \}
 \end{aligned} \quad (17)$$

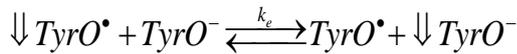
, где $I_D = I_D(DP) + I_D(DP_{CD})$ и $I_R = I_R(DP) + I_R(DP_{CD})$, $R = [DPH\cdot] + [DPH_{CD}\cdot] = [TyrO\cdot]$, $\beta_F(RP1)$ и $\beta_F(RP2)$ соответствуют поляризации на моль образовавшихся F-пар. $k_6 = k_D \cdot \lambda_F(RP1)$ представляет собой константу скорости рекомбинации RP1, а $k_7 = k'_D \cdot \lambda_F(RP2)$ - константа скорости рекомбинации RP2. Мольные доли χ_1 и χ_2 , соответствующие $DPH\cdot$ и $DPH_{CD}\cdot$, введены при условии быстрого установления равновесия относительно процессов гибели радикалов ($k_6^* [DPH\cdot] [TyrO\cdot]$, $k_7^* [DPH_{CD}\cdot] [TyrO\cdot] \ll k_4 [DPH\cdot] [CD]$, $k_5^* [DPH_{CD}\cdot]$) с учетом используемых концентраций β -CD и при условии, что k_4 близка к диффузионной. Также ранее при исследовании кинетики ХПЯ для $DP\cdot$ с β -CD было показано, что скорости ядерной T_{1N}

релаксации для DP^{\bullet} в свободном состоянии и DP^{\bullet} в β -CD различаются, при этом в случае быстрого установления равновесия относительно процессов релаксации ($1/T_1(DPH^{\bullet}), 1/T_1(DPH_{CD}^{\bullet}) \ll k_4[CD], k_5$) также можно ввести эффективную скорость релаксации [96]. Путем объединения уравнений для геминальной ХПЯ (12, 13) и ХПЯ в объеме (16, 17) мы получаем полный набор уравнений, описывающих кинетику ХПЯ для протонов DP:

$$\frac{dI_D}{dt} = [R]^2 \{ \chi_1 k_D \times \beta_F(RP1) + \chi_2 k'_D \times \beta_F(RP2) \} + [R] \times I_R \{ \chi_1 k_6 + \chi_2 k_7 \} + \{ k_2 [{}^3DP] \times \beta_G(RP1) + k_3 [{}^3DP_{CD}] \times \beta_G(RP2) \} [TyrO^-] \quad (18)$$

$$\frac{dI_R}{dt} = -[R]^2 \{ \chi_1 k_D \times \beta_F(RP1) + \chi_2 k'_D \times \beta_F(RP2) \} - [R] \times I_R \{ \chi_1 k_6 + \chi_2 k_7 \} - I_R \times \{ \chi_1 / T_1(DPH^{\square}) + \chi_2 / T_1(DPH_{CD}^{\square}) \} - \{ k_2 [{}^3DP] \times \beta_G(RP1) + k_3 [{}^3DP_{CD}] \times \beta_G(RP2) \} [TyrO^-] \quad (19)$$

При описании кинетики ХПЯ для $TyrO^-$ необходимо учитывать дополнительные слагаемые, связанные с вырожденным электронным обменом [16]:



Временная зависимость I_R и I_D , связанная с вырожденным электронным обменом, выглядит следующим образом [75]:

$$\frac{dI_D}{dt} = -k_e \cdot R \cdot I_D + k_e \cdot I_R \cdot [TyrO^-] \quad (18a)$$

$$\frac{dI_R}{dt} = k_e \cdot R \cdot I_D - k_e \cdot I_R \cdot [TyrO^-] \quad (19a)$$

Следовательно, кинетику ХПЯ на протонах $TyrO^-$ можно описать выражениями (18) и (19) с учетом дополнительных слагаемых, (18a и 19a), соответственно.

В выражениях (18) и (19), описывающих кинетику ХПЯ в присутствии β -CD, присутствует ряд параметров: $\chi_1, \chi_2, \beta_G(RP1), \beta_G(RP2), k_D, k'_D, k_6, k_7, T_1(DPH^{\bullet}), T_1(DPH_{CD}^{\bullet})$. Они соответствуют двум типам радикальных пар (RP1 и RP2). Часть из них, относящуюся к RP1 ($\beta_G(RP1), k_6, T_1(DPH^{\bullet})$) можно найти из экспериментов в отсутствии β -CD ($\chi_1=1, \chi_2=0$), другие ($k_D, k'_D, T_1(DPH_{CD}^{\bullet})$) можно получить с помощью дополнительных данных, как будет показано ниже.

4.2. Спектры геминальной ХПЯ

В щелочной среде ($\text{pH} > 11$) в результате фотоиндуцированного переноса электрона между DP и TyrO^- первоначально образуются радикалы DP^\bullet и TyrO^\bullet . DP^\bullet впоследствии протонируется с образованием DPH^\bullet , поскольку $\text{pK}_a(\text{DP}^\bullet) > 15$ [107, 118]. Вследствие этого появляется вопрос о том, насколько быстро происходит протонирование по отношению ко времени жизни ион-радикальной пары. В комплексе с $\beta\text{-CD}$ в окружении DP^\bullet молекул воды может быть меньше, чем в объеме, поэтому константа скорости протонирования может быть ниже, по сравнению с константой скорости протонирования в гомогенном растворе. Если 2,2'-DP реагирует аналогично своему изомеру, 4,4'-DP [119], тогда можно получить спектр геминальной поляризации радикальной пары ($\text{DP}^\bullet \dots \text{DABCO}^{+\bullet}$), где DABCO – 1,4-дiazобисцикло[2.2.2]октан, в ацетонитриле, и сравнить его со спектром геминальной поляризации, полученным в условиях, которые используются в настоящей работе. На рисунке 34 ниже представлены спектры ХПЯ DP и DABCO в ацетонитриле (рисунок 34d), а также DP и TyrO^- в D_2O , в отсутствие (рисунок 34e) и в присутствии $\beta\text{-CD}$ (рисунок 34f).

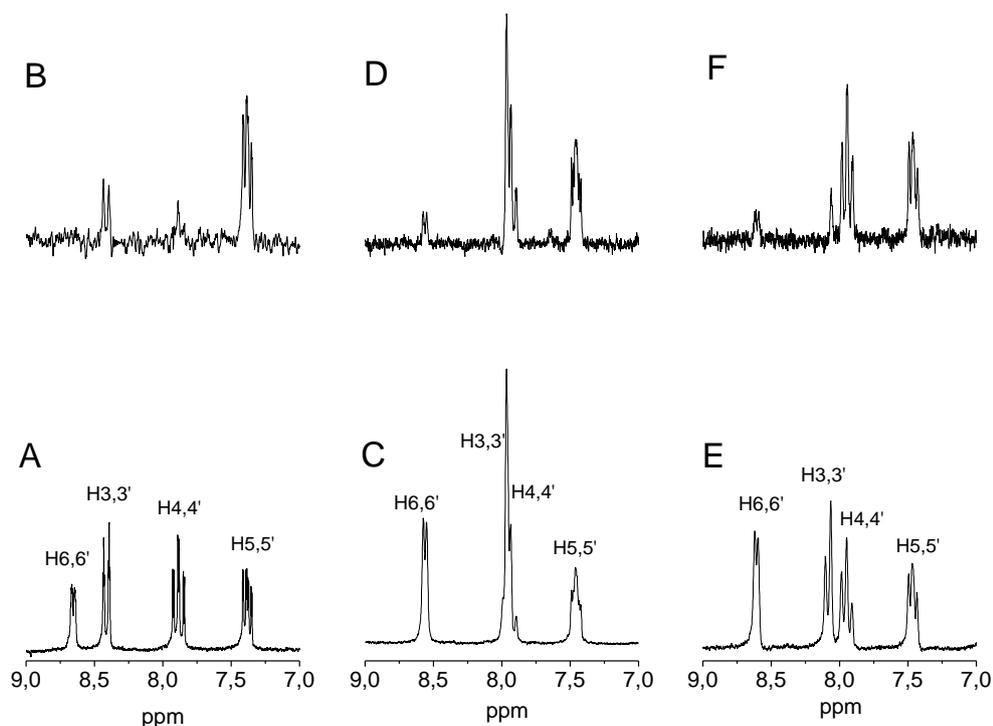


Рисунок 34 - (А) спектр ^1H ЯМР DP в растворе $[DP]=2$ мМ и $[DABCO]=20$ мМ в ацетонитриле- d_3 ; (В) спектр ВР-ХПЯ того же раствора, что и в (А); (С) спектр ^1H ЯМР DP в растворе $[DP]=10$ мМ и $[TyrO^-]=5$ мМ в D_2O , $pH=11$; (D) ВР-ХПЯ того же раствора, что и в (С); (Е) ^1H ЯМР спектр DP в растворе $[DP]=5$ мМ и $[TyrO^-]=2,5$ мМ в присутствии $[CD]=8$ мМ в D_2O , $pH=11$; (F) ВР-ХПЯ того же раствора, что и в (Е). Все спектры ВР-ХПЯ были получены при нулевой задержке между радиочастотным регистрирующим и лазерным импульсами.

Поляризация при нулевой задержке между лазерным и регистрирующим импульсами соответствует преимущественно геминальной рекомбинации. В ацетонитриле, на 5,5'-протонах DP наблюдается наибольшая поляризация (рисунок 34В). Соотношение интегральной поляризации $I_H(6,6') : I_H(3,3') : I_H(4,4') : I_H(5,5') = 0 : 0.3 : 0.21 : 1$ хорошо соответствует соотношению констант СТВ на ядрах анион-радикала $DP^{\bullet-}$: $a_H(6,6')=0.054$ мТл, $a_H(3,3')=0.120$ мТл, $a_H(4,4')=0.105$ мТл, $a_H(5,5')=0.458$ мТл [120], что показывает, что 2,2'- DP реагирует аналогично своему изомеру (4,4'- DP) в ацетонитриле, где протонирование $DP^{\bullet-}$ происходит на временах, превышающих время жизни геминальной ион-радикальной пары (ИРП) [119]. С другой стороны, в реакции между DP и $TyrO^-$ в отсутствие и в присутствии β -CD в водном растворе наибольшая поляризация наблюдается на 4,4'-протонах DP , которая четко показывает, что геминальная поляризация образуется не в радикалах $DP^{\bullet-}$. Более того, на рисунке 35 ниже представлены спектры ВР-ХПЯ $DP+DABCO$ в смеси $ACN:D_2O$ (90%:10%) при разных задержках, на которых наблюдается преобразование спектра на рисунке 34В в спектр на рисунке 34D, при этом практически полное преобразование спектра наблюдается уже через 5 мкс.

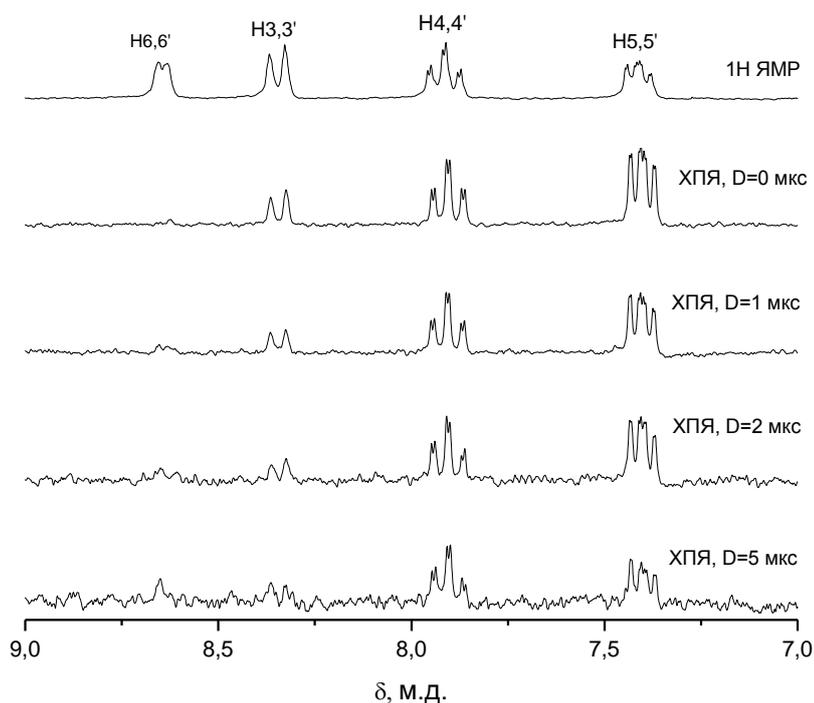
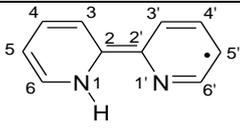
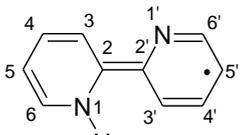


Рисунок 35 - Спектры ХПЯ в реакции между DP (2 мМ) и DABCO (20 мМ) в смеси ACN+D₂O (90%:10%) при разных задержках между лазерным и регистрирующим импульсами (D=0..5 мкс).

Можно предположить, что преобразование спектра ХПЯ на рисунке 35 возникает из-за протонирования радикалов DP^{\bullet} за время жизни геминальной радикальной пары (RP), при этом, поскольку в смеси ACN с 10%- содержанием воды уже спустя 5 мкс преобладают только протонированные пары, в чистой воде протонирование должно осуществляться существенно быстрее, поэтому уже при нулевой задержке на спектрах на рисунках 34D и 34F наблюдается спектр DPH^{\bullet} . К сожалению, для подтверждения наших предположений мы не смогли найти экспериментальные значения СТВ для радикала DPH^{\bullet} , полученные с помощью ЭПР, поэтому мы рассчитали знаки и значения СТВ с помощью DFT (B3LYP/6-31G*). Рассчитанные значения СТВ представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Рассчитанные значения СТВ магнитных ядер ($i=N,H$) для оптимизированных геометрий (цис- и транс-)^a радикала DPH^{\bullet} .

| Структура | Положение | СТВ _i , мТл | |
|--|-----------|------------------------|--------|
| | | цис | транс |
|  цис | N(1) | 0.404 | 0.418 |
| | N(1') | 0.249 | 0.222 |
| | H(3) | 0.308 | 0.247 |
| | H(3') | -0.279 | -0.370 |
|  транс | H(4) | -0.815 | -0.921 |
| | H(4') | 0.089 | -0.168 |
| | H(5) | -0.142 | -0.030 |
| | H(5') | -0.418 | -0.419 |
| | H(6) | -0.235 | -0.341 |
| | H(6') | 0.154 | 0.164 |
| | H(1) | -0.681 | -0.556 |

^aОптимизированные геометрии цис- и транс-изомера имеют разную энергию. При исходной скрученной конформации с торсионным углом $\angle 1,2,2',1' \leq \pi/4$, оптимизированная геометрия соответствует цис-изомеру, а при исходной скрученной конформации с торсионным углом $\angle 1,2,2',1' \geq \pi/2$ оптимизированная геометрия соответствует транс-изомеру. $E(\text{цис}) - E(\text{транс}) = -5,6$ ккал/моль.

В соответствии со значениями СТВ, рассчитанными и представленными для радикала DPH^{\bullet} в таблице 4, ароматические протоны разных колец, пронумерованные n и n' , становятся магнитно неэквивалентными, $a_H(n) \neq a_H(n')$, в сравнении с анион-радикалом $DP^{\bullet-}$, где $a_H(n) = a_H(n')$ [120]. Поляризацию наблюдают в диамагнитных молекулах DP , где соответствующие протоны двух ароматических колец снова становятся магнитно эквивалентными, и наблюдаемую поляризацию протонов можно представить в виде суммы поляризаций: $I_H(n, n') = I_H(n) + I_H(n') \square a_H(n) + a_H(n')$. Следовательно, рассчитанное соотношение интенсивности поляризации для разных ядер DPH^{\bullet} будет $I_H(6,6') : I_H(3,3') : I_H(4,4') : I_H(5,5') = 0.17 : -0.05 : 1.58 : 1$ для энергетически более выгодной цис-конформации и $I_H(6,6') : I_H(3,3') : I_H(4,4') : I_H(5,5') = 0.40 : 0.27 : 2.42 : 1$ для транс-конформации.

Соотношение интегральных поляризаций для протонов в разных положениях в DP (рисунок 34D, 34F) практически не зависит от присутствия β -CD в растворе и больше подходит для более предпочтительной цис-конформации DPH^{\bullet} . Таким образом, геминальная ХПЯ на протонах DP полностью соответствует распределению спиновой плотности в радикале DPH^{\bullet} .

Спектры ХПЯ протонов $TyrO^{\ominus}$ в присутствии и в отсутствии β -CD, полученные в результате геминальной рекомбинации, представлены на рисунке 36.

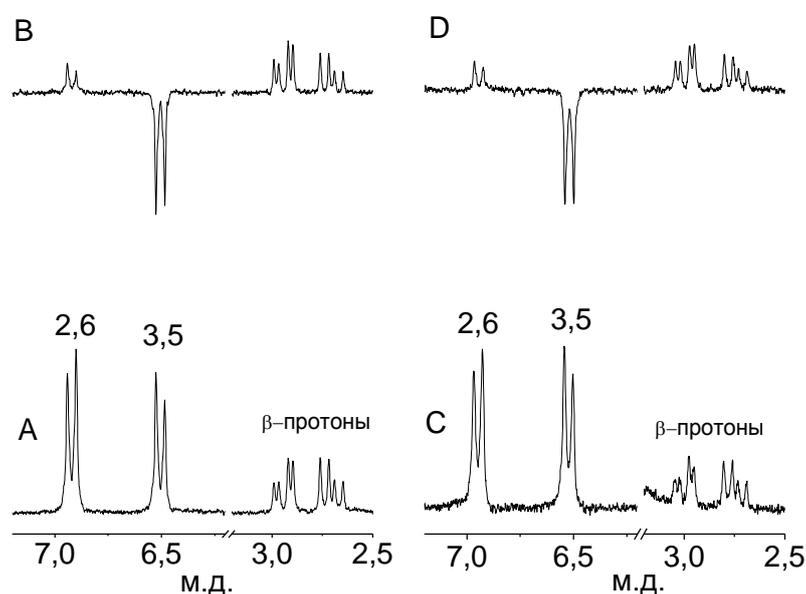
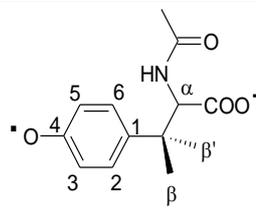


Рисунок 36 - (A) Спектр ^1H ЯМР $TyrO^{\ominus}$ в растворе $[DP]=10$ мМ и $[TyrO^{\ominus}]=5$ мМ; (B) Спектр ВР-ХПЯ того же раствора, что и в (A); (C) Спектр ^1H ЯМР $TyrO^{\ominus}$ в растворе $[DP]=5$ мМ и $[TyrO^{\ominus}]=2,5$ мМ в присутствии $[CD]=8$ мМ. (D) Спектр ВР-ХПЯ того же раствора, что и в (C). Все растворы были приготовлены в D_2O при $pH=11$. Все спектры ВР-ХПЯ были получены при нулевой задержке между РЧ и лазерным импульсами. Разрывы закрывают высокоинтенсивный спектр протонов β -CD.

Наиболее вероятная структура N-ацетил-L-тирозильных радикалов в радикальной, в которой образуется ХПЯ, соответствует феноксильному радикалу ($TyrO^{\ominus}$) [109, 117]. Его магнитные характеристики представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Структура и магнитные характеристики N-ацетил-L-тирозильного радикала [117].

| Структура | СТВ, мТл |
|--|--|
|  <p><i>TyrO</i>[•]</p> | $H(2,6) = 0.18$ мТл $H(3,5) = -0.66$ мТл $H(\beta) = +1.55$ мТл $H(\beta') \approx 0$ $g = 2.0055$ |

В соответствии с данными в таблице 5 предполагаемое соотношение поляризаций протонов в разных положениях в тирозильном радикале должно быть $I_H(2,6) : I_H(3,5) : I_H(\beta) = 1 : -3.66 : 4.16$. Экспериментальное соотношение интенсивности интегральной поляризации $I_H(2,6) : I_H(3,5) : I_H(\beta) \approx 1 : -3.5 : 4.2$, полученное из рисунка 36В и рисунка 36D в отсутствие и в присутствии β -CD, находится в согласии с экспериментально полученным соотношением для тирозильного радикала, *TyrO*[•].

4.3. Влияние комплексообразования на коэффициенты диффузии и времена ядерной спин-решеточной релаксации (T_{1N}) включенных молекул

В соответствии с теоретическим описанием в разделе 4.1, в кинетике ХПЯ можно выделить два вклада: геминальная поляризация и объемная поляризация. Для описания объемной поляризации необходимо знать константы диффузионных встреч радикалов (k_D и k'_D) и характерное время ядерной релаксации в радикалах ($T_1(DPH^{\bullet})$, $T_1(DPH^{\bullet}_{CD})$, $T_1(TyrO^{\bullet})$). Константы диффузионных встреч можно рассчитать, зная коэффициенты диффузии соответствующих радикалов $(k_D = 4\pi(R_A + R_B)(D_A + D_B))$ или $k_D = (2kT / 3\eta) \cdot (D_A^{-1} + D_B^{-1})(D_A + D_B)$, если выразить гидродинамические радиусы через коэффициенты диффузии $D_{A,B} = kT / 6\pi R_{A,B}\eta$ [115]). В свою очередь, если принять, что коэффициенты диффузии радикалов и их диамагнитных аналогов примерно равны, то можно использовать коэффициенты диффузии диамагнитных молекул, которые можно определить с помощью методики ЯМР DOSY.

4.3.1. Определение коэффициентов диффузии

Измерения коэффициентов диффузии диамагнитных молекул были выполнены с помощью методики ЯМР DOSY. Коэффициент диффузии DP в отсутствие β -CD, $D(DP) = 5.5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Из-за быстрого обмена между DP в свободном состоянии и в комплексе, по сравнению с $1/\Delta$, где Δ представляет собой время диффузии в протоколе измерения DOSY (в нашем случае $\Delta=50$ мс), коэффициент диффузии для DP в комплексе с β -CD, $D(DP_{CD})$, можно получить из следующего уравнения [121]:

$$D_{obs} = D(DP) \cdot x_1 + D(DP_{CD}) \cdot (1 - x_1)$$

, где $(1-x_1)$ представляет собой мольную долю DP в комплексе, D_{obs} – экспериментально наблюдаемый коэффициент диффузии DP при разных концентрациях β -CD.

Используя выражение для константы образования комплекса, $K = [DP_{CD}] / ([DP]_0 - [DP_{CD}]) \cdot ([CD]_0 - [DP_{CD}])$, где $[DP_{CD}] = [DP]_0 \cdot (1-x_1)$ – концентрация комплекса, и, при использовании выражения выше, можно вывести следующее уравнение, аналогичное уравнению (1):

$$D_{obs} = \frac{D(DP) - D(DP_{CD})}{2 \cdot [DP]_0} \cdot \left\{ \frac{1}{K} + [CD]_0 + [DP]_0 - \sqrt{\left(\frac{1}{K} + [CD]_0 + [DP]_0 \right)^2 - 4 \cdot [DP]_0 \cdot [CD]_0} \right\}$$

(2)

, где $[DP]_0$ и $[CD]_0$ – исходные концентрации DP и β -CD. Зависимость разницы наблюдаемого значения $D(DP)$ и D_{obs} от исходной концентрации β -CD представлена на рисунке 37.

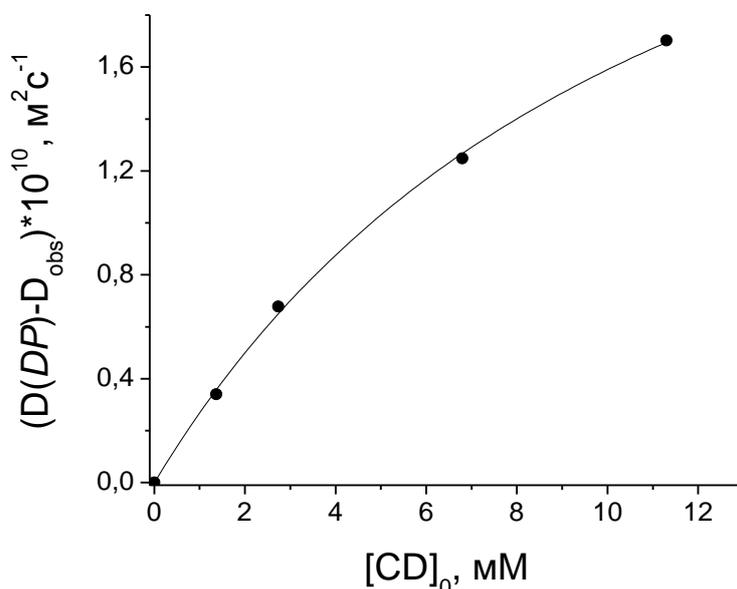


Рисунок 37 - Зависимость $D(DP) - D_{obs}$ от концентрации β -CD (\bullet) и кривая фитирования (сплошная линия). $[DP]_0=1$ мМ, $T=298$ К.

Из нелинейного фитирования были получены параметры $D(DP) - D(DP_{CD}) = (3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ и $K = 100 \pm 20 \text{ М}^{-1}$. Близость значения константы образования комплекса к значению, полученному в главе 3 настоящей диссертации, показывает, что процессы конвекции не оказывают существенного влияния на эксперименты DOSY при наших экспериментальных условиях, и коэффициенты диффузии были определены верно. Измеренный коэффициент диффузии DP_{CD} составил $D(DP_{CD}) = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Как и предполагалось, коэффициент диффузии DP в комплексе с β -CD уменьшается и приближается к коэффициенту диффузии самого β -CD в воде ($\square 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$). Коэффициент диффузии $TyrO^-$ оказался примерно равен $5,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$.

4.3.2. Определение времен T_{1N} релаксации

Как уже было упомянуто выше, включение поляризованного радикала в β -CD влечет за собой изменение его времени ядерной релаксации [96]. Времена $T_1(DPH^\bullet)$ и $T_1(TyrO^\bullet)$ можно получить, анализируя кинетики ХПЯ в отсутствие β -CD. Время $T_1(DPH^\bullet_{CD})$ можно рассчитать с использованием $T_1(DPH^\bullet)$ с тем допущением, что оно изменяется также, как и в случае диамагнитных соединений.

Как уже было упомянуто в разделе 1.2, скорость релаксации $T_1^{-1} \square V^2 \tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2)$. Поскольку V преимущественно соответствует внутримолекулярным взаимодействиям [91], можно предположить, что V не меняется при образовании комплекса включения молекулы (или соответствующего радикала) с β -CD, и относительное изменение скорости релаксации при образовании комплекса зависит только от изменения усредненного времени корреляции $\langle \tau_c \rangle$ (см. раздел 1.2). Следовательно, если предположить, что главные оси тензора диполь-дипольного взаимодействия между ядрами и между электроном и ядром для $5,5'$ -протонов и тензор вращательной диффузии приблизительно совпадают, то определив отношение времен релаксации диамагнитной молекулы в свободном состоянии и в комплексе, можно оценить $T_1(DPH^\bullet_{CD})$ из соотношения $T_1(DPH^\bullet_{CD}) / T_1(DPH^\bullet) \approx T_1(DP_{CD}) / T_1(DP)$.

С помощью стандартной методики ЯМР (inversion recovery) для измерения времен продольной ядерной релаксации T_{1N} мы измерили времена релаксации $5,5'$ -протонов в

диамагнитной молекуле DP. Экспериментально полученные значения $T_{1,набл}$ при разных концентрациях β -CD в растворе представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Экспериментально полученные значения времен релаксации 5,5'-протонов DP ($T_{1,набл}$) при разных концентрациях β -CD. $[DP]_0=1$ мМ.

| $[CD]_0$, мМ | 0 | 1.25 | 2.5 | 5 | 12.5 |
|------------------|-----|------|-----|-----|------|
| $T_{1,набл}$, с | 7.6 | 4.2 | 2.7 | 2.1 | 1.7 |

На рисунке 38 ниже представлена зависимость разницы наблюдаемой скорости релаксации 5,5'-протонов DP ($T_{1,набл}^{-1}$) и скорости релаксации данных протонов ($T_{1,DP}^{-1}$) в отсутствии β -CD от концентрации β -CD.

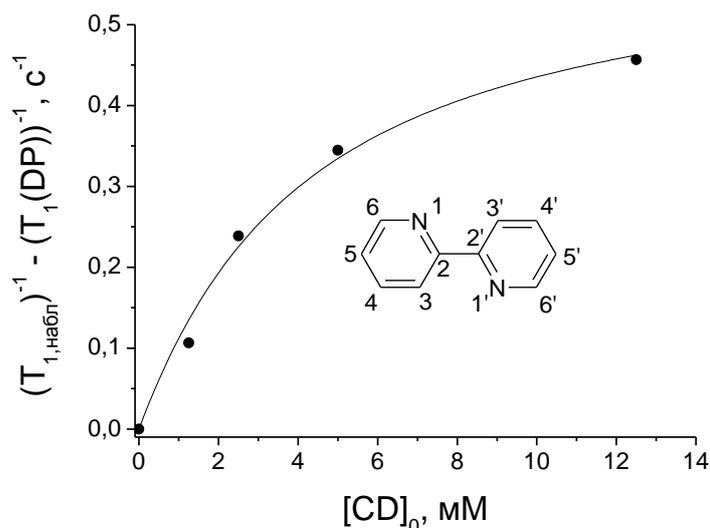


Рисунок 38 - Зависимость $T_{1,набл}^{-1} - T_{1}^{-1}(DP)$ 5,5'-протонов DP от исходной концентрации $[CD]_0$. $[DP]_0=1$ мМ, $T=298$ К.

В связи с быстрым обменом между DP и DP_{CD} , по сравнению со временем T_{1N} релаксации, фитирование было выполнено в соответствии с уравнением, аналогичным уравнению для коэффициента диффузии в разделе 4.3.1 выше с учетом следующих замен:

$D(DP) \rightarrow T_1^{-1}(DP)$, $D(DP_{CD}) \rightarrow T_1^{-1}(DP_{CD})$ и $D_{obs} \rightarrow T_{1,набл}^{-1}$, где $T_{1,набл}^{-1}$ представляет собой наблюдаемую скорость релаксации 5,5'-протонов при разных концентрациях, $T_1^{-1}(DP)$ представляет собой

скорость релаксации для протонов DP в отсутствие β -CD, которая оказалась равна $0,13 \pm 0,02 \text{ c}^{-1}$. Полученный параметр фитирования $T_1^{-1}(DP_{CD}) - T_1^{-1}(DP)$ оказался равен $0,60 \pm 0,04 \text{ c}^{-1}$. Таким образом, скорость релаксации $T_1^{-1}(DP_{CD})$ в комплексе составляет $0,73 \pm 0,06 \text{ c}^{-1}$, а соотношение скоростей продольной ядерной релаксации для 5,5'-протонов DP_{CD} и DP составляет $T_1^{-1}(DP_{CD})/T_1^{-1}(DP) \approx 5.5$. Таким образом, учитывая литературное значение $T_{1R}(DPH^{\oplus}) \approx 45 \text{ мкс}$ [16], можно оценить $T_1(DPH_{CD}^{\bullet}) \approx \frac{T_1(DPH^{\bullet})}{5.5}$.

4.4. Экспериментальная кинетика ХПЯ на протонах DP и TyrO⁻

Путем варьирования задержки между лазерным и регистрирующим импульсами мы регистрируем кинетику ХПЯ. Кинетики ХПЯ нормированы на интенсивность ХПЯ при нулевой задержке между лазером и регистрирующим импульсами. Кинетики ХПЯ 5,5'-протонов DP и 3,5-протонов TyrO⁻ в присутствии и отсутствии β -CD представлены на рисунке 39 ниже.

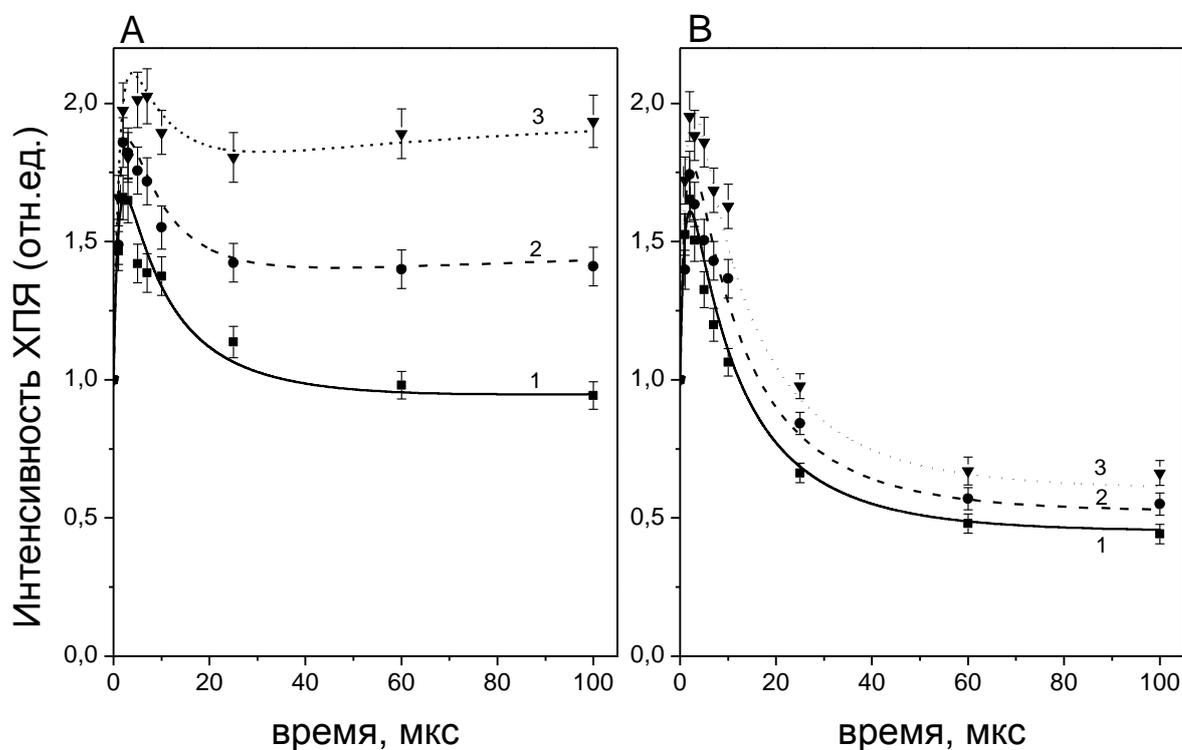


Рисунок 39 - (А) Кинетическая зависимость ХПЯ 5,5'-протонов DP и (В) 3,5-протонов TyrO⁻ при 0 мМ (■), 4,5 мМ (●), 9 мМ (▼) β -CD и соответствующие кривые фитирования (1-3).

Кривые фитирования на рисунке 39А соответствуют уравнению (18). Кривые фитирования на рисунке 39В соответствуют уравнению (18) с учетом (18а).

4.4.1. Кинетическая зависимость ХПЯ протонов DP в отсутствии β -CD

Фитирование кинетики ХПЯ без β -CD (кривая 1 на рисунках 39А и 39В) было выполнено с использованием констант скорости тушения 3DP ($k_2 = 2.9 \cdot 10^9 M^{-1}c^{-1}$) (см. главу 3 настоящей диссертации) и рекомбинации радикалов ($k_6 = 1.6 \cdot 10^9 M^{-1}c^{-1}$) [16], взятых из экспериментов по лазерному импульсному фотолизу. Диффузионную константу скорости, $k_D = 4\pi(R_A + R_B)(D_A + D_B)$ [115], можно представить в виде $k_D = (2kT / 3\eta) \cdot (D_A^{-1} + D_B^{-1})(D_A + D_B)$, выражая гидродинамические радиусы через коэффициенты диффузии, $D_{A,B} = kT / 6\pi R_{A,B}\eta$ [115]. Коэффициенты диффузии были получены для диамагнитных соединений с помощью методики ЯМР DOSY, $D(DP) = 5,5 \cdot 10^{-10} m^2c^{-1}$ и $D(TyrO^\bullet) = 5,4 \cdot 10^{-10} m^2c^{-1}$. Следовательно, $k_D = 6,6 \cdot 10^9 M^{-1}c^{-1}$ для радикалов DPH^\bullet и $TyrO^\bullet$. Варьируемыми параметрами были: $T_1(DPH^\bullet) = 45$ мкс и $[^3DP] = R_0 = 3,2 \cdot 10^{-4} M$. Полученное время релаксации в радикале близко к литературному значению (44 мкс) [16].

4.4.2. Кинетическая зависимость ХПЯ протонов DP в присутствии β -CD

Поскольку β -CD не влияет на квантовый выход 3DP в соответствии с результатами, полученными в главе 3 настоящей диссертации, $[^3DP] = [^3DP]_{CD=0} \cdot x$ и $[^3DP_{CD}] = [^3DP]_{CD=0} \cdot (1-x)$, где x и $1-x$ представляют собой мольные доли DP и DP_{CD} в основном состоянии, а $[^3DP]_{CD=0} = 3.2 \cdot 10^{-4} M$. Константы скорости $k_0 = 4.2 \cdot 10^9 M^{-1}c^{-1}$, $k_1 = 3.4 \cdot 10^7 M^{-1}c^{-1}$, $k_3 = 2.7 \cdot 10^8 M^{-1}c^{-1}$, относящиеся к реакции тушения 3DP в присутствии β -CD, были получены в главе 3 настоящей диссертации. Диффузионная константа скорости встреч радикалов DPH^\bullet_{CD} и $TyrO^\bullet$ ($k'_D = 8 \cdot 10^9 M^{-1}c^{-1}$) была рассчитана с использованием коэффициента диффузии диамагнитной молекулы $D(DP_{CD}) = (2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-10} m^2c^{-1}$, полученного выше в разделе 4.3.1. Используя полученное значение $T_{1R}(DPH^\bullet) = 45$ мкс и выражение из раздела 4.3.2, $T_1(DPH^\bullet_{CD}) \approx \frac{T_1(DPH^\bullet)}{5.5} \approx 8$ мкс.

Поскольку образование комплекса радикалов с β -CD может происходить только со свободными молекулами β -CD, а часть β -CD находится в комплексе с DP в основном состоянии с константой 130 M^{-1} (см. главу 3 настоящей диссертации), концентрация свободного β -CD составляет 2,2 мМ и 4,9 мМ при исходных концентрациях β -CD 4,5 мМ и 9,0 мМ, соответственно. Мольные доли DPH^{\bullet} (χ_1) и DPH_{CD}^{\bullet} (χ_2) в присутствии β -CD можно рассчитать как $\chi_1 = 1/(1 + K[CD]_{\text{своб}})$ и $\chi_2 = 1 - \chi_1$ при $[CD]_{\text{своб}} \ll [R]$.

Варьируемыми параметрами были: $K = k_4 / k_5$ - константа образования комплекса между DPH^{\bullet} и β -CD; $k_7 < k_6$ и $\alpha = \beta_G(RP2) / \beta_G(RP1)$. Наилучшие результаты фитирования, представленные на рисунках 39А и 39В (кривые 2 и 3), получены с $K = 100 \pm 5 \text{ M}^{-1}$, $k_7 = (1 \pm 0.1) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ и $\alpha = 0.45 \pm 0.05$. k_7 соответствует $\lambda_F(RP2) = k_7 / k_D' \approx 0,12$. Значение константы образования комплекса между β -CD и DPH^{\bullet} близко к значениям констант образования между 3DP и DP в основном состоянии с β -CD (см. главу 3 настоящей диссертации).

4.4.3. Кинетическая зависимость ХПЯ протонов $TyrO^{\bullet}$ в отсутствии/присутствии β -CD

Наилучшие результаты фитирования для 3,5-протонов $TyrO^{\bullet}$, представленные на рисунке 39В, получены с использованием параметров, используемых для описания кинетики на рисунке 39А, с учетом $k_e = (4 \pm 0.3) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ и времени $T_{1R}(TyrO^{\bullet}) = (60 \pm 1) \text{ мкс}$ в присутствии/отсутствии β -CD. Значение $T_{1R}(TyrO^{\bullet})$ согласуется с ранее полученным значением (63 мкс) в отсутствии β -CD в щелочном растворе [16]. Отсутствие изменений в значении $T_{1R}(TyrO^{\bullet})$ при описании кинетик ХПЯ для разных концентраций β -CD говорит об отсутствии существенного вклада от образования комплекса между $TyrO^{\bullet}$ и β -CD.

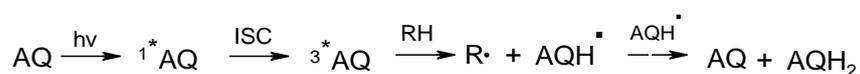
4.5. Заключение к главе

В данной главе было установлено, что в щелочном растворе протонирование анион-радикала DP^{\bullet} происходит намного быстрее геминальной рекомбинации ИРП, и поляризация DP соответствует распределению спиновой плотности в радикале DPH^{\bullet} даже в присутствии β -CD. В дальнейших процессах в объеме участвуют только радикалы DPH^{\bullet} и DPH_{CD}^{\bullet} . С помощью результатов, полученных в главе 3 настоящей диссертации с использованием импульсного лазерного фотолиза и кинетики ХПЯ, мы получили все основные константы

скорости для радикальных реакций и описали кинетику ХПЯ в присутствии β -CD. Из констант скоростей гибели радикалов в F-парах RP1 и RP2 можно извлечь спин-независимые вероятности рекомбинации: $\lambda(\text{RP1})=4k_6/k_D=1$, а $\lambda(\text{RP2})=4k_7/k'_D=0.5$. Полученные спин-независимые вероятности рекомбинации соответствуют $\alpha=\beta(\text{RP2})/\beta(\text{RP1})=0,45$ (рисунок 32). Таким образом, подробный анализ ХПЯ позволил нам не только получить параметры релаксации радикалов, но также вероятности рекомбинации радикальных пар, образованных в супрамолекулярном окружении. Отсутствие влияния β -CD на кинетику ХПЯ TyrO^- показывает, что времена релаксации T_1 протонов TyrO^- не изменяются в присутствии β -CD, и TyrO^\bullet , как и TyrO^- (как было продемонстрировано в главе 3 настоящей диссертации) не образует/образует сравнительно слабый комплекс с β -CD.

Глава 5. Исследование реакционной способности антрахинон-2,6-дисульфоната натрия в комплексе с β -циклодекстрином

Хиноны представляют собой широкий класс соединений, которые присутствуют в живых системах в качестве переносчиков зарядов (например, убихинон [122], который участвует в цикле Кребса) и биологических пигментов [123]. В литературе широко освещена фотохимия производных 1,4-бензохинона и, в частности, 9,10-антрахинона (AQ) и его сульфо-производных (AQS) и дисульфо-производных (AQDS) [124-127]. Для AQ и его сульфо-производных известно, что в присутствии спиртов (доноров атома водорода) при облучении наблюдается восстановление AQ до дигидрохинона, AQH₂:



Однако в литературе также имеются данные, что в организованной среде, например, в полиэтиленгликоле (ПЭГ) и β -циклодекстрине наблюдается изменение пути реакции, а именно наблюдается образование аддукта рекомбинации $\text{R}\cdot$ и $\text{AQH}\cdot$ – R-AQH (рисунок 40) [50, 128], который отсутствует в среде низкомолекулярных спиртов:

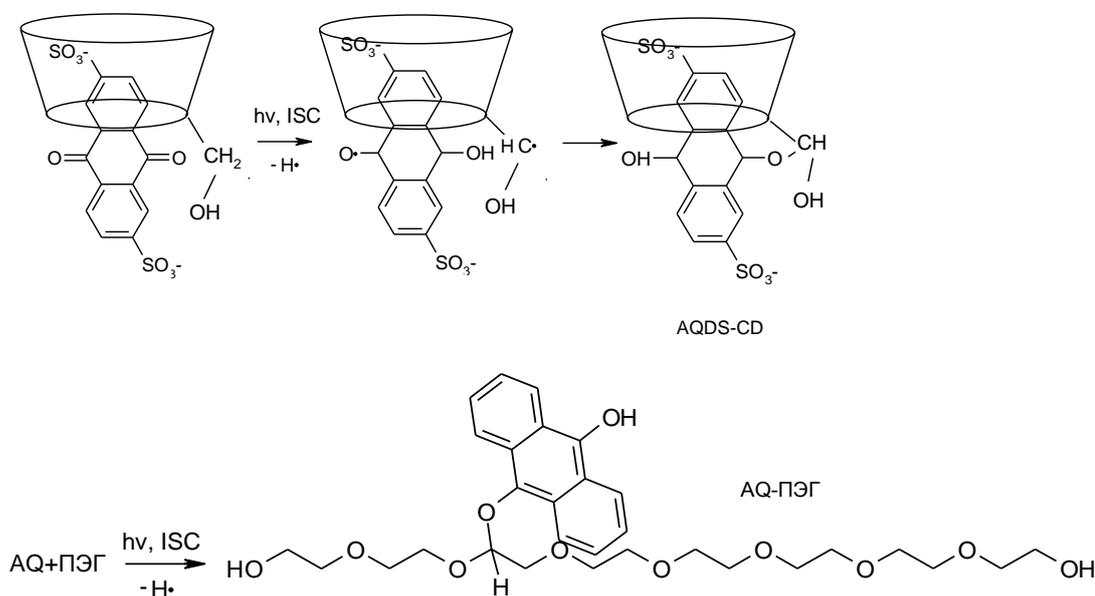


Рисунок 40 - Образование аддукта в результате фотохимической реакции AQDS и AQ с β -CD и ПЭГ.

При этом важно отметить, что в указанных выше примерах основными факторами, влияющими на образование аддукта, являются пространственная структура организованной

среды с включенной молекулой, поскольку для образования подобного аддукта необходимо вращение AQ. Также решающую роль играет длительность нахождения радикалов в клетке, поскольку, как уже было указано выше, вероятность рекомбинации λ можно представить как $\lambda = K\tau_r / (1 + K\tau_r)$, где K – кинетическая константа скорости рекомбинации, а τ_r – время нахождения радикалов в клетке. В условиях ограниченной диффузии (в комплексе или полимерной матрице) время τ_r может существенно увеличиваться, приводя к увеличению вероятности рекомбинации.

В настоящей главе, опираясь на полученную ранее информацию об образовании комплекса между антрахинон-2,6-дисульфонатом натрия (AQDS) и β -CD в кислой среде и образовании в фотореакции между AQDS и β -CD аддукта AQDS-CD, видимого в спектре ХПЯ, на временах меньше микросекунды [50], мы попытались извлечь кинетические данные о реакции тушения AQDS в β -CD с помощью лазерного импульсного фотолиза, чтобы описать образование наблюдаемого аддукта с кинетической точки зрения. Кроме того, поскольку пространственная структура комплекса AQDS с β -CD отличается от той, наблюдаемой для DP с β -CD (см. главы 3,4 настоящей диссертации), где DP вероятнее всего полностью заходит в полость β -CD, также была поставлена задача: сравнить скорость тушения AQDS в комплексе с β -CD и свободного AQDS.

5.1. Фотохимические реакции с AQDS в водном щелочном растворе

AQDS имеет достаточно сложную фотохимию в водном растворе, которая также зависит от pH. Спектр промежуточного поглощения $^3\text{AQDS}$ при pH=11,7 представлен на рисунке 41 ниже:

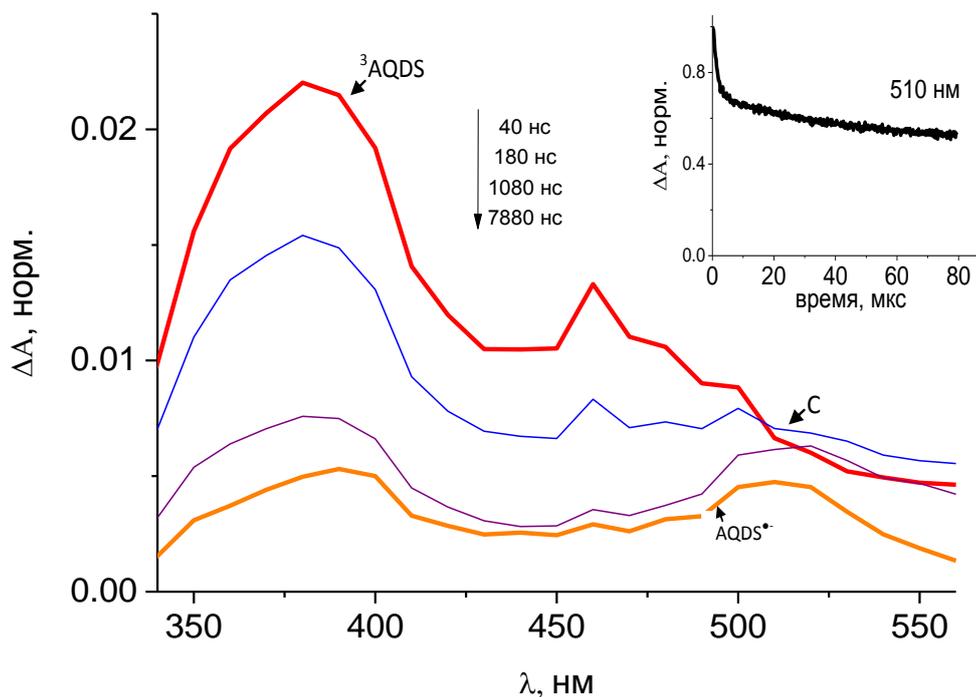


Рисунок 41 - Спектр промежуточного поглощения ${}^3\text{AQDS}$ в H_2O при $\text{pH}=11.7$. $[\text{AQDS}]=0.67$ мМ. Кинетика поглощения ${}^3\text{AQDS}$ на более длинных временах во вставке соответствует кинетике гибели $\text{AQDS}^{\bullet-}$ на длине волны 510 нм.

Реакции, приводящие к гибели ${}^3\text{AQDS}$ в водном щелочном растворе ($\text{pH}>11$) в отсутствие кислорода, представлены ниже на рисунке 42 [129]:

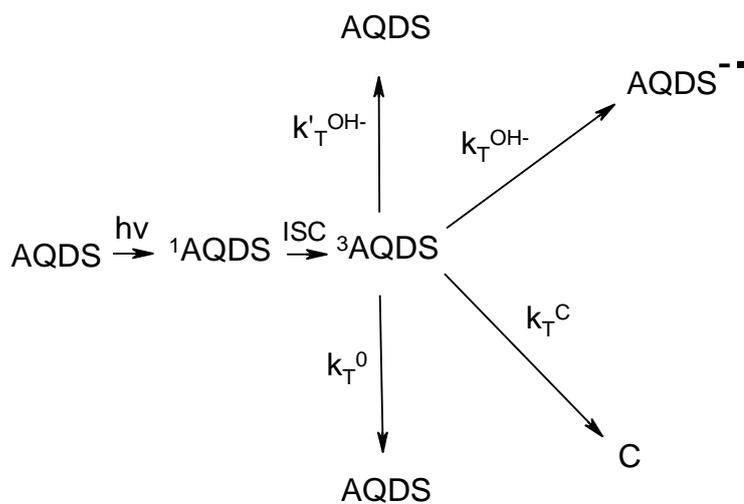


Рисунок 42 - Реакции тушения ${}^3\text{AQDS}$ в водном щелочном растворе.

После возбуждения AQDS за счет интеркомбинационной конверсии быстро переходит в триплетное возбужденное состояние $^3\text{AQDS}$, которое гибнет за счет внутренней конверсии (k_T^0), за счет тушения OH^- ($k_T^{\text{OH}^-}$), за счет реакции переноса электрона с OH^- ($k_T^{\text{OH}^-}$) с образованием анион-радикала, $\text{AQDS}^{\bullet-}$, а также в результате реакции с водой с образованием промежуточного комплекса, С. Константы скорости реакций, указанные на рисунке 42, известны из литературы [129] и представлены в таблице 7:

Таблица 7 - Константы скорости реакций тушения $^3\text{AQDS}$ в соответствии с рисунком 42.

| $k_T^{\text{OH}^-} + k_T^{\text{OH}^-}$ | k_T^0 | k_T^C |
|---|---------------------------------|---------------------------------|
| $3.1 \cdot 10^8 \cdot [\text{OH}^-], \text{c}^{-1}$ | $7.6 \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$ | $1.6 \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$ |

Спектры индивидуальных интермедиатов ($^3\text{AQDS}$, С и $\text{AQDS}^{\bullet-}$), описанные в литературе [129], можно проследить в спектре промежуточного поглощения $^3\text{AQDS}$ на рисунке 41. Интермедиаты С и $\text{AQDS}^{\bullet-}$ гибнут в сравнительно более медленных реакциях и дают продукты, которые описаны в литературе [129]. Ниже на рисунке 43 представлена кинетика промежуточного поглощения $^3\text{AQDS}$ в щелочной среде на длине волны 380 нм:

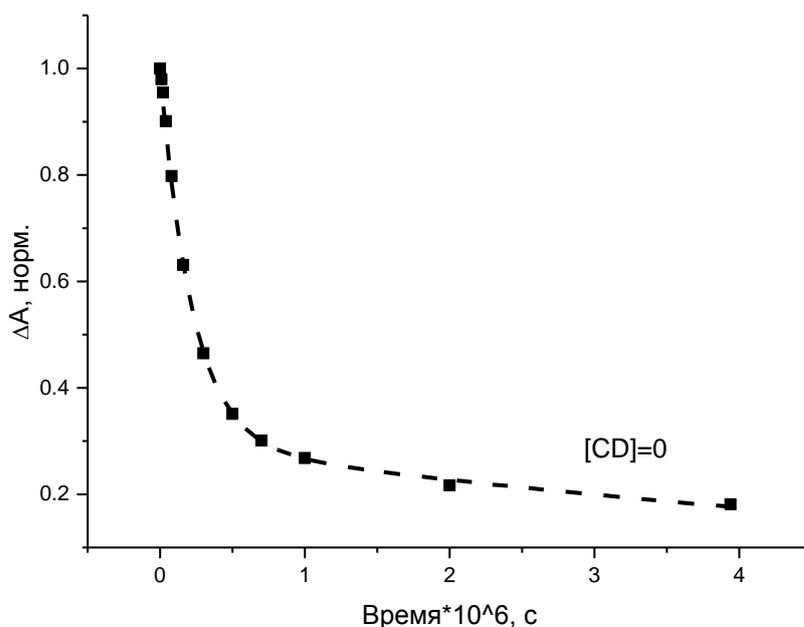


Рисунок 43 - Символом «■» обозначены экспериментальные точки кинетики промежуточного поглощения $^3\text{AQDS}$ на длине волны 380 нм при $\text{pH}=11.7$. $[\text{AQDS}]=0.67$ мМ. Кривая фитирования в соответствии со схемой на рисунке 42 представлена пунктирной линией.

Фитирование кинетики было выполнено численно в соответствии со следующей системой дифференциальных уравнений, полученных на основе схемы на рисунке 42:

$$\frac{dA_{^3AQDS}}{dt} = -k_T \cdot A_{^3AQDS}$$

$$\frac{dA_C}{dt} = k_T^C \cdot \frac{\varepsilon_C}{\varepsilon_{^3AQDS}} \cdot A_{^3AQDS} - k_C \cdot A_C$$

$$\frac{dA_{AQDS^{\bullet-}}}{dt} = k_T^{OH^-} \cdot \frac{\varepsilon_{AQDS^{\bullet-}}}{\varepsilon_{^3AQDS}} \cdot A_{^3AQDS} - \frac{k_{AQDS^{\bullet-}}}{\varepsilon_{AQDS^{\bullet-}}} \cdot A_{AQDS^{\bullet-}}^2$$

Константа гибели 3AQDS , k_T ($k_T^{OH^-} + k_T^{OH^-} + k_T^0 + k_T^C$), оказалась равна $4.4 \pm 0.3 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ и близка к литературной константе, рассчитанной для $pH=11.7$ ($4.2 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$). Для констант скорости k_T^C и k_C были использованы литературные значения ($1.6 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ и $6 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$, соответственно) [129]. В результате фитирования были получены следующие значения

параметров: $\frac{\varepsilon_C}{\varepsilon_{^3AQDS}} = 0.4$, $\frac{\varepsilon_{AQDS^{\bullet-}}}{\varepsilon_{^3AQDS}} = 0.75$, $k_T^{OH^-} = 1 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$, $\frac{k_{AQDS^{\bullet-}}}{\varepsilon_{AQDS^{\bullet-}}} = 10^5 \text{ c}^{-1} \cdot \text{cM}$. В присутствии

β -CD схема реакций гибели 3AQDS отличается от той для гомогенного водного раствора.

5.2. Фотохимические реакции с 3AQDS в присутствии β -CD

Согласно литературным данным, 3AQDS реагирует с β -CD в комплексе $^3AQDS:CD$ путем отрыва атома водорода от β -CD с образованием продукта AQDS-CD, который виден в спектре 1Н ХПЯ [50]. Стоит отметить, что в литературе данную систему изучали в кислой среде, $pH=2.9$, тогда как в настоящей работе мы использовали щелочной раствор ($pH=11.5-11.7$). Поэтому необходимо было проверить, сохраняются ли условия реакции в щелочной среде, а именно, определить константу связывания AQDS и β -CD и получить спектр 1Н ХПЯ для AQDS и β -CD в щелочной среде. Константа связывания AQDS с β -CD была определена путем построения зависимости химического сдвига протонов AQDS от концентрации β -CD по аналогии с системой DP и β -CD, рассмотренной в главе 3. График зависимости химического сдвига протонов AQDS от концентрации β -CD представлен на рисунке 44 ниже.

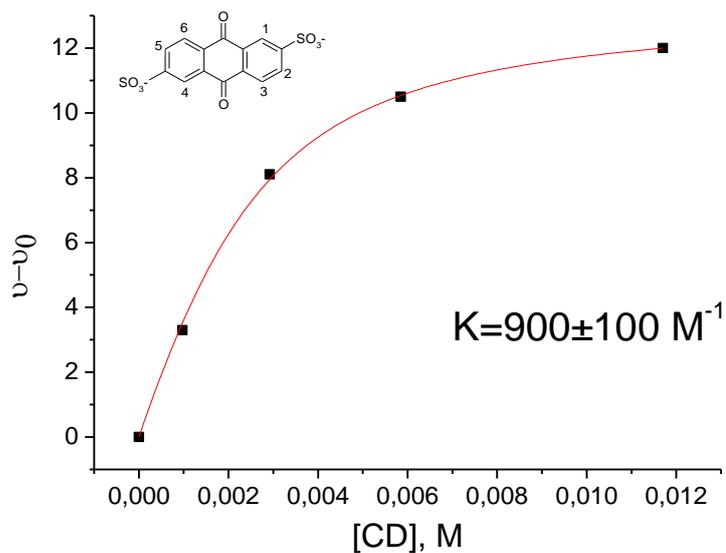


Рисунок 44 - Зависимость химического сдвига частоты 1H ЯМР 5,6-протонов AQDS (система АВ), 1 мМ, от концентрации β -CD в водном растворе при pH=11.5, и соответствующая кривая фитирования.

Таким образом, при pH=11.5 константа связывания AQDS и β -CD составляет 900 M^{-1} и близка к литературной константе для кислой среды (800 M^{-1}) [50]. Спектр ХПЯ, представленный на рисунке 45 ниже, практически полностью соответствует спектру ХПЯ, полученному ранее для данной реакции в кислой среде [50].

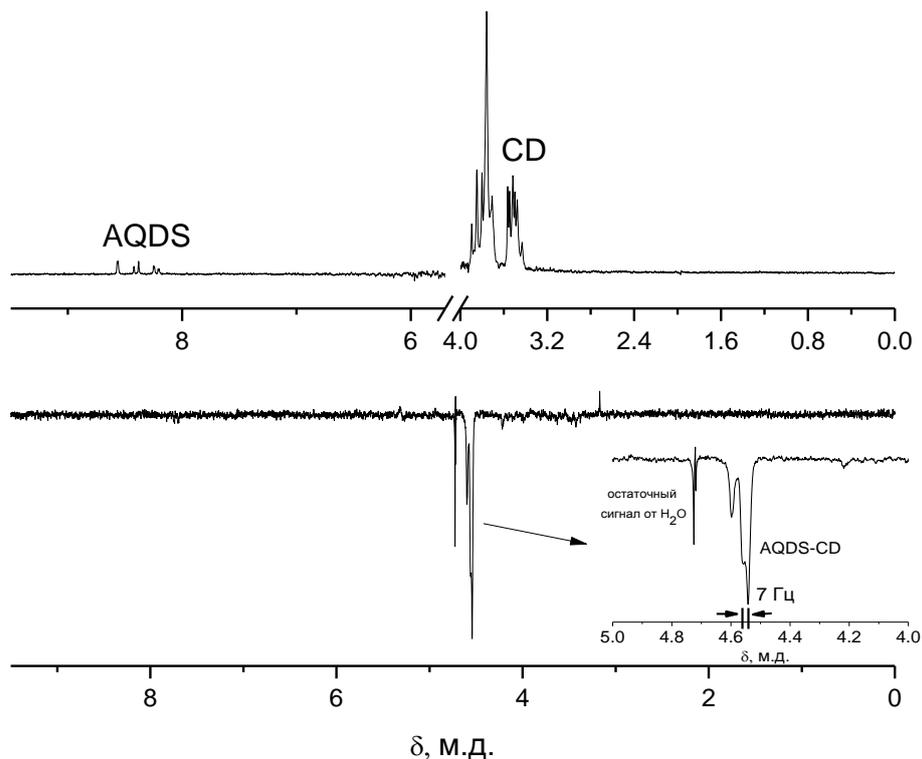


Рисунок 45 - Спектр ХПЯ при нулевой задержке между лазерным и РЧ импульсами в реакции между AQDS (2,5 мМ) и β -CD (15 мМ).

Вкратце, наблюдаемая в спектре ХПЯ наиболее интенсивная линия ($\sim 4,55$ м.д.) не соответствует линиям исходных соединений, следовательно, наблюдается образование нового продукта. В то же время, данная линия лежит в области хим. сдвигов протонов β -CD. При переносе атома водорода с гидроксильной группы α -углерода образуется кетильный радикал и семихинон-радикал. В анаэробной среде рекомбинация данных радикалов может привести к образованию полуацетала, который может в дальнейшем подвергнуться гидролизу. Линия со сдвигом 4,55 м.д. скорее всего соответствует ацетальному протону ($R_1\text{-CH(OR}_2\text{)-OH}$), а расщепление линии с константой $J \sim 7$ Гц указывает на то, что данная линия скорее всего соответствует структуре $R_1R_2\text{-CHCH(OR}_2\text{)-OH}$ [50]. Практически полное соответствие приведенного выше спектра ХПЯ с литературным спектром для данной реакции в кислой среде говорит о том, что механизм реакции сохраняется в щелочной среде [50].

Спектр поглощения смеси AQDS и β -CD после облучения, представленный ниже на рисунке 46, демонстрирует образование новой полосы поглощения справа от полосы поглощения исходного AQDS.

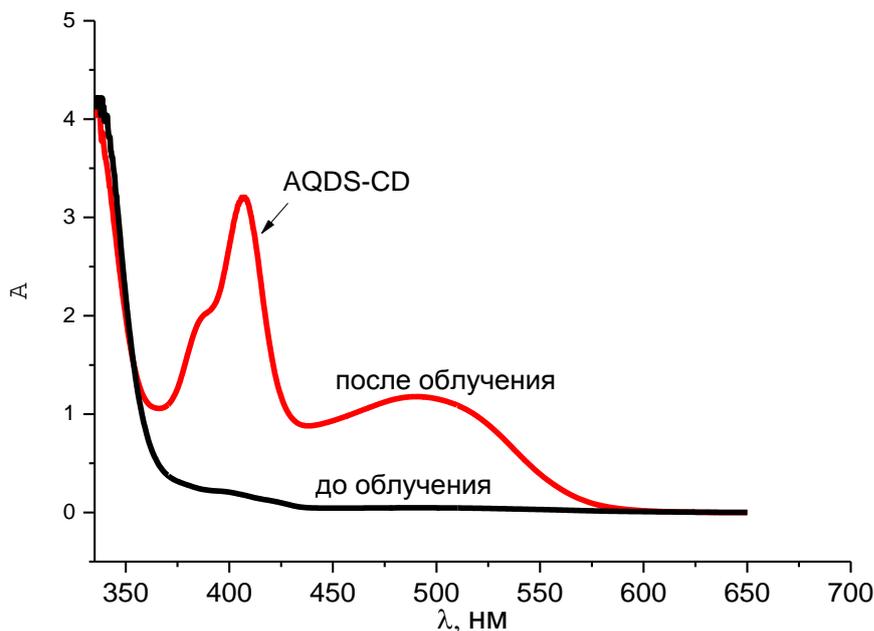
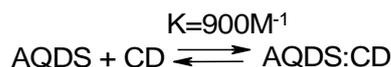


Рисунок 46 - Спектр поглощения 0,9 мМ AQDS и 15 мМ β -CD при pH=11.5 до и после облучения.

Подобный сдвиг полосы в более длинноволновую область типичен для восстановленных хинонов [130]. Для расчета исходного распределения AQDS в комплексе и в свободном состоянии рассмотрим следующее равновесие:



Учитывая начальные концентрации AQDS (0,9 мМ) и β -CD (15 мМ), $C_0(\text{CD}) \gg C_0(\text{AQDS})$, мы можем записать уравнение для константы равновесия: $K = \frac{x}{(C_0(\text{AQDS}) - x) \cdot C_0(\text{CD})}$,

где x - концентрация комплекса. С учетом начальных концентраций, $C_0(\text{AQDS})=0.9$ мМ и $C_0(\text{CD})=15$ мМ, и $K=900 \text{ M}^{-1}$, мольная доля комплекса AQDS:CD составляет около 0,9. Таким образом, скорее всего, данная линия соответствует продукту AQDS-CD. Поскольку спектр UV-Vis был снят примерно спустя 10 мин после облучения, можно считать, что данный продукт стабилен, по крайней мере, в контексте наших время-разрешенных экспериментов (ЛИФ и ВР-ХПЯ).

Представленный ниже на рисунке 47 спектр промежуточного поглощения $^3\text{AQDS}$ в присутствии β -CD и вставки, показывающие кинетику промежуточного поглощения на больших временах на разных длинах волн, также демонстрируют образование стабильного

продукта со спектром, схожим с тем, который представлен на рисунке 46 выше. Поэтому мы предполагаем, что он также относится к AQDS-CD.

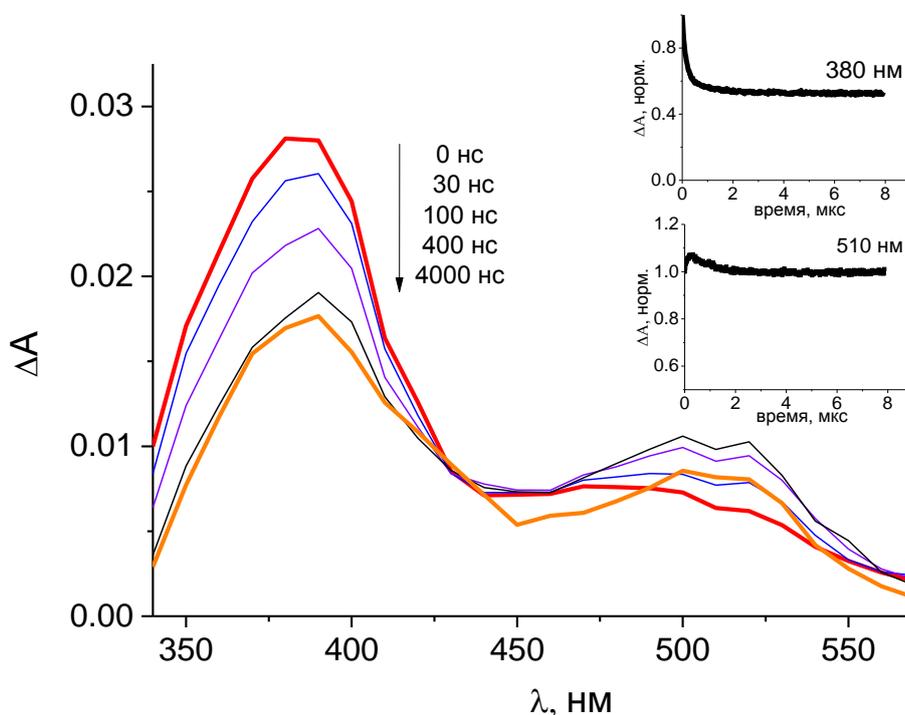


Рисунок 47 - Спектр промежуточного поглощения $^3\text{AQDS}$ при $[\text{CD}]=10 \text{ mM}$ ($\text{pH}\approx 11.7$). $[\text{AQDS}]=0.67 \text{ mM}$. На вставках представлены кинетики $^3\text{AQDS}$ на более длинных временах и на разных длинах волн.

При сравнении спектра промежуточного поглощения $^3\text{AQDS}$ в отсутствие (рисунок 41) и в присутствии $\beta\text{-CD}$ (рисунок 47) можно отметить, что в последнем случае продукт AQDS-CD преобладает над другими продуктами/интермедиатами, которые видны в отсутствие $\beta\text{-CD}$, поскольку в спектре на рисунке 47 не прослеживается индивидуальный спектр интермедиата С (который характеризуется «полкой» поглощения в диапазоне 500-570 нм) [129], а при сравнении вставок на рисунках 41 и 47 можно также убедиться, что спад, характерный для $\text{AQDS}^{\bullet-}$, отсутствует. Учитывая, что $[\text{CD}]=10 \text{ mM}$ и константа связывания составляет примерно 900 M^{-1} , приблизительно 90% молекул AQDS находятся в комплексе с $\beta\text{-CD}$, поэтому спектр промежуточного поглощения отражает преимущественно реакции $^3\text{AQDS}$ с $\beta\text{-CD}$. Можно отметить некоторые особенности на 510 нм, где сначала поглощение увеличивается, после чего спадает. Это может быть связано с многостадийной реакцией между AQDS и $\beta\text{-CD}$. В действительности, реакция отрыва атома водорода может протекать через перенос электрона с –ОН группы $\beta\text{-CD}$ с последующим переносом протона (рисунок 48).

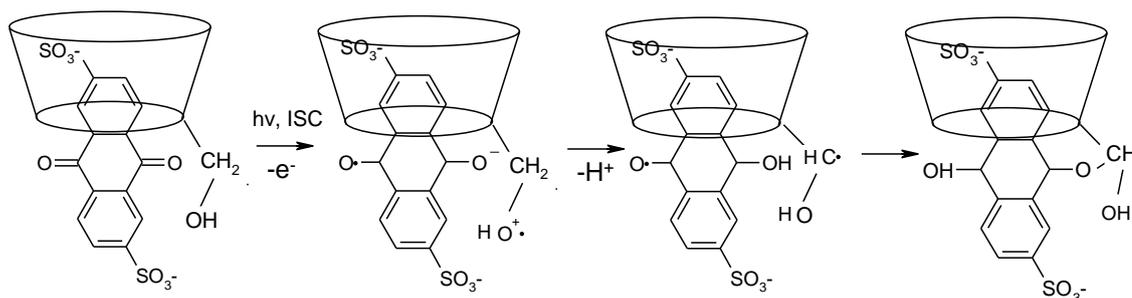


Рисунок 48 - Предполагаемая двухстадийная фотореакция между AQDS и β -CD в комплексе.

Если сравнить индивидуальные спектры частиц ($\text{AQDS}^{\bullet-}$ и AQDS^{\bullet}), представленные в литературе [129], следует, что $\text{AQDS}^{\bullet-}$ имеет более интенсивное поглощение, чем AQDS^{\bullet} , на 510 нм, тогда как на 380 нм интенсивность поглощения примерно одинаковая. Данные различия могут объяснять поведение спектра промежуточного поглощения на рисунке 47. На 380 нм виден только спад поглощения, поскольку $\text{AQDS}^{\bullet-}$ и AQDS^{\bullet} поглощают примерно одинаково на данной длине волны. На 510 нм мы сначала наблюдаем рост поглощения в связи с образованием $\text{AQDS}^{\bullet-}$, поскольку его поглощение на данной длине волны выше, чем у $^3\text{AQDS}$, после чего следует спад поглощения в связи с протонированием $\text{AQDS}^{\bullet-}$ и образованием AQDS^{\bullet} (см. вставку на рисунке 47), который сразу рекомбинирует с CD^{\bullet} с образованием стабильного продукта, AQDS-CD. Следовательно, на основании наблюдений может быть предложена схема, представленная на рисунке 49 ниже:

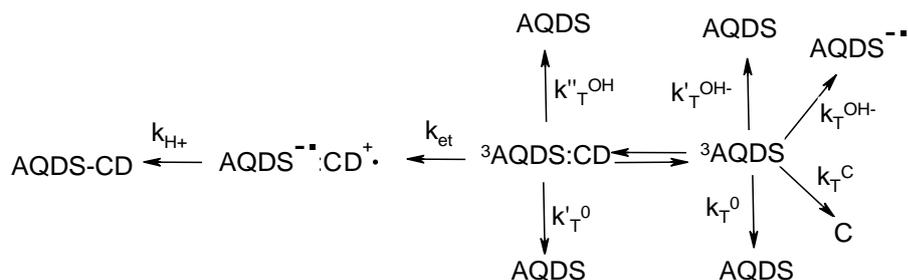


Рисунок 49 - Реакции тушения $^3\text{AQDS}$ в водном щелочном растворе в присутствии β -CD.

Кинетика промежуточного поглощения $^3\text{AQDS}$ на длине волны 380 нм при разных концентрациях β -CD представлена на рисунке 50 ниже.

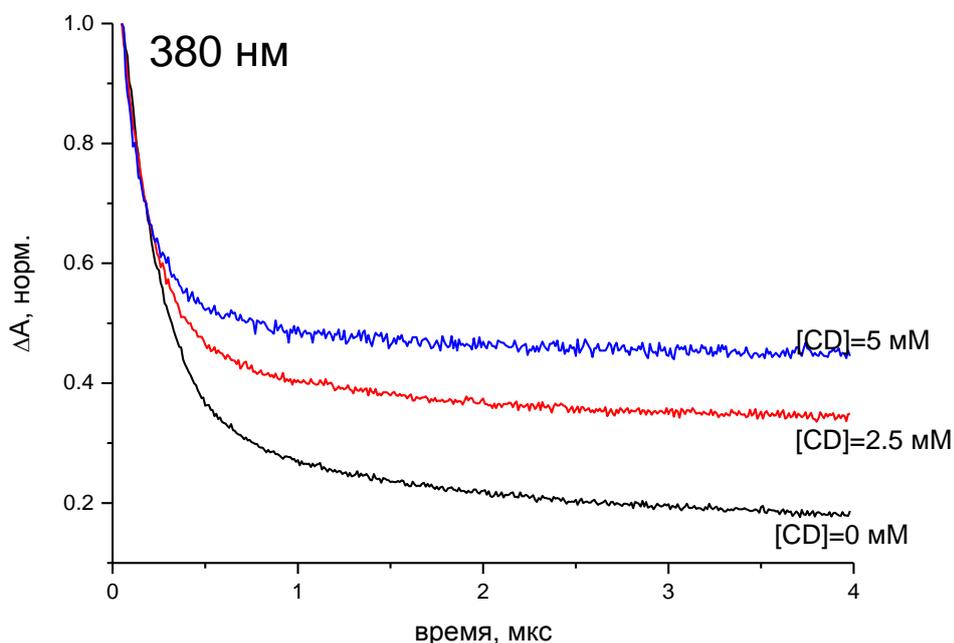


Рисунок 50 - Кинетика промежуточного поглощения ${}^3\text{AQDS}$ на длине волны 380 нм при разных концентрациях $\beta\text{-CD}$. $[\text{AQDS}]=0.67$ мМ.

Набор индивидуальных констант скорости тушения, относящихся к свободному ${}^3\text{AQDS}$, был получен ранее. Для того чтобы найти константы скорости, относящиеся к ${}^3\text{AQDS}:\text{CD}$, мы выполнили численное фитирование экспериментальных кривых, представленных на рисунке 50, а также кинетики поглощения на 510 нм, представленной во вставке рисунка 47. Если наше предположение о том, что реакция между ${}^3\text{AQDS}$ и $\beta\text{-CD}$ протекает в две стадии верно, значения k_{et} , полученные в результате фитирования кинетики спада поглощения ${}^3\text{AQDS}$ в присутствии $\beta\text{-CD}$ на длине волны 380 нм и кинетики роста поглощения на 510 нм, должны совпадать. Равновесие между ${}^3\text{AQDS}$ и $\beta\text{-CD}$ можно рассматривать в рамках схемы Куртина-Хаммета/Винштайн-Холнесса и ее дополнений [62]. Существует три базовых случая, которые определяют применимость предположения о равновесии. Два граничных случая представляют собой быструю и медленную динамику комплексообразования, по сравнению со временем жизни возбужденного состояния. В случае медленной динамики комплексообразования можно ввести мольные доли, соответствующие распределению молекул гостя в основном состоянии ($K_{\text{AQDS}:\text{CD}}$). Напротив, при быстрой динамике комплексообразования можно ввести мольные доли, соответствующие распределению молекул гостя в возбужденном состоянии ($K_{3\text{AQDS}:\text{CD}}$). Последний, наиболее сложный случай возникает, если скорость динамики комплексообразования примерно соответствует скорости гибели возбужденного состояния. В

этих обстоятельствах необходимо рассматривать кинетику образования и распада комплекса. Мы начнем с рассмотрения первых двух случаев, которые позволяют нам ввести молярные доли $^3\text{AQDS}$ в свободном состоянии и в комплексе ($^3\text{AQDS:CD}$) в соответствии с константой образования комплекса, полученной ранее для AQDS в основном состоянии ($K_{\text{AQDS:CD}} \approx 900 \text{ M}^{-1}$), учитывая, что данная константа может также быть применима к $^3\text{AQDS}$, как это было показано, например, для 2,2'-дипиридила в главе 3 настоящей диссертации. Фитирование было выполнено численно в соответствии со следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{dA_{^3\text{AQDS:CD}}}{dt} &= -(k'_T + k_{et}) \cdot A_{^3\text{AQDS:CD}} \\ \frac{dA_{\text{AQDS}^{\bullet-}:\text{CD}^{2+}}}{dt} &= k_{et} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{AQDS}^{\bullet-}:\text{CD}^{2+}}}{\varepsilon_{^3\text{AQDS:CD}}} \cdot A_{^3\text{AQDS:CD}} - k_{H^+} \cdot A_{\text{AQDS}^{\bullet-}:\text{CD}^{2+}}, \\ \frac{dA_{\text{AQDS-CD}}}{dt} &= k_{H^+} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{AQDS-CD}}}{\varepsilon_{\text{AQDS}^{\bullet-}:\text{CD}^{2+}}} \cdot A_{\text{AQDS}^{\bullet-}:\text{CD}^{2+}} \end{aligned}$$

где k'_T – представляет собой $k''_{T^{\text{OH}^-}} + k'_T^0$. Распределение начальных значений поглощения, $A(^3\text{AQDS})$ and $A(^3\text{AQDS:CD})$, было рассчитано с использованием константы связывания AQDS,

полученной выше, $K_{\text{AQDS:CD}} = 900 \text{ M}^{-1}$. Значение $\frac{\varepsilon_{\text{AQDS}^{\bullet-}:\text{CD}^{2+}}}{\varepsilon_{^3\text{AQDS:CD}}}$ было взято по аналогии с $\varepsilon_{\text{AQDS}^{\bullet-}} = 0.75$.

Интенсивность поглощения $\text{AQDS}^{\bullet-}$ и AQDS^{\bullet} совпадает на данной длине волны (380 нм), поэтому можно определить только константу переноса электрона, k_{et} . Учет бимолекулярного тушения $^3\text{AQDS}$ в реакции с $\beta\text{-CD}$ не привел к улучшению результатов. В результате фитирования были получены следующие константы скорости: $k'_T = 2 \pm 0.5 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$, $k_{et} = 6 \pm 1 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$.

Фитирование кинетики на 510 нм (вставка на рисунке 47) было выполнено в соответствии с теми же уравнениями, которые были использованы при фитировании кинетики на 380 нм с тем отличием, что на данной длине волны интенсивности поглощения $\text{AQDS}^{\bullet-}$ и AQDS^{\bullet} отличаются друг от друга, таким образом можно получить данные о константе скорости протонирования анион-радикала, k_{H^+} . Кинетика поглощения и кривая фитирования на 510 нм представлены на рисунке 51 ниже.

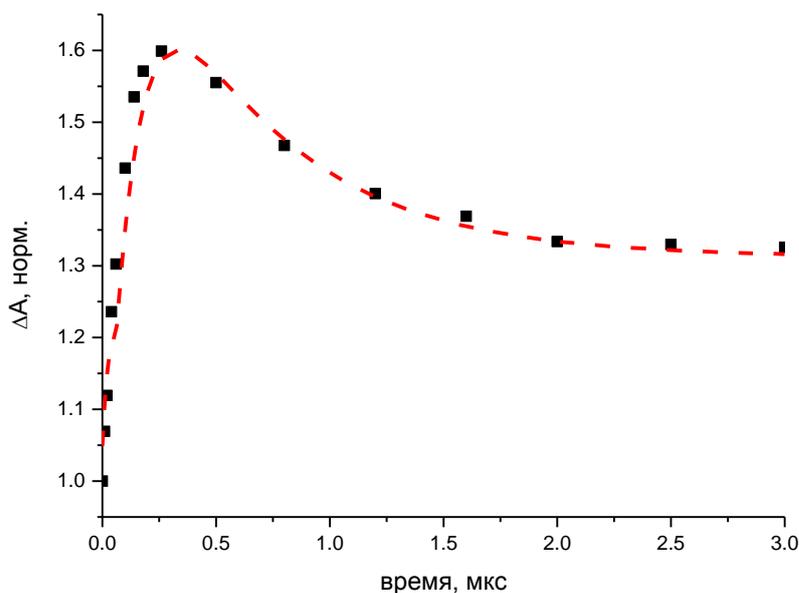


Рисунок 51 - Кинетика поглощения $^3\text{AQDS}$ при $[\text{CD}]=10$ мМ на 510 нм (■) и соответствующая кривая фитирования (выделена пунктиром). $[\text{AQDS}]=0.67$ мМ.

В результате фитирования были получены следующие параметры: $k_{\text{et}}=6\pm 1\cdot 10^6$ с $^{-1}$, $k_{\text{H}^+}=1\pm 0.1\cdot 10^6$ с $^{-1}$ при масштабирующих параметрах $\frac{\varepsilon(\text{AQDS}^{\cdot-}:\text{CD}^{*+})}{\varepsilon(^3\text{AQDS})}=2.1$ и $\frac{\varepsilon(\text{AQDS}-\text{CD})}{\varepsilon(^3\text{AQDS})}=1.6$.

Таким образом, допуская, что комплекс между $^3\text{AQDS}$ и $\beta\text{-CD}$ образуется с константой скорости, близкой к диффузионной ($k_{\text{D}}\approx 10^9$ М $^{-1}$ с $^{-1}$), а константа связывания, $K\approx 900$ М $^{-1}$, можно оценить характерное время жизни комплекса – $K/k_{\text{D}}\approx 10^{-6}$ с. Исходя из полученных выше констант скорости реакции переноса электрона/протона следует, что характерное время образование аддукта составляет 10^{-6} (определяется лимитирующей стадией переноса протона, k_{H^+}). Таким образом, соответствие характерных времен реакции и жизни комплекса объясняет реализацию пути образования аддукта. В том случае, к примеру, если константа связывания была бы существенно ниже 900 М $^{-1}$, то, скорее всего, мы бы не наблюдали данный аддукт.

5.3. Тушение $^3\text{AQDS}:\text{CD}$ в реакции с $\text{TyrO}^{\cdot-}$

Как было уже показано в предыдущих главах, что циклодекстрины могут влиять на реакционную способность молекул гостя по отношению к внешним реагентам. В общем случае можно предположить, что $\beta\text{-CD}$ экранирует включенную молекулу, однако очевидно, что степень экранирования зависит от геометрии комплекса и может отличаться, например, для

сравнительно небольших молекул, глубоко погруженных в полость β -CD, и больших молекул гостя, которые частично находятся в растворе. Стоит также учитывать, что молекулы имеют характерные реакционные центры, и эффективность экранирования может определяться экранированием данных центров, а не целой молекулы. Также следует помнить, что внутри и в ближайшем окружении β -CD полярной существенно отличается от полярности воды [131]. В данной системе мы обнаружили, что реакция между TyrO^- и $^3\text{AQDS:CD}$ конкурирует с внутримолекулярной реакцией в $^3\text{AQDS:CD}$.

Прежде рассмотрим фотореакцию между свободным AQDS и TyrO^- . Механизм данной реакции можно установить с помощью метода химической поляризации ядер (ХПЯ). Спектр 1Н ХПЯ, представленный ниже на рисунке 52, показывает, что тушение $^3\text{AQDS}$ в реакции с TyrO^- происходит в результате переноса электрона с образованием радикалов AQDS^{\bullet} и TyrO^{\bullet} с последующей их рекомбинацией и образованием исходных реагентов.

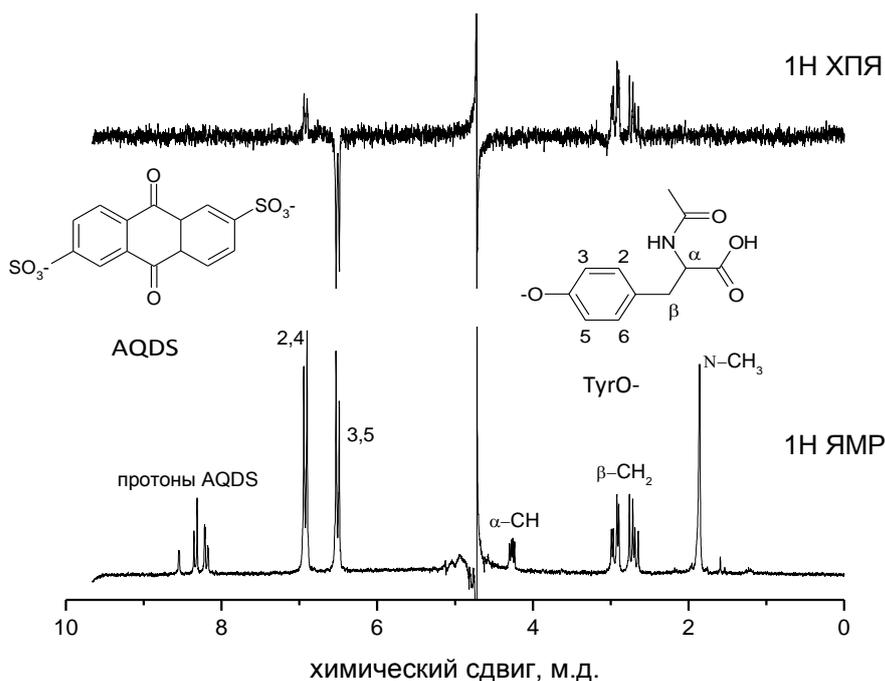


Рисунок 52 - Спектры 1Н ЯМР и ХПЯ в системе $[\text{AQDS}] \approx 1 \text{ мМ}$ и $[\text{TyrO}^-] \approx 7 \text{ мМ}$ при $\text{pH} = 11.5$.

Данные о константах сверхтонкого взаимодействия (СТВ) и других параметрах, относящихся к спектру ХПЯ TyrO^- , представлены в литературе [17]. Отсутствие сигнала ХПЯ протонов AQDS может быть связано с низкими константами СТВ и соотношением сигнал/шум.

Кинетики промежуточного поглощения $^3\text{AQDS}$ при разных концентрациях TyrO^- представлены на рисунке 53:

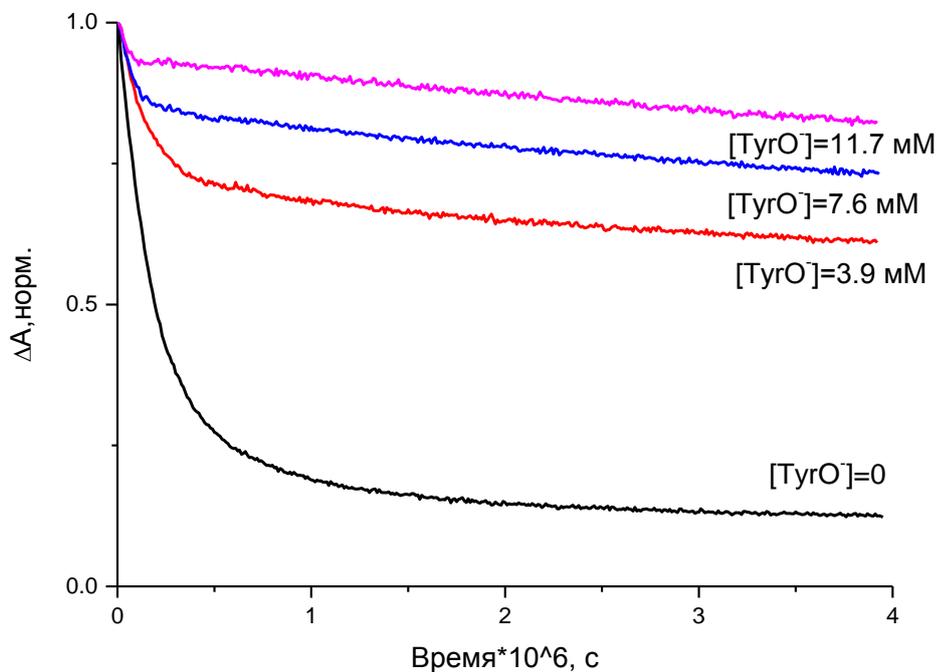


Рисунок 53 - Кинетика промежуточного поглощения $^3\text{AQDS}$ при разных концентрациях TyrO^- при $\text{pH}=11.5$ на длине волны 380 нм. $[\text{AQDS}]=0,65$ мМ.

Кинетики, представленные на рисунке 53, можно описать реакциями на рисунке 42 и реакцией тушения $^3\text{AQDS}$ TyrO^- :



Фитирование кинетик на рисунке 53 выполнено численно в соответствии со следующими уравнениями:

$$\frac{dA_{^3\text{AQDS}}}{dt} = -k_T \cdot A_{^3\text{AQDS}} - k_q \cdot A_{^3\text{AQDS}} [\text{TyrO}^-]$$

$$\frac{dA_C}{dt} = k_T^C \cdot \frac{\epsilon_C}{\epsilon_{^3\text{AQDS}}} \cdot A_{^3\text{AQDS}} - k_C \cdot A_C$$

$$\frac{dA_{\text{AQDS}^{\cdot-}}}{dt} = k_T^{\text{OH}^-} \cdot \frac{\epsilon_{\text{AQDS}^{\cdot-}}}{\epsilon_{^3\text{AQDS}}} \cdot A_{\text{AQDS}^{\cdot-}} - \frac{k_{\text{AQDS}^{\cdot-}}}{\epsilon_{\text{AQDS}^{\cdot-}}} \cdot A_{\text{AQDS}^{\cdot-}}^2$$

$$\frac{dA_R}{dt} = k_q \cdot A_{^3\text{AQDS}} [\text{TyrO}^-] - \frac{k_R}{\epsilon_R} \cdot A_R^2$$

, где A_R представляет собой сумму всех поглощений радикалов $AQDS^{\bullet}$ и $TyrO^{\bullet}$, образовавшихся в реакции тушения 3AQDS . В результате были получены следующие параметры: $\frac{k_R}{\varepsilon_R} = 2 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}$, $k_q = 0.8 \pm 0.1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Ниже на вставке рисунка 54 представлены спектры ХПЯ для системы AQDS+CD при разных концентрациях $TyrO^-$. Прежде всего стоит отметить, что образование ХПЯ в реакции между AQDS и β -CD возникает по S-T₀ механизму, поскольку на спектре ХПЯ продукта AQDS-CD присутствуют линии разных знаков, в зависимости от знака константы СТВ, которые лучше всего видны на аналогичном спектре ХПЯ для AQDS + β -CD в кислой среде в работе [50].

Наблюдаемое уменьшение сигнала ХПЯ продукта внутримолекулярной реакции, AQDS-CD, в результате добавления $TyrO^-$ на рисунке 54 ниже показывает, что внутримолекулярная реакция в комплексе $^3AQDS:CD$ конкурирует с реакцией между $^3AQDS:CD$ и $TyrO^-$:

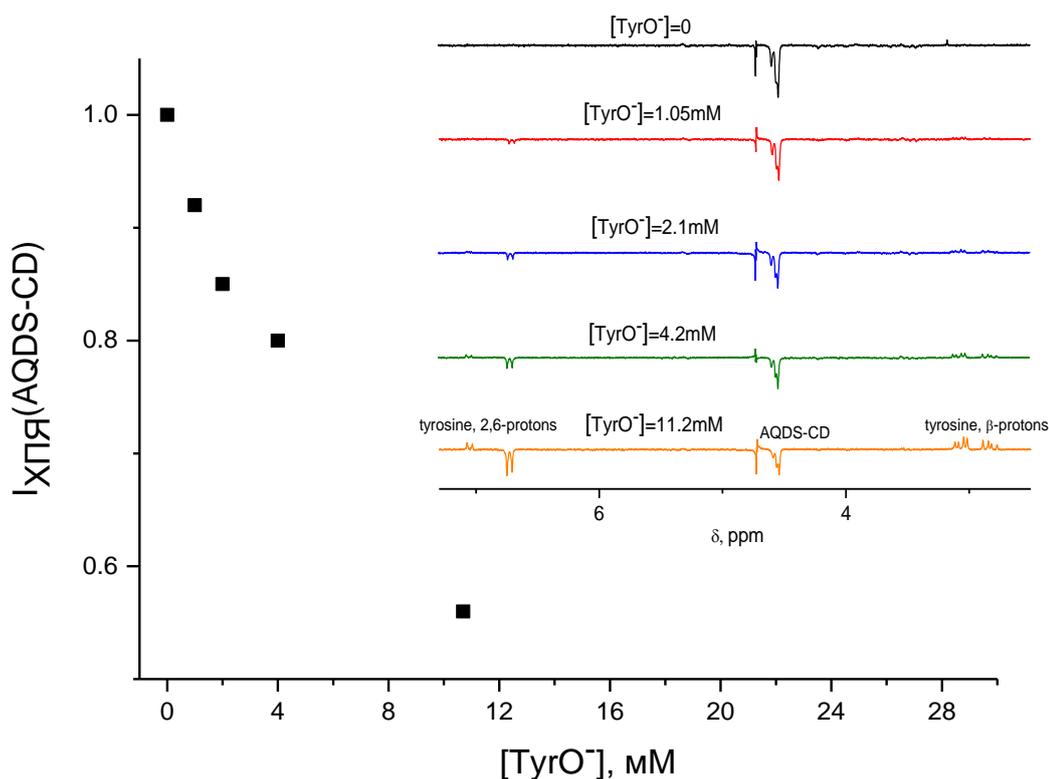
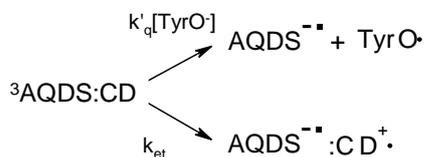


Рисунок 54 - Зависимость интегральной интенсивности линии AQDS-CD в спектре ХПЯ, приведенном во вставке, от концентрации $TyrO^-$. На вставке представлен спектр ХПЯ в системе AQDS (2,5 мМ) и β -CD (15 мМ) при нулевой задержке между лазерным и РЧ импульсами при разных концентрациях $TyrO^-$ при pH=11.5.

Сокращение выхода продукта AQDS (интегральной интенсивности линии ХПЯ) при добавлении TyrO⁻ подразумевает две конкурирующие реакции, перенос электрона с β-CD и TyrO⁻:



Таким образом, зависимость интегральной интенсивности линии CIDNP, соответствующей продукту AQDS-CD ($I_{\text{AQDS-CD}}$), на рисунке 54 от концентрации TyrO⁻ можно описать следующим выражением:

$$I_{\text{AQDS-CD}} = I_{\text{AQDS-CD}}(0) \cdot \frac{k_{et}}{k_{et} + k'_q[\text{TyrO}^-]}$$

При $k_{et} = k'_q[\text{TyrO}^-]$ интенсивность $I_{\text{AQDS-CD}}$ должна уменьшиться в два раза. Путем экстраполяции обратной зависимости, представленной на рисунке 54, в соответствии с уравнением $\frac{I_{\text{AQDS-CD}}(0)}{I_{\text{AQDS-CD}}} = 1 + \frac{k'_q[\text{TyrO}^-]}{k_{et}}$ уменьшение интенсивности $I_{\text{AQDS-CD}}$ достигается при $[\text{TyrO}^-] \approx 15$ мМ. Используя полученное ранее значение $k_{et} \approx 6 \pm 1 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ и выражение $k_{et} = k'_q[\text{TyrO}^-]$, можно оценить $k'_q = 0.4 \pm 0.1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

5.4. Заключение к главе

В соответствии с полученными спектральными данными, фотоиндуцированная реакция между AQDS и β-CD внутри комплекса может протекать в две кинетически различимые стадии: перенос электрона с β-CD на ³AQDS с последующим переносом протоном и рекомбинацией с образованием стабильного продукта в щелочном водном растворе, который прослеживается в спектре поглощения фотопродуктов. Также спектральные данные показывают, что для AQDS:CD преобладает реакция между AQDS и β-CD внутри комплекса над реакциями с водой с образованием интермедиата С и реакцией с OH⁻, приводящей к образованию AQDS^{•-}, которые характерны для свободного AQDS. Было показано, что реакция между ³AQDS в комплексе с β-CD и внешним тушителем, N-ацетил L-тирозином, конкурирует с реакцией между AQDS и β-CD в комплексе, при этом эффективность реакции между AQDS:CD и TyrO⁻ примерно в два раза ниже ($k'_q = 0.4 \pm 0.1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$), по сравнению с реакцией между AQDS и TyrO⁻ ($k_q = 0.8 \pm 0.1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$).

Заключение

На основании выполненного исследования можно сформулировать следующие основные результаты и выводы:

1. Определены константы связывания β -CD с DP в основном, триплетном возбужденном состоянии (3DP) и в состоянии короткоживущего радикала (DPH^\bullet). Показано, что эти константы близки между собою и находятся в диапазоне $100-130M^{-1}$. Определены константы скорости тушения комплекса $^3DP:CD$ в реакции с $TyrO^-$ и рекомбинации радикалов $DPH^\bullet:CD$ и $TyrO^\bullet$. Установлено, что β -CD не влияет на квантовый выход 3DP .
2. Модифицирован стандартный подход для описания кинетики ХПЯ в присутствии организованной среды. На основе модифицированного подхода описана кинетика ХПЯ в реакции DP с $TyrO^-$ в присутствии β -CD. На основе кинетики ХПЯ показано, что $TyrO^\bullet$, как и $TyrO^-$, слабо связывается с β -CD. Установлено, что протонирование DP^\bullet , образованного первоначально в результате переноса электрона с $TyrO^-$, в водной среде происходит быстрее геминальной рекомбинации радикалов, таким образом, в геминальной рекомбинации участвуют радикалы $TyrO^\bullet$ и DPH^\bullet .
3. На основе полученных данных промежуточного поглощения предложен механизм фотореакции между AQDS и β -CD. Показано, что для AQDS в комплексе с β -CD фотореакция между AQDS и β -CD преобладает над другими реакциями, которые протекают в объеме. С помощью метода ВР-ХПЯ установлено, что фотореакция между $AQDS:CD$ и внешним тушителем, $TyrO^-$, конкурирует с реакцией внутри комплекса между AQDS и β -CD.

Список статей по теме диссертации:

1. Babenko, S.V. Investigation of β -cyclodextrin complex formation with 2,2'-dipyridine in ground and excited triplet states / S.V. Babenko, Yu.P. Tsentalovich, A.I. Kruppa // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2017. – Vol. 89. – P. 117-125.
2. Babenko, S.V. Probing the inclusion complexes of short-lived radicals with β -cyclodextrin by CIDNP / S.V. Babenko, A.I. Kruppa // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2019. – Vol. 95. – P. 321-330.
3. Babenko, S.V. Exploring the reactivity of β -cyclodextrin-encapsulated anthraquinone-2,6-disulfonate / S.V. Babenko, A.R. Melnikov, Yu.P. Tsentalovich, A.I. Kruppa // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2020. – Vol. 97. – P. 121-127.

Список используемых сокращений

| | |
|-------------------------|---|
| DP | 2,2'-Дипиридил |
| DP ^{•-} | Анион-радикал 2,2'-дипиридила |
| DPH [•] | Радикал 2,2'-дипиридила |
| ³ DP | Триплетное возбужденное состояние DP |
| DPH [•] :CD | Радикал 2,2'-дипиридила в комплексе с β-CD |
| TyrO ⁻ | Дианион N-ацетил-L-тирозина (-O ⁻ , -COO ⁻) |
| TyrO [•] | Феноксильный радикал N-ацетил-L-тирозина |
| TyrOH | Анион N-ацетил-L-тирозина (-OH, -COO ⁻) |
| β-CD, CD | β-циклодекстрин |
| AQDS | Антрахинон-2,6-дисульфат натрия |
| DP:CD, DP _{CD} | DP в комплексе с β-CD |
| AQDS:CD | AQDS в комплексе с β-CD |
| RP, РП | Радикальная пара |
| ИРП | Ион-радикальная пара |
| ЯМР | Ядерный магнитный резонанс |
| ХПЯ | Химическая поляризация ядер |
| ВР-ХПЯ | Время-разрешенная ХПЯ |
| ЭПР | Электронный парамагнитный резонанс |
| ЛИФ | Лазерный импульсный фотолиз |
| ЕТ | Перенос электрона |
| ПАВ | Поверхностно-активные вещества |
| COSY | Correlated Spectroscopy (корреляционная ЯМР-спектроскопия) |
| NOESY | Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (ЯМР-спектроскопия на основе ядерного эффекта Оверхаузера) |
| DOSY | Diffusion Ordered Spectroscopy (диффузионная ЯМР-спектроскопия) |
| СТВ | Сверхтонкое взаимодействие |

Список литературы

1. Boyer, P.D. Oxidative phosphorylation and photophosphorylation / P.D. Boyer, B. Chance, L. Ernster, P. Mitchell, E. Racker, E.C. Slater // *Annu Rev Biochem.* – 1977. – Vol. 46. – P. 955-966.
2. Fendler, J.H. Photochemistry in organized media / J.H. Fendler // *J. Chem. Educ.* – 1983. – Vol. 60. – №. 10. – P. 872-876.
3. Nijhuis, C.A. Redox-Controlled Interaction of Biferrocenyl-Terminated Dendrimers with β -Cyclodextrin Molecular Printboards / C.A. Nijhuis, K.A. Dolatowska, B.J. Ravoo, J. Huskens, D.N. Reinhoudt // *Chemistry A European Journal.* – 2006. – Vol. 13. – №. 1. – P. 69-80.
4. Kaifer, A.E. Interplay between molecular recognition and redox chemistry / A.E. Kaifer // *Acc. Chem. Res.* – 1999. – Vol. 32. – №. 1. – P. 62-71.
5. Okano, L.T. Complexation dynamics of xanthone and thioxanthone to β -cyclodextrin derivatives / L.T. Okano, T.C. Barros, D.T.H. Chou, A.J. Bennet, C. Bohne // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105. – №. 11. – P. 2122-2128.
6. Fernández-Rosas, J. γ -Cyclodextrin modulates the chemical reactivity by multiple complexation / J. Fernández-Rosas, M. Pessêgo, M. Cepeda-Plaza, N. Basilio, M. Parajó, P. Rodríguez-Dafonte, L. García-Río // *Organic and Biomolecular Chemistry.* – 2015. – Vol. 13. – №. 4. – P. 1213-1224.
7. Bersier, P.M. Electrochemistry of cyclodextrins and cyclodextrin inclusion complexes / P.M. Bersier, J. Bersier, B. Klingert // *Electroanalysis.* – 1991. – Vol. 3. – №. 6. – P. 443-455.
8. Loftsson, T. Cyclodextrins and their pharmaceutical applications / T. Loftsson, D. Duchêne // *Int J Pharm.* – 2007. – Vol. 329. – №. 1-2. – P. 1-11.
9. Yáñez, C. Cyclodextrin Inclusion Complex to Improve Physicochemical Properties of Herbicide Bentazon: Exploring Better Formulations / C. Yáñez, P. Cañete-Rosales, J.P. Castillo, N. Catalán, T. Undabeytia, E. Morillo // *PLoS One.* – 2012. – Vol. 7. – №. 8. – P. 1-11.
10. Chen, M. Study of inclusion complex of β -cyclodextrin and nitrobenzene / M. Chen, G. Diao, E. Zhang // *Chemosphere.* – 2006. – Vol. 63. – №. 3. – P. 522-529.
11. Erden, N. A study of the inclusion complex of naproxen with β -cyclodextrin / N. Erden, N. Çelebi // *International Journal of Pharmaceutics.* – 1988. – Vol. 48. – №. 1-3. – P. 83-89.
12. Li, S. Studies on the Inclusion Complexes of Daidzein with β -Cyclodextrin and Derivatives / S. Li, L. Yuan, Y. Chen, W. Zhou, X. Wang // *Molecules.* – 2017. – Vol. 22. – №. 12. – P. 2183-2194.
13. Bohne, C. Dynamics of Guest Binding in to Supramolecular Assemblies / C. Bohne // *in Supramolecular Photochemistry: Controlling Photochemical Processes* / Ed. V. Ramamurthy, Y. Inoue; Hoboken: Wiley, 2011. – P. 1-51.

14. González-Romero, E., B. Fernández-Calvar, C. Bravo-Díaz Electrochemical determination of the stability constant of an aryl radical with beta-cyclodextrin / González-Romero, E., B. Fernández-Calvar, C. Bravo-Díaz // *Prog. Colloid Polym. Sci.* – 2004. – Vol. 123. – P. 131-135.
15. Bortolus, P. Photochemistry in cyclodextrin cavities / P. Bortolus, S. Monti // *in Advances in Photochemistry, Volume 21* / Ed. D.C. Neckers, D.H. Volman, G.V.; Bunau: John Wiley & Sons, 1996. – P. 1-133.
16. Tsentalovich, Y.P. Laser flash photolysis and time resolved CIDNP study of photoreaction of 2,2'-dipyridyl with N-acetyl tyrosine in aqueous solutions / Y.P. Tsentalovich, O.B. Morozova // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2000. – Vol. 31. – P. 33-40.
17. Morozova, O.B. Time-resolved CIDNP: an NMR way to determine the EPR Parameters of Elusive Radicals / O.B. Morozova, K.L. Ivanov, A.S. Kiryutin, R.Z. Sagdeev, T. Köchling, H.-M. Vieth, A.V. Yurkovskaya // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. – №. 14. – P. 6619–6627.
18. Holmberg, K. Surfactants and polymers in aqueous solution / K. Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, V. Lindman. - John Wiley & Sons, 2002. – 438 P.
19. Майстренко, В.Н. Комплексообразование глицирризиновой кислоты с 5-нитро-8-оксихинолином и тринитроглицерином / В.Н. Майстренко, В.Н. Гусаков, И.А. Русаков, и др. // *Доклады Академии Наук.* – 1994. – Т. 335. – №. 3. – С. 329-331.
20. Арчаков, А.И. Фосфоглив: механизм действия и эффективность применения в клинике / А.И. Арчаков, А.П. Сельцовский, В.И. Лисов, и др. // *Вопросы медицинской химии.* – 2002. – Т. 48. – С. 139-151.
21. Толстикова, Г.А. Комплексы β-глицирризиновой кислоты с простагландинами. Новый класс утеротонически активных веществ / Г.А. Толстикова, Ю.И. Муринов, Л.А. Балтина, и др. // *Химико-Фармацевтический журнал.* – 1991. – Т. 25. – №. 3. – С. 42-44.
22. Корниевская, В.С. Изучение супрамолекулярных структур глицирризиновой кислоты в растворах методами ¹H ЯМР и ХПЯ : диссертация на соискание степени канд. хим. наук : 01.04.17 / В.С. Корниевская. – Новосибирск, 2007. – 113 С.
23. Вережников, В.Н. Организованные среды на основе коллоидных поверхностно-активных веществ: Учебно-методическое пособие для вузов / В.Н. Вережников. - Воронеж: ВГУ, 2008. – 74 С.
24. Frömmling, K.-H. Cyclodextrins in Pharmacy / K.-H. Frömmling, J. Szejtli. – Springer Science & Business Media, 1993. – 225 P.
25. Zhu, M. β-Cyclodextrin polymer as the immobilization matrix for peroxidase and mediator in the fabrication of a sensor for hydrogen peroxide / M. Zhu, S. Han, Z. Yuan // *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 2000. – Vol. 480. – P. 255-261.

26. Szejtli, J. Utilization of cyclodextrins in industrial products and processes / J. Szejtli // *J. Mater. Chem.* – 1997. – Vol. 7. – P. 575-587.
27. Liu, L. The Driving Forces in the Inclusion Complexation of Cyclodextrins / L. Liu, Q.-X. Guo // *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry.* – 2002. – Vol. 42. – P. 1-14.
28. Rekharsky, M.V. Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins / M.V. Rekharsky, Y. Inoue // *Chem. Rev.* – 1998. – Vol. 98. – №. 5. – P. 1875-1918.
29. Dodziuk, H. A Study of Multiple Complexation of α -, β - and γ -Cyclodextrins: Surprisingly Differing Stoichiometries of β - and γ -Cyclodextrin Complexes / H. Dodziuk, O.M. Demchuk, A. Bielejewska, W. Koźmiński, G. Dolgonos // *Supramolecular Chemistry.* – 2006. – Vol. 16 – №. 4. – P. 287-292.
30. Desiraju, G.R. Crystal engineering: a holistic view. / G.R. Desiraju // *Angew Chem Int Ed Engl.* – 2007. – Vol. 46. – №. 44. – P. 8342-8356.
31. Takahashi, K. Organic Reactions Mediated by Cyclodextrins / K. Takahashi // *Chem. Rev.* – 1998. – Vol. 98. – №. 5. – P. 2013-2034.
32. Kondo, H. Interaction of Cyclodextrins with Fluorescent Probes and Its Application to Kinetic Studies of Amylase / H. Kondo, H. Nakatani, K. Hiromi // *J. Biochem.* – 1976. – Vol. 79. – №. – P. 393-405.
33. Ueno, A. Fluorescence enhancement of α -naphthoxyacetic acid in the cavity of γ -cyclodextrin, assisted by a space-regulating molecule / A. Ueno, K. Takahashi, Y. Hino, T. Osa // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1981. – Vol. – №. 4. – P. 194-195.
34. Kano, K. Chiral recognition of binaphthyls by permethylated β -cyclodextrin / K. Kano, K. Yoshiyasu, S. Hashimoto // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1989. – Vol. – №. 17. – P. 1278-1279.
35. Xu, W. Interactions of pyrene with cyclodextrins and polymeric cyclodextrins / W. Xu, J.N. Demas, B.A. DeGraff, M. Whaley // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. – №. 24. – P. 6546-6554.
36. Kobayashi, N. Fluorescence and induced circular dichroism studies on host-guest complexation between γ -cyclodextrin and pyrene / N. Kobayashi, R. Saito, H. Hino, Y. Hino, A. Ueno, T. Osa // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1983. – №. 7. – P. 1031-1035.
37. Lyapustina, S.A. The twisted-intramolecular-charge-transfer-state-forming compound as a guest for cyclodextrins / S.A. Lyapustina, A.V. Metelitsa, D.S. Bulgarevich, Y.E. Alexeev, M.I. Knyazhansky // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 1993. – Vol. 75. – №. 2, 1. – P. 119-123.
38. Eaton, D.F. Cyclodextrin Complexation as a Probe of Molecular Photophysics / D.F. Eaton // *Tetrahedron.* – 1987. – Vol. 43. – №. 7. – P. 1551-1570.

39. Park, H.-R. Excited-State Proton Transfer of 2-Naphthol Inclusion Complexes with Cyclodextrins / H.-R. Park, B. Mayer, P. Wolschann, G. Koehler // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – №. 24. – P. 6158-6166.
40. Yorozu, T. Fluorescence studies of pyrene inclusion complexes with alpha-, beta- and gamma-cyclodextrins in aqueous solutions. Evidence for formation of pyrene dimer in gamma-cyclodextrin cavity / T. Yorozu, M. Hoshino, M. Imamura // *J. Phys. Chem.* – 1982. – Vol. 86. – №. 22. – P. 4426-4429.
41. Takahashi, K. Fluorescence of 1-naphthol induced by 2 : 1 complexation with N(N'-formyl-L-phenylalanyl)- β -cyclodextrin / K. Takahashi // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1991. – №. 14. – P. 929-930.
42. Ramamurthy, V. Organic photochemistry in organized media / V. Ramamurthy // *Tetrahedron.* – 1986. – Vol. 42. – №. 21. – P. 5753-5839.
43. Syamala, M.S. Modification of photochemical reactivity by cyclodextrin complexation: product selectivity in photo-fries rearrangement / M.S. Syamala, B. Nageswar, R.V. Ramamurthy // *Tetrahedron.* – 1988. – Vol. 44. – №. 23. – P. 7234-7242.
44. Pitchumani, K. Effect of cyclodextrin encapsulation on photo-fries rearrangement of benzenesulphonanilide / K. Pitchumani, M.C.D. Manickam, C. Srinivasan // *Tetrahedron Letters.* – 1991. – Vol. 32. – №. 25. – P. 2975-2978.
45. Singh, S. Modification of chemical reactivity by cyclodextrins. Observation of moderate effects on Norrish type I and type II photobehavior / S. Singh, G. Usha, C.H. Tung, N.J. Turro, V. Ramamurthy // *The Journal of Organic Chemistry.* – 1986. – Vol. 51. – №. 6. – P. 941-944.
46. Rao, B.N. Modification of photochemical reactivity by cyclodextrin complexation: a remarkable effect on the photobehavior of alpha-alkyldibenzyl ketones / B.N. Rao, M.S. Syamala, N.J. Turro, V. Ramamurthy // *The Journal of Organic Chemistry.* – 1987. – Vol. 52. – №. 25. – P. 5517-5521.
47. Syamala, M.S. Modification of the photochemical behaviour of organic molecules by cyclodextrin: Geometric isomerization of stilbenes and alkyl cinnamates / M.S. Syamala, S. Devanathan, V. Ramamurthy // *Journal of Photochemistry.* – 1986. – Vol. 34. – №. 2. – P. 219-229.
48. Monti, S. Photochemistry of Benzophenone-Cyclodextrin Inclusion Complexes / S. Monti, L. Flamigni, A. Martelli, P. Bortolus // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 92. – P. 4447-4451.
49. Monti, S. Photochemistry in a cyclodextrin cavity. Primary processes in the photoreduction of 3- and 4-benzoylpyridine studied by laser flash-photolysis / S. Monti, N. Camaioni, P. Bortolus // *Photochemistry and Photobiology.* – 1991. – Vol. 54. – №. 4. – P. 577-584.

50. Petrova, S.S. Photochemical intracomplex reaction between β -cyclodextrin and anthraquinone-2,6-disulfonic acid disodium salt in water solution / S.S. Petrova, A.I. Kruppa, T.V. Leshina // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 407. – P. 260-265.
51. Bohne, C. Excited triplet states as probes in organized systems. An overview of recent results / C. Bohne, M. Barra, R. Boch, E.B. Abuin, J.C. Scaiano // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 1992. – Vol. 65. – №. 1-2. – P. 249-265.
52. Barra, M. Effect of cyclodextrin complexation on the photochemistry of xanthone. Absolute measurement of the kinetics for triplet-state exit / M. Barra, C. Bohne, J.C. Scaiano // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 112. – №. 22. – P. 8075-8079.
53. Adar, E. Photosensitized electron-transfer reactions in β -cyclodextrin aqueous media: effects on dissociation of ground-state complexes, charge separation, and hydrogen evolution / E. Adar, Y. Degani, Z. Goren, I. Willner // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – Vol. 108. – P. 4696-4700.
54. Kuroda, Y. Controlled electron transfer between cyclodextrin-sandwiched porphyrin and quinines / Y. Kuroda, M. Ito, T. Sera, H. Ogoshi // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115. – P. 7003-7004.
55. Hariharan, M. Encapsulation of electron donor-acceptor dyads in β -cyclodextrin cavity: Unusual planarization and enhancement in rate of electron-transfer reaction / M. Hariharan, P.P. Neelakandan, D. Ramaiah // *J. Phys. Chem. B* – 2007. – Vol. 111. – P. 11940-11947.
56. Benesi, H.A. A Spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons / H.A. Benesi, J.H. Hildebrand // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – Vol. 71. – P. 2703-2707.
57. Job, P. Recherches sur la formation de complexes minéraux en solution, et sur leur stabilité / P. Job // *Annales de Chimie.* – 1928. – Vol. 10. – №. 9. – P. 113—209.
58. Renny, J.S. Collum Method of Continuous Variations: Applications of Job Plots to the Study of Molecular Associations in Organometallic Chemistry / J.S. Renny, L.L. Tomsevich, E.H. Tallmadge, D.B. Collum // *Angew Chem Int Ed Engl.* – 2013. – Vol. 52. – №. 46. – P. 11998-12013.
59. Swinney, D.C. A study of the molecular mechanism of binding kinetics and long residence times of human CCR5 receptor small molecule allosteric ligands / D.C. Swinney, P. Beavis, K.-T. Chuang, Y. Zheng, I. Lee, P. Gee, J. Deval, D.M. Rotstein, M. Dioszegi, P. Ravendran, J. Zhang, S. Sankuratri, R. Kondru, G. Vauquelin // *British Journal of Pharmacology.* – 2014. – Vol. 171. – №. 14. – P. 3364-3375.
60. Wenz, G. Inclusion Polymers / G. Wenz. - Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. – 240 P.
61. Bohne, C. Supramolecular dynamics studied using photophysics / C. Bohne // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22. – P. 9100-9111.

62. Seeman, J.I. Effect of conformational change on reactivity in organic chemistry. Evaluations, applications, and extensions of Curtin-Hammett/Winstein-Holness kinetics / J.I. Seeman // *Chemical Reviews*. – 1983. – Vol. 83. – №. 2. – P. 83-134.
63. Bargon, J. Nuclear magnetic resonance emission lines during fast radical reactions. I. Recording methods and examples / J. Bargon, H. Fischer, U. Johnsen // *Zeitschrift für Naturforschung, Teil A: Atrophysik, Physik und Physikalische Chemie*. – 1967. – Vol. 22. – №. 10. – P. 1551-1555.
64. Ward, H.R. Nuclear magnetic resonance emission and enhanced absorption in rapid organometallic reactions / H.R. Ward, R.G. Lawler // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – Vol. 89. – №. 21. – P. 5518-5519.
65. Closs, G.L. Mechanism explaining nuclear spin polarizations in radical combination reactions / G.L. Closs // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 91. – №. 16. – P. 4552-4554.
66. Kaptein, R. Chemically induced dynamic nuclear polarization III (anomalous multiplets of radical coupling and disproportionation products) / R. Kaptein, L.J. Oosterhoff // *Chemical Physics Letters*. – 1969. – Vol. 4. – №. 4. – P. 214-216.
67. Kaptein, R. Chemically induced dynamic nuclear polarization in five alkyl radicals / R. Kaptein // *Chemical Physics Letters*. – 1968. – Vol. 2. – №. 4. – P. 261-267.
68. Reginald, G.H. *Biochemistry* / G.H. Reginald, C.M. Grisham. - Boston: Twayne Publishers, 2008. – 1184 P.
69. Raven, P. *Biology* / P. Raven, G. Johnson, K. Mason, J. Losos, S. Singer. - New York: McGraw-Hill Education, 2016. – 1408 P.
70. Kai, M. Distance dependence of long-range electron transfer through helical peptides / M. Kai, K. Takeda, T. Morita, S. Kimura // *Journal of Peptide Science*. – 2007. – Vol. 14. – №. 2. – P. 192-202.
71. Kaptein, R. Laser photo-CIDNP as a surface probe for proteins in solution / R. Kaptein, K. Dijkstra, K. Nicolay // *Nature* – 1978. – Vol. 274. – P. 293-294.
72. Kaptein, R. Photo-CIDNP studies of proteins / R. Kaptein // *in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Molecular Biology* / Ed. B. Pullman – Dordrecht: Reiderl, 1978. – P. 211-229.
73. Stob, S. Photo-CIDNP of the amino-acids / S. Stob, R. Kaptein // *Photochemistry and Photobiology*. – 1989. – Vol. 49. – №. 5. – P. 565-577.
74. Muszkat, K.A. Photochemically induced nuclear polarization study of the accessibility of tyrosines in insulin / K.A. Muszkat, I. Khait, S. Weinstein // *Biochemistry*. – 1984. – Vol. 23. – №. 1. – P. 5-10.
75. Hore, P.J. Photoreduction of flavin by NADH. A flash photolysis photo-CIDNP study / P.J. Hore, A. Volbeda, K. Dijkstra, R. Kaptein // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – Vol. 104. – P. 6262-6267.

76. Schagen, C.G.V. Photochemically induced dynamic nuclear polarization study on flavin adenine dinucleotide and flavoproteins / C.G.V. Schagen, F. Muller, R. Kaptein // *Biochemistry*. – 1982. – Vol. 21. – P. 402-407.
77. Stob, S. Intramolecular electron transfer in flavin adenine dinucleotide. Photochemically induced dynamic nuclear polarization study at high and low magnetic fields / S. Stob, J. Kemmink, R. Kaptein // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – Vol. 111. – №. 18. – P. 7036-7042.
78. Kuhn, L.T. Hyperpolarization methods in NMR spectroscopy / L.T. Kuhn. – Springer, 2013. – 338 P.
79. Martens, F.M. Photo-induced electron transfer from NADH and other 1,4-dihydronicotinamide to methyl viologen / F.M. Martens, J.W. Verhoeven // *J. R. Netherland Chem. Soc.* – 1981. – Vol. 100. – P. 228-236.
80. Potter, W. Kinetics of triplet oxidation of metallo-porphyrin compounds to their corresponding radical cations / W. Potter, G. Levin // *Photochemistry and Photobiology*. – 1979. – Vol. 30. – №. 2. – P. 225-231.
81. Hore, P.J. Photo-CIDNP of biopolymers / P.J. Hore, R.W. Broadhurst // *Progress in NMR Spectroscopy*. – 1993. – Vol. 25. – P. 345-402.
82. Matysik, J. Alia The solid-state photo-CIDNP effect / J. Matysik, A. Diller, E. Roy, A. Alia // *Photosynth Res.* – 2009. – Vol. 102. – №. 2-3. – P. 427-435.
83. Бучаченко, А.Л. Химическая поляризация электронов и ядер / А.Л. Бучаченко. - Москва: Наука, 1974. – 246 С.
84. Круппа, А.И. Химическая поляризация ядер в реакциях фотоиндуцированного переноса электрона / диссертация на соискание степени канд. хим. наук : 01.04.17 / А.И. Круппа. – Новосибирск, 1994. – 155 С.
85. Kaptein, R. Simple rules for chemically induced dynamic nuclear polarization / R. Kaptein // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1971. – Vol. 0. – №. 14. – P. 732-733.
86. Closs, G.L. Time-resolved CIDNP: applications to radical and biradical chemistry / G.L. Closs, R.J. Miller // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 91. – №. 16. – P. 4552-4554.
87. Vollenweider, J.K. Time-resolved CIDNP in laser flash photolysis of aliphatic ketones. A quantitative analysis / J.K. Vollenweider, H. Fischer, J. Hennig, R. Leuschner // *J. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 97 –№. 2–3. – P. 217–234.
88. Closs, G.L. Laser flash photolysis with NMR detection. Microsecond time-resolved CIDNP: separation of geminate and random-phase processes / G.L. Closs, R.J. Miller // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – Vol. 101. – №. 6. – P. 1639-1641.

89. Closs, G.L. Measurements of degenerate radical ion-neutral molecule electron exchange by microsecond time-resolved CIDNP. Determination of relative hyperfine coupling constants of radical cations of chlorophylls and derivatives / G.L. Closs, E.V. Sitzmann // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – Vol. 103. – №. 11. – P. 3217-3219.
90. Mok, K.H. Photo-CIDNP NMR methods for studying protein folding / K.H. Mok, P.J. Hore // *Methods.* – 2004. – Vol. 34 – P. 75-87.
91. Poole, C.P. Relaxation in Magnetic Resonance / C.P. Poole, H.A. Farach. - New York: Academic Press, 1971. – 409 P.
92. Petrova, S.S. Time-resolved photo-CIDNP of dibenzyl ketone- β -cyclodextrin inclusion complex / S.S. Petrova, A.I. Kruppa, T.V. Leshina // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 385. – №. 1-2. – P. 40-44.
93. Balabai, N. Orientational Dynamics of β -Cyclodextrin Inclusion Complexes / N. Balabai, B. Linton, A. Napper, S. Priyadarshy, A.P. Sukharevsky, D.H. Waldeck // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102. – №. 48. – P. 9617-9624.
94. Okazaki, M. Anisotropic Rotational Diffusion of Di-tert-butyl nitroxide in Inclusion Complex of β -Cyclodextrin in Aqueous Solution / M. Okazaki, K. Kuwata // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 88. – P. 4181-4184.
95. Tsentalovich, Y.P. Photochemical properties of UV filter molecules of the human eye / Y.P. Tsentalovich, P.S. Sherin, L.V. Kopylova, I.V. Cherepanov, J. Grilj, E. Vauthey // *Inv. Ophthalmol. Vis. Sci.* – 2011. – Vol. 52. – P. 7687-7696.
96. Petrova, S.S. Time-resolved CIDNP as a probe of 2,2'-dipyridyl radical anion complexation with beta-cyclodextrin / S.S. Petrova, A.I. Kruppa, T.V. Leshina // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 434. – P. 245-250.
97. Linnell, R.H. Ultraviolet Spectra of $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$ Compounds / R.H. Linnell, A. Kaczmarczyk // *J. Phys. Chem.* – 1961. – Vol. 65. – №. 7 – P. 1196-1200.
98. Macomber, R.S. An Introduction to NMR Titration for Studying Rapid Reversible Complexation / R.S. Macomber // *J. Chem. Educ.* – 1992. – Vol. 69. – P. 375-378.
99. Aachmann, F.L. Interactions of cyclodextrins with aromatic amino acids: a basis for protein interactions / F.L. Aachmann, K.L. Larsen, R. Wimmer // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2012. – Vol. 73. – P. 349-357.
100. Wiczak, W. Determination of stoichiometry and equilibrium constants of complexes of tyrosine with cyclodextrins by time-resolved fluorescence spectroscopy and global analysis of fluorescence decays / W. Wiczak, J. Mrozek, M. Szabelki, J. Karolczak, K. Guzow, J. Malicka // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 341 – P. 161-167.

101. Liu, L. Interplay between molecular recognition and redox properties: a theoretical study of the inclusion complexation of β -cyclodextrin with phenothiazine and its radical cation / L. Liu, X.L. Li, T.-W. Mu, Q.-X. Guo, Y.-C. Liu // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2000. – Vol. 38. – P. 199–206.
102. Szabelski, M. Acidity of carboxyl group of tyrosine and its analogues and derivatives studied by steady-state fluorescence spectroscopy / M. Szabelski, K. Guzow, A. Rzeska, J. Malicka, M. Przyborowska, W. Wiczak // *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* – 2002. – Vol. 152. – P. 73–78.
103. Mrozek, J. Influence of the substituent on amide nitrogen atom of N-acetyl tyrosine on interactions with β -cyclodextrin / J. Mrozek, B. Banecki, E. Sikorska, A. Skwierawska, J. Karolczak, W. Wiczak // *Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 354. – P. 58-70.
104. Poizat, O. Triplet (T1) state time-resolved resonance Raman investigation of 2,2'-bipyridine / O. Poizat, G. Buntinx // *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* – 2007. – Vol. 192 – P. 172-178.
105. Fukahori, T. Molecular Recognition Kinetics of Leucine and Glycyl-Leucine by β -Cyclodextrin in Aqueous Solution in Terms of Ultrasonic Relaxation / T. Fukahori, T. Ugawa, S. Nishikawa // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – Vol. 106. – №. 41 – P. 9442-9445.
106. Bae, J.-R. Ultrasonic Relaxation for Complexation Reactions between α -Cyclodextrin and Pentanol Isomers in an Aqueous Solution / J.-R. Bae, J.H. Do // *Journal of the Korean Physical Society.* – 2009. – Vol. 55. – P. 2411-2415.
107. Buntinx, G. Transient Absorption and Resonance Raman Studies of the Photoreduction of 2,2'-Bipyridine by Amines / G. Buntinx, O. Poizat, P. Valat, V. Wintgens, R. Righini, P. Foggi // *J. Chim. Phys.* – 1993. – Vol. 90. – P. 1733-1748.
108. Tsentalovich, Y.P. Kinetics and Mechanism of the Photochemical Reaction of 2,2'-Dipyridil with Tryptophan in Water: Time-Resolved CIDNP and Laser Flash Photolysis Study / Y.P. Tsentalovich, O.B. Morozova, A.V. Yurkovskaya, P.J. Hore // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – Vol. 103. – P. 5362-5368.
109. Hulsebosch, R.J. Electronic Structure of the Neutral Tyrosine Radical in Frozen Solution. Selective 2H -, ^{13}C -, and ^{17}O -Isotope Labeling and EPR Spectroscopy at 9 and 35 GHz / R.J. Hulsebosch, J.S.v.d. Brink, S.A.M. Nieuwnhuis, P. Gast, J. Raap, J. Lungtenburg, A.J. Hoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119. – №. 37. – P. 8685-8694.
110. Pozdnyakov, I.P. Photochemistry of sulfosalicylic acid in aqueous solutions / I.P. Pozdnyakov, V.F. Plyusnin, V.P. Grivin, D.Y. Vorobyev, A.I. Kruppa, H. Lemmeryinen // *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* – 2004. – Vol. 162. – P. 153-162.
111. Neta, P. Rate constants for reactions of phenoxyl radicals in solution / P. Neta, J. Grodkowski // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2005. – Vol. 34. – №. 1. – P. 109-199.

112. Seeman, J.I. The Curtin-Hammett Principle and the Winstein-Holness Equation. New Definition and Recent Extensions to Classical Concepts / J.I. Seeman // *J. Chem. Education*. – 1986. – Vol. 63. – P. 42-48.
113. Vollenweider, J.K. Absolute chemically induced nuclear polarizations and yields from geminate radical pair reactions. A test of high-field radical pair theories / J.K. Vollenweider, H. Fischer // *J. Chem. Phys.* – 1988. – Vol. 124. – №. 3. – P. 333–345.
114. Goetz, M. Evaluation of flash CIDNP experiments by iterative reconvolution / M. Goetz // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 165. – №. 1. – P. 11–14.
115. Salikhov, K.M. Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions / K.M. Salikhov, Y.N. Molin, R.Z. Sagdeev, A.L. Buchachenko. - Budapest: Akadémiai Kiadó, 1984. – 419 P.
116. Fischer, H. Magnetic Properties of Free Radicals / Fischer, H., K.-H. Hellwege. - Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1965. – 154 P.
117. Mezzetti, A. A Tyrosyl Radical in an Irradiated Single Crystal of N-acetyl-L-tyrosine Studied by X-band cw-EPR, High-Frequency EPR, and ENDOR Spectroscopies / A. Mezzetti, A.L. Maniero, M. Brustolon, L.C. Brunel // *J. Phys. Chem. A*. – 1999. – Vol. 103. – №. 48. – P. 9636-9643.
118. Mulazzani, Q.C. One-electron reduction of aromatic nitrogen heterocycles in aqueous solution. 2,2'-Bipyridine and 1,10-phenanthroline / Q.C. Mulazzani, S. Emmi, P.G. Fuocho, M. Venturi, M.Z. Hoffman, M.G. Simic // *J. Phys. Chem.* – 1979. – Vol. 83. – №. 12. – P. 1582-1590.
119. Poizat, O. Probing the dynamics of solvation and structure of the OH⁻ ion in aqueous solution from picosecond transient absorption measurements. / O. Poizat, G. Buntinx // *Molecules*. – 2010. – Vol. 15. – №. 5. – P. 3366–3377.
120. Landolt, H. Magnetic Properties of Free Radicals / H. Landolt, R. Börnstein, K. H. Hellwege. - Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1977. – 782 P.
121. Johnson, C.S.J. Diffusion Ordered Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Principles and Applications / C.S.J. Johnson // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* – 1999. – Vol. 34. – P. 203-256.
122. Buchanan, B.B. Biochemistry and molecular biology of plants / B.B. Buchanan, W. Gruissem, R.L. Jones. – Wiley, 2015. – 1280 P.
123. Patel, B.H. Natural dyes / B.H. Patel, M. Clark // *in Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes* / Ed. M. Clark: Woodhead Publishing, 2011. – P. 395-421.
124. Bruce, J.M. Photochemistry of quinones / J.M. Bruce // *in Quinonoid Compounds* / Ed. S. Patai: John Wiley & Sons Ltd., 1974. – Ch. 9. – P. 465-538.

125. Maruyama, K. Recent advances in the photochemistry of quinones / K. Maruyama, A. Osuka // *in The Chemistry of Quinoid Compounds* / Ed. S. Patei, A. Rappoport. – New York: Wiley, 1988. – P. 759-878.
126. Tickle, K. Photoreduction of anthraquinone in isopropanol / K. Tickle, F. Wilkinson // *Trans. Faraday Soc.* – 1965. – Vol. 61. – P. 1981-1990.
127. Carlson, S.A. Studies of some intermediates and products of the photoreduction of 9,10-anthraquinone / S.A. Carlson, D.M. Hercules // *Photochemistry and Photobiology.* – 1973. – Vol. 17. – №. 2. – P. 123-131.
128. Tsaplev, Y.B. Photochemical transformations of anthraquinone in polymeric alcohols / Tsaplev, Y.B. // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* – 2012. – Vol. 86. – №. – P. 1909–1914.
129. Moore, J.N. Photochemistry of 9,10-anthraquinone-2,6-disulphonate / J.N. Moore, D. Phillips, N. Nakashima, K. Yoshihara // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* – 1986. – Vol. 82. – P. 745-761.
130. Wilke, T. 1,4-Hydroquinone is a Hydrogen Reservoir for Fuel Cells and Recyclable via Photocatalytic Water Splitting / T. Wilke, M. Schneider, K. Kleinermanns // *Open Journal of Physical Chemistry.* – 2013. – Vol. 3. – №. 2. – P. 97-102.
131. K.W. Street, W.E. Acree Estimation of the effective dielectric constant of cyclodextrin cavities based on the fluorescence properties of pyrene-3-carboxaldehyde / K.W. Street, W.E. Acree // *Appl. Spectrosc.* – 1988. – Vol. 42. – P. 1315–1318.