

**В. С. Корниевская, А. И. Круппа, Т. В. Лёшина**Институт химической кинетики и горения СО РАН  
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЙ БЛИЖАЙШИХ ОКРУЖЕНИЙ  
НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ РАДИКАЛОВ МОДЕЛЬНОГО  
ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА  
N-АЦИЛ-АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ  $^1\text{H}$  ЯМР И ХПЯ**

Методами ЯМР спектроскопии и ХПЯ исследовано влияние среды различной организации на фотораспад метилового эфира N-ацил-антраниловой кислоты (МАЗ). Установлено как комплексообразование МАЗ с бета-циклодекстрином, так и солюбилизация в различных мицеллах (СТАВ, SDS и Triton X100). Показано, что выбор среды очень влияет на фотохимию молекулы эфира.

**Введение**

В растворах наряду с гомогенными существуют и организованные среды. Известно много супрамолекулярных структур, которые могут создавать организованную среду в водных растворах. В качестве организации среды могут использоваться: циклодекстрины, мицеллы, жидкие кристаллы, каликсарены, циклофаны и др. [1–3]. В настоящей работе мы уделим внимание организованной ( $\beta$ -циклодекстрин) и самоорганизованной (мицеллы) средам.

Циклодекстрины представляют собой циклические олигосахариды, которые имеют гидрофобную полость, за счет чего могут образовывать комплексы включения [4]. Считается, что при образовании комплекса включения типа «хозяин-гость», молекула подходящего размера – «гость» частично или полностью внедряется в полость другой большей молекулы – «хозяина», и часто между «гостями и хозяевами» нет каких-либо взаимодействий, кроме ван-дер-ваальсовых. Такое комплексообразование заметно изменяет свойства многих органических включенных соединений [2].

Мицеллы – это динамические наноструктуры поверхностно активных молекул. Уникальность данной среды связана с процессом солюбилизации, т. е. со способностью растворять большое множество молекул за счет образования гидрофобной среды внутри мицелл [5–7]. Одной из важных характеристик мицеллярных растворов явля-

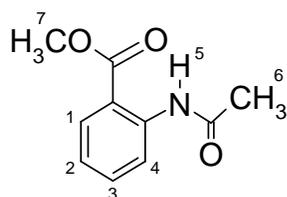
ется критическая концентрация мицеллообразования – ККМ, которая для каждой из мицелл своя. Также в случае с мицеллами: размер, стабильность и заряд молекул играют важную роль в процессе солюбилизации [7]. Известно, что заряд мицелл очень влияет на локализацию молекул, солюбилизированных в мицелле [5; 7].

Одной из фундаментальных особенностей организованных систем является изменение реакционной способности соединений в том или ином организованном окружении по сравнению с гомогенным раствором.

Отметим, что в литературе опубликовано много работ, посвященных исследованию организованных сред и их влияния на органические молекулы, разными физико-химическими методами. Например, влияние среды может быть определено по изменению выходов продуктов реакции в присутствии и отсутствии циклодекстрина [8]. Наряду с вышеизложенными методами используются флуоресцентные метки, которые очень чувствительны к окружению [9]. Имеются также данные и о применении методов спиновой химии, а именно ХПЭ, ХПЯ [10; 11]. Так, с помощью времязрешенного метода ХПЯ было подробно изучено влияние комплексообразования с  $\beta$ -циклодекстрином на фотолиз различных органических соединений [11; 12]. В данной работе используется совокупность физико-химических методов для анализа супрамолекулярных структур, в первую очередь –

ЯМР как наиболее адекватный метод при исследовании процессов организации среды. Метод ХПЯ как весьма продуктивный при исследовании радикальных процессов [13] применялся, в совокупности с другими методами для детального исследования, как структуры мицелл [14], так и их влияния на реакционную способность солюбилизированных соединений [15].

В настоящей работе исследовалось влияние ближайшего окружения молекул метилового эфира N-ацил-антралиновой кислоты (МАЗ) на его реакционную способность в процессе фотораспада.



МАЗ

В частности, изучается влияние ближайшего окружения МАЗ на химические сдвиги и изменение ХПЯ на ароматических протонах эфира при образовании супрамолекулярных структур. Исследованы влияние комплексов включения с  $\beta$ -циклодекстрином и солюбилизации в мицеллах трех известных видов: катионной – цетил N,N,N-триметиламмоний бромида (СТАВ), анионной – додецил сульфата натрия (SDS) и незаряженной Тритон X-100.

### Экспериментальная часть

**Химические реактивы.** Дейтерированные растворители:  $D_2O$  (99,9 % D),  $CD_3OD$  (99,5 % D), циклогексан- $d_{12}$  (99,5 % D) (все Aldrich) использовались без предварительной очистки. Ацетонитрил ( $CD_3CN$ ) (99,8 % D) (Izotop) предварительно перегонялся над  $P_2O_5$  для удаления остаточной воды и различных примесей.  $\beta$ -циклодекстрин (ЦД) (min 98 %, Sigma-Aldrich). SDS использовался перекристаллизованный. Тритон X-100 (ТХ-100) и СТАВ использовались без предварительной очистки. Метилловый эфир N-ацил-антралиновой кислоты (МАЗ) был любезно предоставлен профессором Салахутдиновым (НИОХ СО РАН, Новосибирск). В исследовании использовались как индивидуальные растворители, так и смесь  $D_2O$  и  $CD_3OD$  с различной объемной долей воды ( $\phi$ ).

**Экспериментальные методы и оборудование.** Все ЯМР эксперименты (включая фото-ХПЯ) проводились на ЯМР спектрометре Bruker DPX200, оснащенном фотодатчиком и температурной приставкой. В качестве источника света использовался эксимерный лазер Lambda Physik EMG101 (XeCl, 308 nm, 100 mJ). Коэффициент передачи энергии от лазера к образцу для нашей экспериментальной установки находится в районе 25 %. Эксперименты по фото-ХПЯ проводились при комнатной температуре. Для регистрации фото-ХПЯ использовался квазистационарный вариант [16] импульсной последовательности.

**Приготовление образцов.** Концентрация МАЗ в экспериментах составляла 1 мМ. В случае исследования фотоллиза МАЗ в присутствии ТХ-100 и СТАВ, концентрация МАЗ составляла  $5 \cdot 10^{-4}$  М. Приготовление растворов SDS и МАЗ проходило по следующей схеме: вначале SDS нужной концентрации растворяли в  $D_2O$ . Предварительно разбавив МАЗ в  $CD_3OD$ , мы добавляли его в полученный вводный раствор SDS. Концентрация SDS варьировалась от 4 мМ до  $10^{-1}$  М. В случае мицелл, в частности SDS, равновесие устанавливается долго, поэтому растворы перемешивались на магнитной мешалке в течение 17–20 ч. Для ситуации с двумя другими мицеллами процедура приготовления образцов была похожая. Только МАЗ, как и ТХ-100, СТАВ, были предварительно разбавлены в смеси растворителей:  $D_2O : CD_3OD$  с  $\phi = 0,8$ . Концентрация ТХ-100 и СТАВ изменялась от 0,2 до 20 мМ. В случае приготовления растворов ЦД и МАЗ концентрация ЦД варьировалась от 0 до 10 мМ. В качестве растворителя использовалась  $D_2O$ , при этом МАЗ был предварительно разбавлен в  $CD_3OD$ . Выбор такого растворителя был связан с большей вероятностью образования комплекса включения. Так же для установления равновесия растворы с ЦД нагревались до 50 °С и перемешивались на магнитной мешалке в течение 2–3 ч. В случае применения метода ХПЯ все образцы в стандартных 5 мм ЯМР ампулах облучались прямо в датчике ЯМР спектрометра. Для удаления кислорода, образцы продувались аргоном в течение 15 мин непосредственно перед экспериментом.

**Квантово-химические расчеты.** Для оценки знаков констант сверхтонкого взаи-

модействия радикального интермедиата использовался метод AM1 (UHF) из пакета HyperChem v. 7 (Hypercube Inc.).

### Результаты и обсуждения

*Исследование фотолиза МА3.* Было обнаружено, что спектры ЯМР МА3 существенно меняются в зависимости от используемой среды. На рис. 1 представлены спектры ЯМР ароматических протонов МА3 в различных растворителях.

Как видно из рис. 1, при переходе от ацетонитрила к метанолу и при увеличении содержания воды в смесях происходит существенная перестройка спектра ЯМР: сужение диапазона химических сдвигов ароматических протонов МА3. Так, сигнал от амидного протона Н(5), в районе 10,8 м. д. (рис. 1, е), однозначно указывает на существование в молекуле МА3 внутримолекулярной водородной связи между NH и кислородом карбоксильной группы, с образованием энергетически выгодного шестичленного цикла. Хорошо видно, что внутримолекулярная водородная связь наблюдается только в ацетонитриле и не регистрируется в других используемых растворителях. В остальных растворителях этот сигнал, по-видимому, не проявляется из-за участия NH группы в обменных процессах с гидроксильными протонами метанола и протонами воды. С другой стороны, наблюдаемое сужение диапазона химических сдвигов ароматических протонов МА3 при увеличении содержания воды в растворе свидетельствует об изменении распределения электронной плотности в ароматическом кольце. По нашему мнению, эти изменения связаны со смещением равновесия в сторону структуры МА3, в которой внутримолекулярная водородная связь заменяется на межмолекулярную с молекулами растворителя при переходе к метанолу и при увеличении концентрации воды. Аналогичные заключения делались ранее в литературе при исследовании фотофизических свойств родственных соединений – 2-аминоацетофенона и его производных [17]. В работе [17] было показано, что именно замена внутримолекулярной водородной связи на межмолекулярную ответственна за изменения в фотофизических свойствах молекул. Это позволяет предположить, что изменение в характере водородной связи может влиять и на фотохимическое поведение МА3.

На самом деле, наряду с изменениями в спектре ЯМР, также наблюдается изменение в реакционной способности МА3 в процессе фотораспада. Так, при облучении растворов МА3 в ацетонитриле и циклогексане не удается зарегистрировать ни поляризации, ни образования продуктов реакции, тогда как в водно-метанольных смесях наблюдается химическая поляризация ядер, что свидетельствует о радикальном распаде МА3. На рис. 2 представлены спектры фото-ХПЯ в смесях воды и метанола.

Основной особенностью данного спектра является наличие поляризации как на ароматических протонах, так и на протонах, соответствующих протонам ацильной группы. Основная поляризация в области ароматических протонов регистрируется на исходном соединении, интенсивность которой, как видно из рис. 2, существенно зависит от используемого растворителя. При

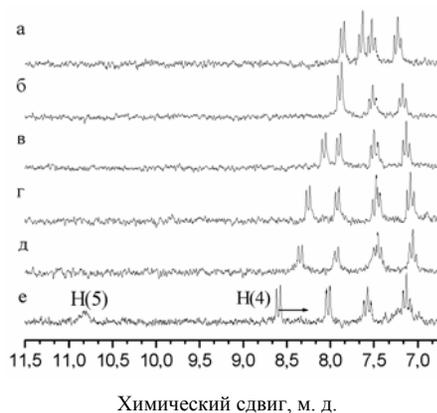


Рис. 1.  $^1\text{H}$  NMR спектры ароматических протонов МА3 (1 мМ) в водно-метанольных смесях с различными объемными долями  $\text{D}_2\text{O}$  (ф): а – 0,8; б – 0,5; в – 0,3; г – 0,1; д – 0; е – в ацетонитриле- $\text{d}_3$

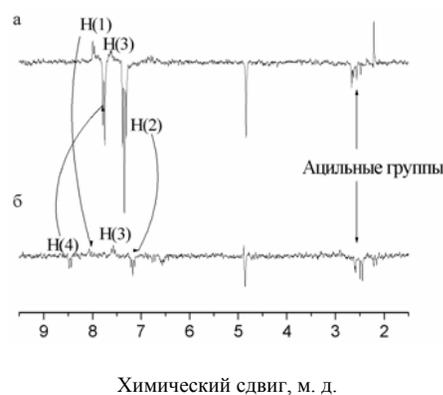
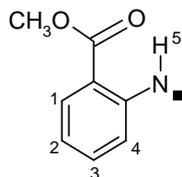


Рис. 2.  $^1\text{H}$  фото-ХПЯ спектры МА3 (1 мМ): а – в смеси вода / метанол  $\phi_{\text{D}_2\text{O}} = 0,8$ ; б – метанол  $\phi_{\text{D}_2\text{O}} = 0$

этом наличие нескольких различных поляризованных продуктов, содержащих ацильный фрагмент, свидетельствует о гомогенном распаде МАЗ в реакции фотораспада. Партнером ацильного радикала по радикальной паре, скорее всего, является радикал MAR, образующийся при фотораспаде МАЗ.



**MAR**

Для анализа поляризации необходимо знание магнитно-резонансных параметров радикалов в паре. Если для ацильного радикала эти параметры хорошо известны [18], то для радикала MAR данная информация отсутствует. Однако в литературе есть данные о параметрах спектра ЭПР родственного 2-(карбоксифенил) аминильного радикала, который отличается от обсуждаемого MAR отсутствием эфирной метильной группы. По нашему мнению, наличие такой группы в MAR не может существенно влиять на распределение спиновой плотности в ароматическом кольце и дает возможность сравнить наблюдаемую поляризацию с имеющимися в литературе данными. Величины констант СТВ 2-(карбоксифенил) аминильного радикала в различных положениях ароматического кольца:  $a(1) = 0,210$  мТ,  $a(2) = 0,811$  мТ,  $a(3) = 0,182$  мТ и  $a(4) = 0,627$  мТ [19]. В соответствии с теорией наблюдаемое соотношение интенсивностей ХПЯ различных протонов должно быть близко к соотношению их констант СТВ. Таким образом, при участии в реакции радикала MAR ожидаемое соотношение интенсивностей поляризации 1,15 : 4,45 : 1 : 3,44, что близко к экспериментально наблюдаемому соотношению 1,4 : 6,8 : 1 : 3,4 для позиций с 1 по 4 соответственно. Следовательно, предположения об участии в реакции радикала MAR являются вполне обоснованными. Однако поляризация определяется не только величиной константы СТВ, но и ее знаком. Так как обычные экспериментальные методы не несут информации о знаке констант СТВ, то они были оценены с помощью полуэмпирических квантово-химических расчетов (AM1 UHF). Ниже представлены рассчитанные знаки СТВ

протонов радикала MAR и экспериментальные знаки поляризации соответствующих протонов на исходном МАЗ:

Положение	1	2	3	4
Знак СТВ	+	-	+	-
Знак ХПЯ	+	-	+	-

Отсюда видно, что знаки ХПЯ на исходном МАЗ соответствуют распределению спиновой плотности в аминильном радикале MAR.  $g$ -Фактор ацильного радикала  $g(\text{CH}_3\text{CO}) = 2,0005$  [18], тогда как для MAR он также неизвестен, однако для родственного 2-(карбоксифенил) аминильного радикала он равен 2,00345 [19]. Присутствие дополнительной метильной группы в MAR не может существенно изменить значение этого  $g$ -фактора. В соответствии с существующими правилами для анализа ХПЯ (правилами Каптейна) знак поляризации  $\Gamma$  для каждого протона определяется следующим образом [20; 21]:

$$\Gamma = \mu \cdot \varepsilon \cdot \Delta g \cdot a,$$

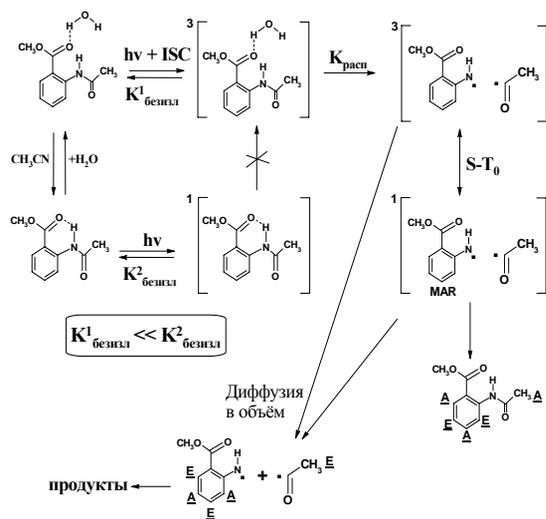
где  $a$  – знак константы СТВ соответствующего протона;  $\Delta g$  – разница  $g$ -факторов радикалов в паре;  $\varepsilon > 0$  для продукта геминальной рекомбинации и  $\varepsilon < 0$  для внеклеточных продуктов;  $\mu$  – мультиплетность предшественника радикальной пары. Анализ показывает, что экспериментальные знаки поляризации на исходном МАЗ соответствуют фотораспаду из триплетного состояния.

Как было показано выше, при использовании в качестве растворителя апротонного ацетонитрила в спектре ЯМР по наличию резонанса Н(5) регистрируются внутримолекулярная водородная связь и полное отсутствие поляризации (а также и продуктов фотораспада). С другой стороны увеличение содержания воды в водно-метанольных смесях в равной мере приводит как к изменению химических сдвигов ароматических протонов, так и к увеличению интенсивности ХПЯ в реакции фотораспада (рис. 3).

Такое изменение химических сдвигов при увеличении концентрации воды является дополнительным подтверждением того, что характер водородной связи в молекуле МАЗ полностью определяет ее реакционную способность в реакции фотораспада. Этот вывод находится в полном соответ-

вии с данными по фотофизическому поведению родственного 2-аминоацетофенона и его производных (в том числе и 2-ацетидацетофенон) в зависимости от растворителя [17]. В работе [17] обнаружено, что в апротонных растворителях безлучательная дезактивация возбужденных состояний 2-аминоацетофенона происходит крайне быстро, препятствуя любым фотохимическим превращениям. При переходе к протонным растворителям скорость безлучательной дезактивации существенно замедляется, наибольшее замедление наблюдается при использовании дейтерированных протонных растворителей. Там же убедительно показано, что данное замедление связано именно с трансформацией водородной связи с внутримолекулярной на межмолекулярную.

Механизм фотолиза, непротворечно описывающий наблюдаемую поляризацию, может быть представлен следующим образом:



Согласно данной схеме молекула МА3 с внутримолекулярной водородной связью не подвергается фотораспаду. Увеличение концентрации воды приводит к сдвигу равновесия в сторону структуры МА3 без внутримолекулярной водородной связи, что облегчает фотораспад возбужденной молекулы с образованием пары ацильного и MAR радикалов. В процессе геминальной рекомбинации образуется поляризованный МА3. Радикалы, избежавшие геминальной рекомбинации, образуют в объемных процессах набор продуктов, отличных от исходного МА3. Фактически рассматриваемая реакция является процессом, известным в литературе как фотоперегруппировка, по Фрису [22], однако в нашем случае чувствительной стадией является первичный фотораспад, а не присоеди-

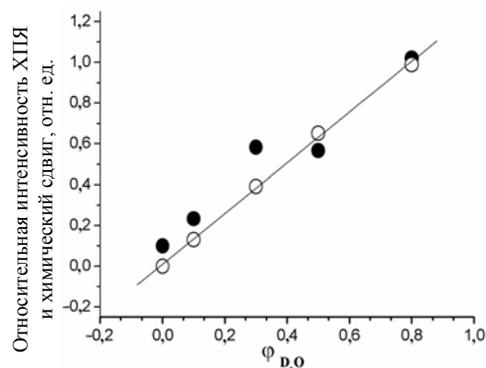


Рис. 3. Зависимость относительной ХПЯ интенсивности протона Н(4) молекулы МА3 (●) и его относительный химический сдвиг (○) от объемной доли воды  $\phi$  в смеси вода / метанол

нение ацильного радикала в радикалу MAR по различным положениям ароматического кольца.

Таким образом, вышеописанная чувствительность к среде ЯМР спектров и фотолиза МА3 позволяет использовать МА3 как пробник на ближайшее окружение. Поэтому следующими шагами будет изучение влияния хорошо известных организованных сред (ЦД, мицелл) как на изменение ближайшего окружения МА3, так и на эффективность его фотораспада.

*Исследование комплексобразования.* Одной из особенностей, возникающих при исследовании реакций в присутствии ЦД, является возможность вовлечения молекулы «гостя» во внутреннюю полость ЦД, с образованием комплексов включения типа «хозяин-гость». На рис. 4 показаны спектры ЯМР ароматических протонов МА3 при различных концентрациях ЦД.

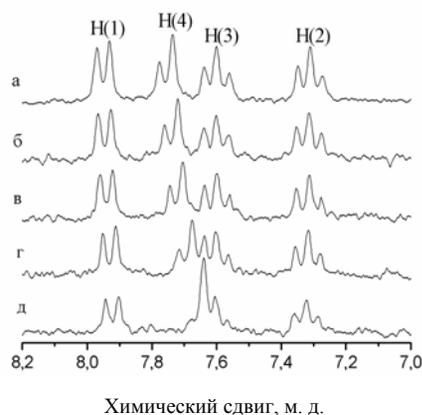


Рис. 4.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры ароматических протонов МА3 (1 мМ) при различных концентрациях ЦД в воде: а – 10 мМ; б – 8 мМ; в – 6 мМ; г – 3 мМ; д – 0 мМ

Из рис. 4 видно, что Н(4) ароматические протоны МАЗ сдвигаются в слабое поле при увеличении концентрации ЦД, что, как было показано выше, свидетельствует об изменении ближайшего окружения МАЗ. Из рис. 5 также видно, что в присутствии МАЗ протоны ЦД Н(3) сдвигаются в слабое поле (на +0,03 м. д.) и Н(5) – в сильное поле (на -0,02 м. д.).

Протоны ЦД Н(2) и Н(4) сдвигаются слабо, менее 0,005 м. д. Оба этих факта свидетельствуют об образовании комплекса включения, так как, с одной стороны, изменения

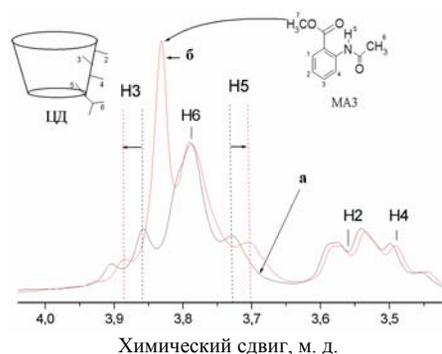


Рис. 5.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры протонов ЦД (1 мМ) в воде: а – в отсутствии МАЗ; б – в присутствии МАЗ (4 мМ)

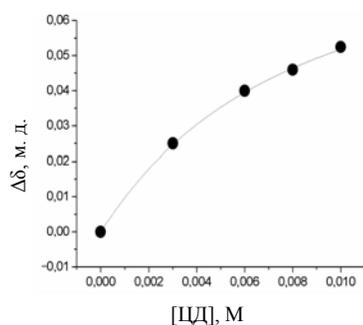


Рис. 6. Зависимость изменения химического сдвига ароматического протона [МАЗ] = 1 мМ в Н(4) положении от концентрации ЦД (●); сплошной линией показано наилучшее соответствие с расчетом

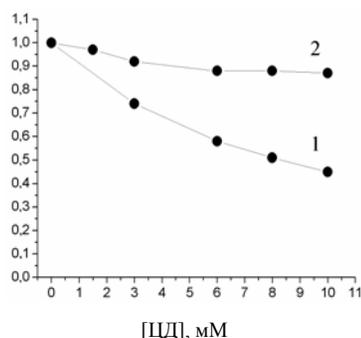


Рис. 7. Зависимости мольной доли свободных молекул МАЗ (1) и интегральной интенсивности ХПЯ Н(4) ароматических протонов (2) от концентрации ЦД

в спектре ЯМР МАЗ отвечают уменьшению содержания воды в ближайшем окружении молекулы эфира (ср. рис. 4 и 1). С другой стороны, существенное изменение химических сдвигов протонов ЦД в Н(3) и Н(5), локализованных внутри катушки ЦД (см. рис. 4), свидетельствует о внедрении в полость молекулы, отличной от молекулы растворителя [23]. С целью определения константы стойкости комплекса методом ЯМР-титрования была построена зависимость изменения химического сдвига Н(4) ароматических протонов МАЗ от концентрации ЦД. Данная зависимость представлена на рис. 6.

В предположении образования комплекса включения со стехиометрией 1 : 1 изменение химического сдвига молекулы гостя будет [12]:

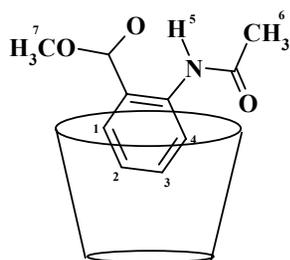
$$\Delta\delta = \frac{(\delta_k - \delta_0)}{2[G]} \times \left( [G] + [H] + \frac{1}{K_{cm}} - \sqrt{([G] + [H] + \frac{1}{K_{cm}})^2 - 4[G][H]} \right) \quad (1)$$

где  $\delta_0$  и  $\delta_k$  – сдвиги в отсутствии и присутствии ЦД, соответственно,  $[G]$  – концентрация МАЗ,  $[H]$  – концентрация ЦД и  $K_{cm}$  – константа стойкости комплекса.

Наилучшее согласие с экспериментальными данными и расчетами (1) наблюдается при  $K_{cm} = 130 \pm 15 \text{ M}^{-1}$ . Зависимость мольной доли незакомплексованных молекул МАЗ от концентрации ЦД для определенной нами  $K_{cm}$  представлена на рис. 7.

Как видно из данной зависимости, при увеличении концентрации ЦД количество свободных молекул эфира существенно уменьшается, в то время как интегральная интенсивность ХПЯ ароматических протонов МАЗ практически не меняется (слабо меняется). Ранее при исследовании комплексов включения [12] нами было показано, что если реакционная способность «гостя» полностью определяется комплексообразованием, то вышеописанные зависимости совпадают. Вероятно, мы имеем дело со структурой комплекса включения, в которой молекула МАЗ не вся находится внутри гидрофобной полости ЦД, а именно, ароматическое кольцо эфира располагается внутри полости, тогда как остальная его часть локализована вне полости ЦД, что и приводит к разрыву внутримолекулярной связи и

наблюдаемой слабой зависимости ХПЯ от концентрации ЦД.



*Исследование влияния солюбилизации в мицеллах.* Следующие исследованные нами организованные среды – три разнозарядные мицеллы: катионная – СТАВ, анионная – SDS и неионная – TX-100 (рис. 8).

Нам было интересно посмотреть, происходит ли солюбилизация МА3 в мицеллах, и как это влияет на эффективность фотораспада МА3. Для регистрации процесса солюбилизации концентрации мицеллообразователей варьировались в широких пределах относительно ККМ. ЯМР спектры полученных растворов демонстрируют существенные изменения химического сдвига Н(4) ароматических протонов молекулы эфира в слабое поле при увеличении концентрации мицеллообразователей (рис. 9).

Как видно из рис. 9, в каждом случае существует некий начальный участок при малых концентрациях мицеллообразователей, в котором не наблюдается никаких изменений

химических сдвигов, а также присутствует некая особая точка, после которой происходит резкий скачок в изменении химического сдвига. Данное поведение достаточно хорошо коррелирует с солюбилизацией МА3 в полученных мицеллах [7]. Даже эти особые точки очень приближены к теоретическим ККМ мицелл (см. рис. 9) [5; 24]. Неполное соответствие значений экспериментальных точек перегибов с литературными значениями ККМ объясняется тем, что мицеллярные растворы в данной работе готовятся в смесях воды с метанолом, что приводит к небольшому изменению ККМ, по сравнению с литературными значениями для мицелл в воде [Там же]. Наряду с изменениями в спектрах ЯМР наблюдаются изменения и в реакционной способности молекулы эфира в реакции фотораспада. Так, на рис. 10 показана зависимость интегральной интенсивности поляризации ароматических протонов эфира от логарифмической концентрации мицелл. Видно, что при концентрациях мицеллообразователей выше ККМ, во всех трех случаях поляризация МА3 резко падает.

В ситуации с ЦД мы также наблюдали небольшой спад поляризации, но отметим, что в случае с мицеллами этот спад не плавный, а скорее ступенчатый. Это можно объяснить тем, что при образовании мицелл и последующей солюбилизации в них моле-

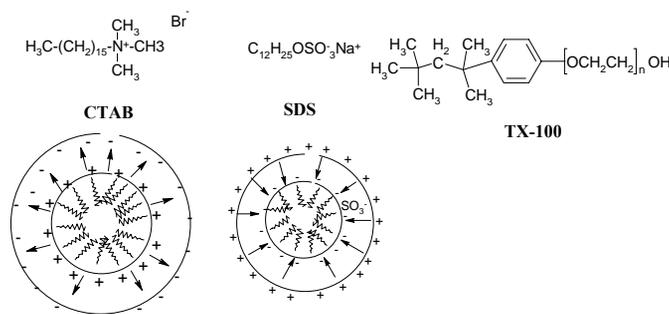


Рис. 8. Схематические структуры мицелл

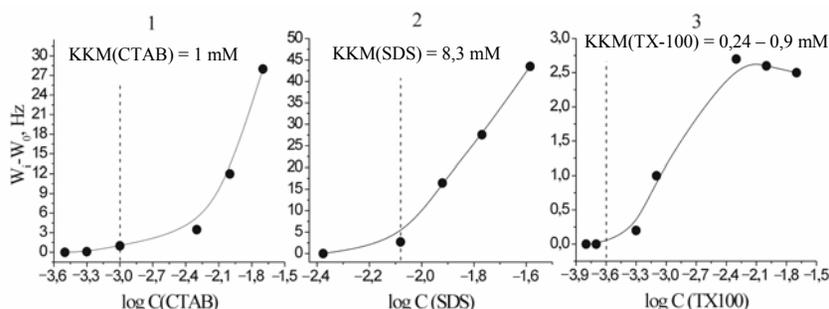


Рис. 9. Экспериментальные зависимости изменения химического сдвига Н(4) ароматических протонов МА3 от логарифмической концентрации мицелл: 1 – СТАВ; 2 – SDS; 3 – TX-100.

Пунктирными линиями обозначены литературные ККМ мицелл в воде

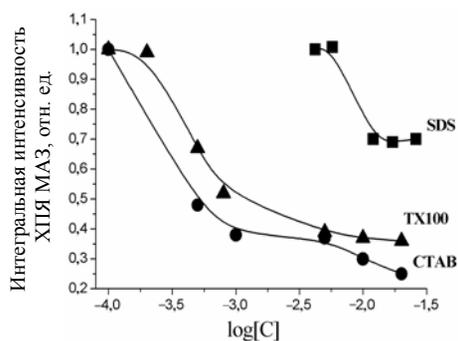


Рис. 10. Изменения интегральной интенсивности ХПЯ ароматических протонов МАЗ в мицеллярных растворах: СТАВ, TX-100, SDS (снизу вверх) как функция логарифмической концентрации данных мицелл

кулы МАЗ происходит восстановление внутримолекулярной водородной связи. Последнее приводит к уменьшению реакционной способности и соответственно спаду поляризации. Разница в поведении МАЗ с различными мицеллами, как мы предполагаем, связана с различным расположением молекулы МАЗ в мицеллах: 1) внутри мицелл, в случае СТАВ и TX-100, что приводит практически к полному вытеснению воды из ближайшего окружения; 2) на их поверхности, как в случае с SDS, что хотя и приводит к сдвигу равновесия в сторону структуры с внутримолекулярной водородной связью, но не полностью вытесняет воду из ближайшего окружения молекулы МАЗ.

### Выводы

Установлено, что эффективность фотораспада МАЗ в растворах существенно зависит от окружения. Данная зависимость связана с изменением характера водородной связи в молекуле МАЗ, внутримолекулярной в апротонных и межмолекулярной в протонных растворителях.

Показано, что влияние организованной среды на эффективность фотораспада МАЗ не ограничивается самим фактом ассоциации МАЗ с ЦД или мицеллами. Также важным фактом является расположение МАЗ в супрамолекулярном ассоциате. В случае нахождения МАЗ в ассоциате, в котором возможно взаимодействие с молекулами протонного растворителя (ЦД, SDS), влияние среды выражено слабее, по сравнению с ассоциатами, в которых растворитель полностью вытесняется из ближайшего окружения МАЗ.

### Список литературы

1. *Lehn. J.-M.* Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. VCH: Weinheim; N. Y., 1995. 271 p.
2. *Kaifer A. E.* Interplay between Molecular Recognition and Redox Chemistry // *Accounts of Chemical Research*. 1999. Vol. 32. P. 62–71.
3. *Porter R. S, Johnson J. F.* Ordered Fluids and Liquid Crystals // *J. of American Chemical Society (Advances in Chemical Series)*. 1967.
4. *Szejtli J.* Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry // *Chemal Reviews*. 1998. Vol. 98 (5). P. 1743–1754.
5. *Nagarajan R., Chaiko M. A., Ruckenstein E.* Locus of solubilization of benzene in surfactant micelles // *J. of Physical Chemistry*. 1984. Vol. 88 (13). P. 2916–2922.
6. *Fendler J. H., Fendler E. J.* Catalysis in Micellar and Macro-molecular Systems. N. Y.: Acad. Press, 1975.
7. *Chakraborty H., Sarkar M.* Optical Spectroscopic and TEM Studies of Catanionic Micelles of CTAB/SDS and Their Interaction with a NSAID // *Langmuir*. 2004. Vol. 20. P. 3551–3558.
8. *Ramamurthy V.* Organic photochemistry in organized media // *Tetrahedron*. 1986. Vol. 42. P. 5753–5839.
9. *Maafi M., Laassis B., Aaron J.-J. et al.* Photochemically induced fluorescence investigation of a  $\beta$ -cyclodextrin: Azure A inclusion complex and determination of analytical parameters // *J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 1995. Vol. 22. P. 235–247.
10. *Yasutaka Kitahama, Hisao Murai.* CIDEP study on the flash photolysis of benzoin included in  $\beta$ -cyclodextrin // *Chemical Physics Letters*. 1996. Vol. 261. P. 160–164.
11. *Petrova S. S., Kruppa A. I., Leshina T. V.* Time-Resolved photo-CIDNP of dibenzyl ketone-beta-cyclodextrin inclusion complex // *Chemal Physics Letters*. 2004. Vol. 385. P. 40–44.
12. *Petrova S. S., Kruppa A. I., Leshina T. V.* Photochemical Intracomplex Reaction between  $\beta$ -Cyclodextrin and Anthraquinone-2,6-disulfonic Acid Disodium Salt in Water Solution // *Chemical Physics Letters*. 2005. Vol. 407. P. 260–265.
13. *Salikhov K. M., Molin Yu. N., Sagdeev R. Z. et al.* Spin Polarization and Magnetic

Effects in Radical Reactions / Ed. by Yu. N. Molin. Budapest: Akademiai Kiado, 1984. P. 419.

14. *Tarasov V. F., Bagryanskaya E. G. et al.* Stimulated nuclear polarization and time resolved electron spin resonance spectra from the photolysis of methyl deoxybenzoin in alkyl sulfate micelles of different sizes // J. of American Chemical Society. 1995. Vol. 117. P. 110–118.

15. *Parnachev A. P., Bagryanskaya E. G. et al.* Investigation of chemical and spin dynamic in micellized radical pairs by time-resolved stimulated nuclear polarization. Theory and experiment. RPs // Chemical Physics Letters. 1995. Vol. 244. P. 245–251.

16. *Goez M.* Photoinduced electron transfer sensitization investigated by chemically induced dynamic nuclear polarization (CIDNP) // Chemical Physics Letters. 1992. Vol. 188. P. 451–456.

17. *Hirofumi Shimada, Akihito Nakamura, Toshitada Yoshihara et al.* Intramolecular and intermolecular hydrogen-bonding effects on photophysical properties of 2-aminoacetophenone and its derivatives in solution // Pho-

tochemistry Photobiology Sciences. 2005. Vol. 4. P. 367–375.

18. *Landolt-Burnstein.* Magnetic Properties of Free Radicals. New series. 1977. Vol. 9 (II). Pt b. P. 318.

19. *Landolt-Burnstein.* Magnetic Properties of Free Radicals. New series. 1979. Vol. 9. Pt. 1. P. 9.

20. *Kaptein R.* Simple Rules for CIDNP // J. of the Chemical Society. Chemical Communication. 1971. P. 732–733.

21. *Neckers D. C., Volman D. H., Günther von Wьnau.* Advances in Photochemistry. John Wiley & Sons. Inc. Canada. 1997. Vol. 23. P. 97–100.

22. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology.* Photo – Fries rearrangement. 1996. Vol. 68. P. 2261.

23. *Demarco P. V., Thakkar A.* Cycloheptamylose inclusion complexes. A proton magnetic resonance study // J. of the Chemical Society. Chemical Communication. 1970. P. 2–4.

24. *Yoder D., Editor C.* Technical Exchange // Newsletter. 1995. Vol. 17.

*Материал поступил в редколлегию 28.11.2006*