

УДК 547.812.5+543.421/.444+543.423.3

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ЦИННАМОИЛПИРОНА В ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ СРЕДАХ

Д.А.Тиханов, Э.В.Санін, И.И.Серикова*, Ф.Г.Яременко*, А.Д.Рошаль

НИИ химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина
61077, г. Харьков, пл. Свободы, 4. E-mail: rochal@univer.kharkov.ua

* Институт проблем эндокринных патологий им. В.Я.Данилевского АМН Украины

Ключевые слова: циннамоилпироны; спектральные свойства; флуорофоры; структурная релаксация; сольватная релаксация; полимерные матрицы

Проведено исследование спектрально-флуоресцентных свойств циннамоилпиронов и их винилогов в органических растворителях и полимерных матрицах. Проанализирована зависимость спектральных свойств циннамоилпиронов от полярности среды, проведена оценка влияния сольватной и структурной релаксации на спектральное поведение исследуемых соединений. Установлено, что структурная и сольватная релаксация оказывают противоположное воздействие на молекулы циннамоилпирона (ЦП). Структурная релаксация приводит к деполаризации молекул и понижению их дипольного момента, в то время как в результате сольватной релаксации происходит дополнительная поляризация и повышение дипольного момента. Данное явление проявляется в том, что при увеличении полярности окружения полосы флуоресценции ЦП претерпевают гипсохромное смещение в полимерных матрицах и батохромно смещаются в жидких средах. Полученные результаты позволяют рекомендовать amino-замещенные циннамоилпироны и их винилоги к использованию в качестве флуоресцентных маркеров и зондов на полярность как в жидких, так и в твердых средах.

SPECTRAL PROPERTIES OF CINNAMOYL PYRONE DERIVATIVES IN LIQUID AND SOLID MEDIA

D.O.Tikhanov, E.V.Sanin, I.I.Serikova, F.G.Yaremenko, O.D.Roshal

The investigation of spectral properties of cinnamoyl pyrones and their vinylogs in organic solvents and polymer matrices have been carried out. The dependence of cinnamoyl pyrone spectral characteristics on the medium polarity has been analyzed, the estimation of the influence of solvate and structural relaxation processes on spectral behaviour of the compounds studied has been performed. It was found that the structural and solvate relaxations influence on CP molecules by opposite ways. The structural and solvate relaxations influence on CP molecules by opposite ways have been found. The structural relaxation results in the depolarization of molecules and in decrease of their dipole moment, while the solvate relaxation leads to additional polarization and increase of the dipole moment. This phenomenon become apparent when increase of the medium polarity leads to hypsochrome shift of emission bands in polymer matrices and bathochrome shift in liquid solvents. The results obtained allow to use amino derivatives of cinnamoyl pyrones and their vinylogs as fluorescent markers and probes to examine the polarity of liquid and solid media.

СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ ЦИНАМОЇЛПІРОНУ В РІДКИХ ТА ТВЕРДИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Д.О.Тиханов, Е.В.Санін, І.І.Серикова, Ф.Г.Яременко, О.Д.Рошаль

Досліджено спектрально-флуоресцентні властивості цинамоїлпіронів та їх вінілогів в органічних розчинниках та полімерних матрицях. Проаналізовано залежність спектральних характеристик цинамоїлпіронів від полярності середовища, проведено оцінку впливу сольватної та структурної релаксацій на спектральну поведінку досліджуваних сполук. Встановлено, що структурна та сольватна релаксації демонструють протилежний вплив на молекули цинамоїлпіронів (ЦП). Структурна релаксація призводить до деполаризації молекул і зниження їх дипольного моменту, в той час як в результаті сольватної релаксації відбувається додаткова поляризація і зростання дипольного моменту. Це явище проявляється в тому, що при підвищенні полярності оточення смуги флуоресценції ЦП зазнають гіпсохромного зсуву у полімерних матрицях і батохромно зсуваються у рідких середовищах. Отримані результати дозволяють рекомендувати аміно-заміщені цинамоїлпірони та їх вінілоги для використання в якості флуоресцентних маркерів та зондів на полярність як рідких, так і твердих середовищ.

Таблица 1

Спектральные характеристики ЦП в органических растворителях*

ЦП →	Растворители			I			II			III			IV			V			VI		
	e	ϵ_T^{20}	L	λ_{abs} , nm	λ_{fl} , nm	$\Delta\nu_{St}$, cm^{-1}	λ_{abs} , nm	λ_{fl} , nm	$\Delta\nu_{St}$, cm^{-1}	λ_{abs} , nm	λ_{fl} , nm	$\Delta\nu_{St}$, cm^{-1}	λ_{abs} , nm	λ_{fl} , nm	$\Delta\nu_{St}$, cm^{-1}	λ_{abs} , nm	λ_{fl} , nm	$\Delta\nu_{St}$, cm^{-1}	λ_{abs} , nm	λ_{fl} , nm	$\Delta\nu_{St}$, cm^{-1}
Толуол	2.38	33.8	0.014	358	-	-	388	500	5770	407	524	5490	470	548	3020	482	612	4410	432	556	4900
Бутилацетат	4.87	38.5	0.167	358	-	-	384	496	5880	406	535	5940	471	560	3370	478	645	5400	432	570	5980
Дихлорометан	9.08	40.7	0.219	358	-	-	385	498	5880	413	540	5695	482	580	3510	488	664	5400	438	576	5480
Метилэтилкетон	18.8	41.3	0.274	358	-	-	383	497	5990	410	558	6470	478	586	3880	485	675	5820	440	587	5750
Ацетон	20.7	42.2	0.284	359	-	-	383	498	6030	410	560	6530	477	588	3980	483	679	6340	436	588	5920
Бензонитрил	25.2	41.5	0.235	359	-	-	382	494	5940	408	542	6060	488	593	3640	500	688	5460	446	591	5480
Метанол	32.6		0.309	349	-	-	363	-	-	379	-	-	466	586	4390	480	682	6170	437	591	5960
Ацетонитрил	37.4	45.6	0.306	358	-	-	384	501	6080	413	564	6440	477	591	4040	482	690	6250	433	584	5970

* λ_{abs} - максимум длинноволновой полосы поглощения, полученный путем деконволюции спектр ов соответствующих ЦП; λ_{fl} - максимум полосы испускания; $\Delta\nu_{St}$ - Стоксов сдвиг флуоресценции.

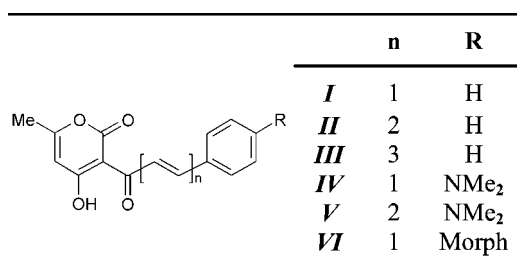


Схема. Структуры исследуемых соединений.

Дегидрацетовая кислота (ДАК), её соли, эфиры и многие другие производные проявляют высокую биологическую активность [1]. Одними из наиболее интересных и перспективных производных ДАК являются циннамоилпироны (ЦП) — производные, имеющие 3-циннамоильный заместитель. Некоторые ЦП применяются как медикаменты, задерживающие свёртывание крови [2]. Кроме того, такие ЦП как 5-кродонил-4-метокси-6-метил-2Н-пиран-2-он (цитреопирон) [3] и 3-(β-гидроксициннамоил)-4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-он (погопирон А) [4] являются широко распространенными биологически активными природными соединениями. ЦП могут быть также использованы в качестве полупродукта при синтезе многих гетероциклических соединений, представляющих интерес для медицины [5]. Так, например, ЦП применяют для производства тиазепинов — индукторов апоптоза [6].

Проведенные нами ранее исследования [7] показали, что ЦП обладают интересными спектральными свойствами, которые позволяют использовать данный класс соединений для создания биологических флуоресцентных меток и красителей для микроскопии, а также маркеров для конденсированных сред.

Данная работа посвящена исследованию спектрально-флуоресцентных свойств интенсивно люминесцирующих ЦП, анализу изменения электронного строения молекул при поглощении и испускании света, а также оценке влияния среды на спектральное поведение исследуемых соединений.

Структура циннамоилпиронов, исследованных в данной работе, приведена на схеме.

Измерения спектров поглощения и испускания ЦП проводили в восьми растворителях, охватывающих широкий интервал полярностей: толуол, бутилацетат, дихлорметан, бензонитрил, метилэтилкетон, ацетон, метанол, ацетонитрил. Спектральные характеристики ЦП, полученные в органических растворителях, приведены в табл. 1.

Анализ спектров поглощения ЦП показал, что изменение полярности среды практически не сказывается на положении полос поглощения. Слабая тенденция к отрицательной сольватохромии наблюдается у II и, наоборот, к положительной у III. Также следует отметить, что в протонодонорных растворителях, в данном случае в метаноле, большинство исследуемых соединений поглощает в более коротковолновой области. Данный спектральный эффект типичен для молекул, образующих прочные межмолекулярные водородные связи с растворителем [8].

Удлинение полиметиновой цепи в ряду ЦП сдвигает полосы поглощения в длинноволновую область, причем смещение положения последней при добавлении двойной связи находится в пределах 15-30 нм (1600-2200 cm^{-1} — для n = 2 и 1200-1800 cm^{-1} — для n = 3).

Введение электронодонорных азотсодержащих заместителей приводит к очень значительному батохромному сдвигу полосы поглощения. При введении частично сопряженного (в силу стерических причин) морфолинового фрагмента (VI) этот сдвиг составляет 75-90 нм (4790-5770 cm^{-1}), а в случае диметиламиногруппы (IV) он достигает 110-130 нм (6650-7190 cm^{-1}). Удлинение полиметиновой цепи в присутствии электронодонорного заместителя (V) приводит к меньшему спектральному эффекту, чем в случае незамещенных соединений I-III — батохромный сдвиг длинноволновой полосы при этом составляет 5-15 нм (210-630 cm^{-1}).

Резкое отличие спектральных свойств аминокислот и морфолинопроизводных ЦП, по нашему мне-

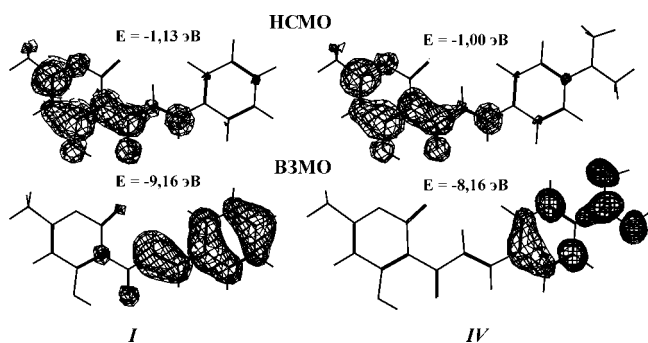


Рис. 1. Локализация высших заполненных и низших вакантных молекулярных орбиталей ЦП I и IV.

нию, вызвано тем, что при введении соответствующих заместителей в систему молекулярных орбиталей ЦП включаются новые высокоэнергетичные орбитали, локализованные на атоме азота аминогруппы (рис. 1). Одна из таких орбиталей является высшей заполненной и принимает участие в формировании нового длинноволнового электронного перехода, сопровождающегося значительным переносом электронной плотности вдоль циннамоильного фрагмента. Таким образом, длинноволновая полоса поглощения у соединений IV-VI имеет природу, отличную от таковой у I-III.

Флуоресцентные свойства ЦП также существенно различаются. Соединение I, являющееся родоначальником ряда циннамоилпиранов, не флуоресцирует. Также флуоресценции не имеют ЦП с электронно-акцепторными или индифферентными заместителями в бензольном кольце циннамоильного фрагмента [7]. Удлинение полиметиновой цепи приводит к появлению флуоресценции с квантовым выходом 4-7%, причем с ростом полярности среды последний существенно снижается, а в метаноле свечение вообще не регистрируется. Смещение полосы испускания ($\Delta\lambda_{\text{fl}}$) при удлинении полиметиновой цепи происходит симбатно смещению полосы поглощения: bathochromic сдвиг при этом составляет 25-65 нм (900-2200 cm^{-1}). Высокие значения Стоксовых сдвигов флуоресценции ($\Delta\nu_{\text{st}}$) у II и III говорят о значительных изменениях структуры полиметиновых цепей в процессе релаксации молекул в возбужденном состоянии.

У ЦП, имеющих длинноволновый переход с переносом заряда, наблюдается интенсивная флуоресценция в неполярных средах (квантовый выход 40-90%), резко снижающаяся при увеличении полярности растворителя (квантовый выход — 5-7%). Удлинение полиметиновой цепи приводит к bathochromic сдвигу, большему, чем в случае полос поглощения: $\Delta\lambda_{\text{fl}}$ — 60-100 нм (1910-2430 cm^{-1}); влияние электронодонорного заместителя на положения полос поглощения и испускания примерно одинаковое — $\Delta\lambda_{\text{fl}}$ составляет 110-195 нм (3660-5700 cm^{-1}).

Из табл. 1 следует, что полосы испускания диметиламино- и морфолинилпроизводных (IV и

VI) имеют одинаковые спектральные параметры, при этом Стоксов сдвиг флуоресценции VI почти в два раза больше. Причиной этого может быть поворот морфолинового цикла относительно плоскости молекулы ЦП в возбужденном состоянии и увеличение в связи с этим сопряжения между атомом азота и циннамоильным фрагментом.

Известно, что такие спектральные параметры как положение полос испускания и значения Стоксовых сдвигов флуоресценции определяются двумя группами процессов в возбужденном состоянии — изменением геометрии молекулы-флуорофора (структурная релаксация) и переориентацией окружающих молекул растворителя вокруг молекулы-флуорофора (сольватная релаксация) [9]. Последний фактор определяет влияние свойств окружения на спектральные свойства молекул.

Для того чтобы отдельно оценить влияние релаксационных процессов на спектральные свойства ЦП, мы исследовали поведение последних в полимерных матрицах. Размеры межмолекулярных полостей в полимерах достаточно велики и не затрудняют изменение молекулярной структуры флуорофора, поэтому в полимерных средах не создается препятствий для структурной релаксации. При этом время перегруппировки молекул полимера вокруг флуорофора значительно меньше времени жизни последнего в возбужденном состоянии, что делает сольватную релаксацию маловероятной.

Для количественной оценки изменения электронного строения исследуемых соединений в различных средах мы рассчитывали изменение дипольных моментов ЦП при возбуждении. Для этого нами была использована зависимость Стоксова сдвига флуоресценции молекул от значений константы Липперта (L), представляющей собой разность величин полярности и поляризуемости окружения [9].

В отличие от жидких растворителей прямая оценка полярности и поляризуемости среды в полимерах не представляется возможной. Поэтому мы проводили косвенную оценку, используя в качестве стандарта бетаин Райхарта [10]. Бетаин вводили в полимерные матрицы и по положению его полос поглощения определяли показатели E_{T}^{30} для каждого полимера. Известно, что величины E_{T}^{30} линейно коррелируют с L в средах с низкой электрофильностью. Для использованных в этой работе растворителей была получена зависимость $E_{\text{T}}^{30} = 34,728 L + 33,127$ ($R^2 = 0.959$), которую в дальнейшем применили для определения констант Липперта полимеров.

Рассчитанные величины показателей E_{T}^{30} и L для полимеров приведены в табл. 2.

Изучение спектральных свойств ЦП в полимерах было проведено для наиболее интенсивно флуоресцирующих соединений IV, V и VI. Сравнение спектральных характеристик ЦП в жидких и полимерных средах с близкими величинами L

Таблица 2

Спектральные характеристики ЦП в полимерных матрицах*

ЦП →			IV			V			VI		
Полимеры	E_T^{30}	L	λ_{abs}, nm	λ_{fl}, nm	$\Delta\nu_{St}, cm^{-1}$	λ_{abs}, nm	λ_{fl}, nm	$\Delta\nu_{St}, cm^{-1}$	λ_{abs}, nm	λ_{fl}, nm	$\Delta\nu_{St}, cm^{-1}$
Полиэтиленвинилацетат	33.8	0.019	469	610	4930	490	615	3940	434	550	4860
Полистирол	34.0	0.025	469	610	4930	490	600	3740	437	540	4360
Полиметилметакрилат	43.7	0.304	469	579	4050	490	620	4280	451	545	3820
Сополимер винилхлорида с винилиден хлоридом	39.3	0.176	457	566	4210	510	643	4060	461	564	3960
Перхлорвиниловая смола	44.8	0.337	465	560	3650	503	647	4420	468	556	3380
Полибутилметакрилат	46.7	0.391	457	548	3630	453	575	4680	460	543	3320
Поливинилиденфторид	46.9	0.397	476	564	3280	490	636	4680	461	548	3440
Поливинилбутираль	47.5	0.415	467	557	3460	488	626	4520	466	554	3410

* обозначения расшифрованы в таблице 1

показало, что в малополярных полимерных матрицах (полиэтиленвинилацетате и полистироле) положения полос поглощения и испускания примерно такие же, как и в малополярном толуоле. В полимерах высокой полярности (поливинилового смоле и полибутилметакрилате) положения полос поглощения ЦП соответствуют таковым в жидких растворителях, однако параметры полос флуоресценции существенно различаются.

Зависимость Стоксовых сдвигов флуоресценции от величин констант Липперта в жидких и полимерных средах приведены на рис. 2а-в, соответственно. Как видно из рисунков, в жидких растворах с ростом полярности растворителя наблюдается увеличение Стоксова сдвига флуоресценции. Таким образом, в более полярных средах эффект стабилизации молекул ЦП в возбужденном состоянии (обусловленный как структурной, так и сольватной релаксациями) увеличивается.

Тангенс угла наклона прямой ($d\nu_{St}/dL$) в уравнении $\Delta\nu_{St} = f(L)$ для соединений IV и VI находится в пределах 3400–3500 cm^{-1} (табл. 3). Для V эта величина почти в 2 раза больше — 6180 cm^{-1} , следовательно данное соединение проявляет наибольшую чувствительность к полярности среды.

Противоположная тенденция наблюдается при увеличении полярности полимерных сред — в случае IV и VI рост полярности приводит к уменьшению Стоксовых сдвигов флуоресценции ЦП. Расчитанные из $d\nu_{St}/dL$ величины изменений дипольных моментов при переходе в возбужденное состояние ($\Delta\mu$) для IV и VI в полимерах имеют отрицательные значения (табл. 3). Таким образом, структурная релаксация, в отличие от сольватной, способствует деполаризации молекул в возбужденном состоянии. В этом случае рост полярности среды способствует увеличению энергии молекул в S_1 -состоянии, что и объясняет гипсохромные сдвиги полос в спектрах флуоресценции ЦП.

Соединение V в полимерах имеет положительное значение $d\nu_{St}/dL$, но его величина почти в 3 раза ниже, чем в жидких средах. Следовательно, у винилогов ЦП структурная релаксация в возбужденном состоянии всё же приводит к небольшому увеличению дипольного момента, что, очевидно, связано с перестройкой в полиметиновой цепи.

В любом случае сравнение спектральных характеристик ЦП в растворителях и полимерных матрицах позволяет сделать вывод, что основным фактором, обуславливающим спектральное поведение ЦП в растворах, является сольватная релаксация. Этот процесс приводит к дополнительной поляризации молекул ЦП, значительно увели-

Таблица 3

Зависимость Стоксовых сдвигов флуоресценции ЦП от полярности растворителя и полимерной матрицы, изменение дипольного момента молекул ЦП при возбуждении*

		$d\nu_{St}/dL$	R	a	$\Delta\mu$
I	растворитель	-	-	2.08	-
II	растворитель	984.3	0.872	3.97	2.47
III	растворитель	3584.4	0.926	3.46	3.84
IV	растворитель	4587.6	0.903	3.52	4.46
	полимер	-3803.3	0.957		-4.06
V	растворитель	5834.1	0.948	3.69	5.40
	полимер	2033.8	0.913		3.19
VI	растворитель	5817.5	0.991	3.61	5.21
	полимер	-3211.9	0.903		-3.87

* $d\nu_{St}/dL$ - тангенс угла наклона зависимости Стоксовых сдвигов флуоресценции от величин констант Липперта, cm^{-1} ; R - коэффициент корреляции зависимости $\Delta\nu_{St} = f(L)$, a - радиусы Онзагера молекул, вычисленные методом RM1, °А; $\Delta\mu$ - изменение дипольного момента молекул при возбуждении, Дб.

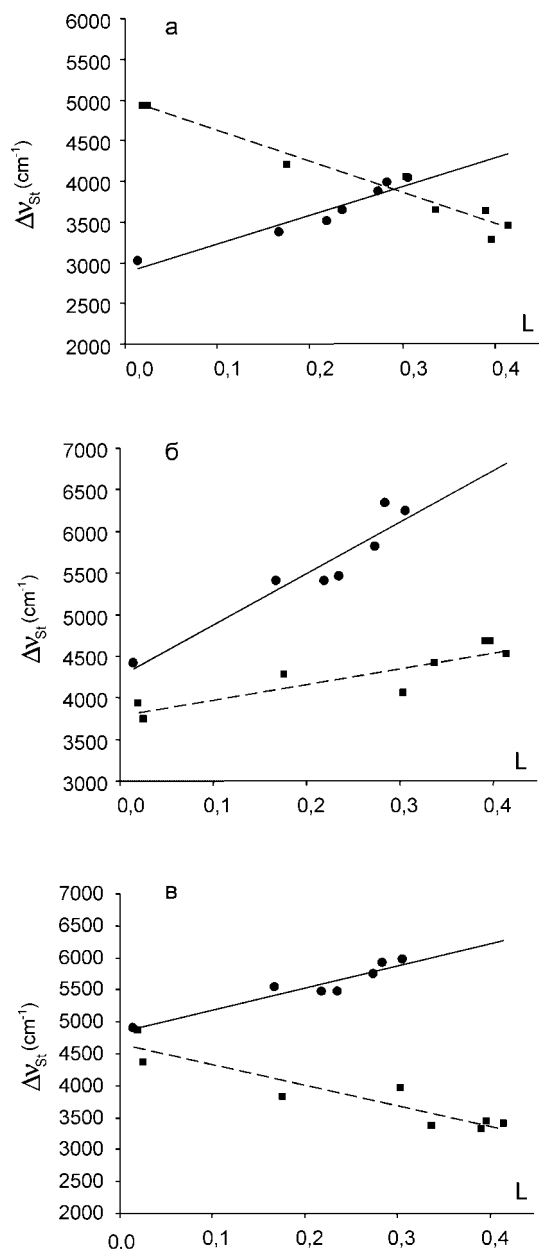


Рис. 2. Зависимость Стоксовых сдвигов флуоресценции ЦП IV (а), V (б) и VI (в) от полярности среды в жидких растворителях (—) и полимерных матрицах (---).

чению их дипольного момента и является ответственным за высокую чувствительность ЦП к параметрам окружения.

Экспериментальная часть

Циннамоилпироны были синтезированы по схеме, описанной в [7, 11]. Структуру соединений подтверждали с использованием ¹H ЯМР спектроскопии (Varian-500 в DMSO-d₆) и элементного анализа (Element Analyzer EA-3000).

Растворители для спектральных исследований — толуол, *n*-бутилацетат, дихлорметан, метилэтилкетон, ацетон, бензонитрил, метанол и ацетонитрил — дополнительно очищали от люминесцирующих примесей и воды по методикам, приведенным в [12-14]. Контроль на присутствие спек-

трально активных примесей в процессе очистки и дистилляции растворителей проводили спектрофотометрическими и спектрофлуориметрическими методами. Концентрации растворов ЦП, использованных для измерений, находились в пределах 1,0-5,0×10⁻⁵ М.

Для изготовления полимерных матриц использовали следующие полимеры — полистирол, полиметилметакрилат, полибутилметакрилат, поливинилиденфторид, поливинилбутираль, полиэтиленвинилацетат (сополимер, содержащий 10,0% поливинилацетата), а также два сополимера винилхлорида и винилиденхлорида, содержащие соответственно 19,5% и 63,5% винилхлорида (второй из сополимеров называется перхлорвиниловой смолой). Матрицы изготавливали путем полного растворения полимеров (~ 2 г) в минимальном количестве дихлорметана, затем к полученным растворам добавляли 1 мл дихлорметанового раствора ЦП. Концентрацию раствора ЦП рассчитывали так, чтобы в конечной смеси содержание исследуемого вещества было в интервале 5,0-8,0×10⁻⁴ М. Далее раствор выливали на чашку Петри и сушили в темном месте на протяжении 3-х суток до полного удаления растворителя и стабилизации полимерной пленки.

Измерения спектров поглощения растворов и пленок ЦП проводили на спектрофотометре Hitachi U3210, спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Hitachi F4010. Обработку спектральных кривых и расчет спектральных параметров проводили при помощи пакета SpectraDataLab [15].

Изменение дипольных моментов молекулы при возбуждении рассчитывали по уравнению Липперта [9, 16]:

$$\Delta\nu_{St} = \nu_{fl} - \nu_{abs} = \frac{2 \cdot L \cdot |\Delta\mu|^2}{h \cdot c \cdot a^3},$$

где: *h* — постоянная Планка; *c* — скорость света. Остальные обозначения расшифрованы в табл. 1-3. Радиусы Онзагера рассчитывали полуэмпирическим квантово-химическим методом RM1 [17], встроенным в пакет МОРАС 2003 [18] по формуле:

$$a = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\alpha \cdot \beta \cdot \gamma},$$

где α , β и γ — рассчитанные “размеры” молекул ЦП.

Выводы

Исследование спектрально-флуоресцентных свойств циннамоилпиронов в жидких и твердых средах показывает, что структурная и сольватная релаксация молекул ЦП в возбужденном состоянии оказывают противоположное воздействие на электронное строение молекул. Структурная релаксация приводит к деполаризации молекул ЦП и понижению их дипольного момента, в то время как в результате сольватной релаксации происхо-

дит дополнительная поляризация и повышение дипольного момента ЦП. Данное явление проявляется в том, что при увеличении полярности окружения полосы флуоресценции ЦП претерпевают гипсохромное смещение в полимерных матрицах и батохромно смещаются в жидких средах.

Изученные спектральные эффекты ЦП позволяют применять их для детекции полярности. Соединения *IV* и *V* могут быть использованы в

качестве индикаторов полярности как полимеров, так и жидких сред. Соединение *IV* особо чувствительно к изменению полярности жидких растворов и может быть использовано для определения полярности биологических объектов, например, клеточных мембран. Принимая во внимание высокие квантовые выходы флуоресценции *IV-IV* в неполярных средах, возможно их применение в качестве маркеров в флуоресцентной микроскопии.

Литература

1. Moreno-Manas M., Pleixats R. // *Advances in Heterocyclic Chem.* — 1992. — Vol. 53. — P. 1-84.
2. Sakaguchi Y., Suga S., Oshida K. et al. // *Appl. Toxicol.* — 2008. — Vol. 28. — P. 524-529.
3. Ichihara A., Murakami K., Sakamura S. // *Tetrahedron.* — 1987. — Vol. 43. — P. 5245-5250.
4. Thailambal V.G., Pattabhi V., Gabe E.J. // *Acta Crystallogr. C.* — 1986. — Vol. 42. — P. 1017-1019.
5. Prakash O., Kumar A., Singh S.P. // *Heterocycles.* — 2004. — Vol. 63. — P. 1193-1220.
6. Drewe J., Kasibhatla S., Tseng B. et al. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* — 2007. — Vol. 17. — P. 4987-4990.
7. Tykhanov D.A., Serikova I.I., Yaremenko F.G., Roshal A.D. // *Cent. Eur. J. Chem.* — 2010. — Vol. 8, №2. — P. 347-355.
8. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. — М.: Мир, 1964. — С. 138-145.
9. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. — М.: Мир, 1986. — 496 с.
10. Reichardt C. // *Chem. Rev.* — 1994. — Vol. 94. — P. 2319-2358.
11. Wiley R.H., Jarboe C.H., Ellert H.G. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1955. — Vol. 77. — P. 5102-5105.
12. Вайсбергер А., Проскауэр Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. — М.: Ин. лит., 1958. — 519 с.
13. Егоренко Н.И., Самсонова С.С., Иевлева А.К. и др. Методы очистки растворителей. — М.: НИИТЭХИМ, 1986. — 64 с.
14. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. — М.: Химия, 1974. — 408 с.
15. Дорошенко А.О. Пакет программ SpectraDataLab 3.1. — Х.: НИИ химии при ХНУ им. Каразина, 2001.
16. Von Lippert E. // *Z. Electrochem.* — 1975. — Vol. 61. — P. 962-975.
17. Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart J.J.P. // *J. Comp. Chem.* — 2006. — Vol. 27. — P. 1101-1111.
18. Stewart J.P.P. MOPAC 2002. — Tokyo: Fujitsu, 2002.

Надійшла до редакції 16.09.2010 р.