

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 576.5

МОДЕЛЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ГОМОХИРАЛЬНОЙ СТРУНЫ

© 2014 г. Д. В. Зленко^{1*}, С. В. Стовбун²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

*E-mail: dvzlenko@gmail.com

Поступила в редакцию 29.05.2013

В основу модели гомохиральной струны (из N-трифторацетил-2-амино-3-метилпентанола-1) были положены данные экспериментальных исследований и принципы молекулярной механики. Полученная модельная струна представляет собой полую спираль, устойчива и обладает параметрами, хорошо согласующимися с экспериментом. Показано, что основной вклад в образование струны вносит дисперсионное взаимодействие (~0.5 эВ) гомохиральных молекул в комплементарных стопках. При этом соседние молекулярные диполи антиколлинеарны и струна антисегнетоэлектрична.

Ключевые слова: гелеобразование, элементарная струна, молекулярная модель, перколяционный порог.

DOI: 10.7868/S0207401X14090118

ВВЕДЕНИЕ

Анизометрические хиральные низкоконцентрированные гели (10^{-2} М и меньше), химическое разнообразие гелаторов и их морфология (в том числе тканеподобные структуры, струны и соединительные зоны) описаны в литературе начиная с 90-х годов [1–20]. Однако феномен упругой уединенной супрамолекулярной струны экспериментально впервые был установлен в низкоконцентрированных гомохиральных растворах N-трифторацетилированных α -аминоспиртов (ТФААС) лишь недавно [21]. В свою очередь, это позволило разработать континуальную макрокинетическую модель струны в растворе, оценить диапазон скоростей их роста и особенности структурной макрокинетики их формирования [22].

Также ранее в ряде работ предпринимались попытки создания супрамолекулярных моделей струн в вакууме путем частичной параметризации структуры струны данными эксперимента [17, 18]. Однако такой подход не представляется оправданным во всех случаях, так как структура анизометричных элементов геля существенно зависит от растворителя [23]. Напротив, в случае гомохиральных растворов ТФААС было установлено, что вид рентгеновских дифрактограмм их ксерогелей идентичен в растворителях, существенно различающихся полярностью и способностью к образованию водородных связей (циклогексан, гептан и вода) [24]. Очевидно, что инвариантная часть микроскопической струны с кристаллическим порядком в ксерогеле (элементарная струна) и определяет экспериментально установлен-

ную идентичность дифрактограмм. При этом компактная элементарная струна не должна содержать растворитель и, следовательно, иметь общий структурный супрамолекулярный мотив во всех растворителях. Это явно свидетельствует об инертности боковой поверхности компактной элементарной струны и делает процедуру построения параметризованной супрамолекулярной модели струны в вакууме обоснованной. Отметим, что инертность боковой поверхности микроскопической струны, состоящей из множества элементарных струн, в континуальной модели следует из физико-геометрических представлений об инвариантности ее диаметра [22].

Перечислим основные микроскопические экспериментальные характеристики элементарной струны [21–27], которые будут использованы для параметризации молекулярно-механической модели: 1) осевая и трансляционная симметрия, выражающаяся в постоянстве диаметра, составляющего ~2 нм; 2) спиральный мотив, характеризующийся шагом спирали в 2–5 нм и более (вплоть до макроскопического); 3) с винтовой симметрией упаковки молекул связано обязательное наличие осевой полости молекулярного масштаба; 4) многоцентровое взаимодействие между молекулами ТФААС с энергией ~7–11 ккал/моль и образование водородной связи, объясняющее возмущение ИК-спектров в полосе, соответствующей колебаниям СО-связи.

В настоящей работе сделана попытка методом молекулярной механики построить супрамолекулярную модель струны ТФААС в вакууме. Отсут-

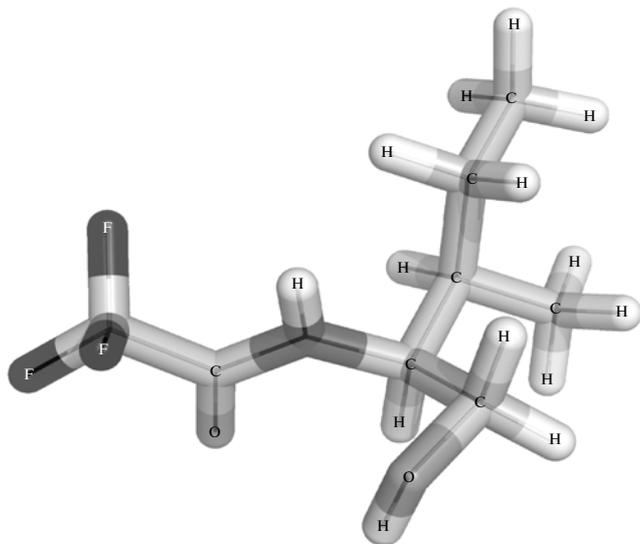


Рис. 1. Молекулярная модель молекулы ТФААС, использованная при построении модели струны. Ковалентные связи показаны цилиндрами, атомы отмечены соответствующими символами.

ствие в модели растворителя может показаться слишком сильным упрощением реальной картины. Тем не менее такое допущение вполне справедливо, так как рентгенограммы ксерогелей струн вполне упорядочены и воспроизводимы. Это свидетельствует об устойчивости структуры струн в воздушной среде, которая по совокупности молекулярных свойств мало отличается от вакуума, по сравнению с жидкостью. Для выбора конечного числа вариантов взаимного расположения и конформаций молекул ТФААС, уравновешиваемых при расчетах, модель была параметризована экспериментальными данными о микроскопической структуре струны [21–28].

ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Для построения модели струны была сконструирована модель молекулы ТФААС (рис. 1), состоящая из стандартных для силового поля OPLSAA [29] типов атомов. Каждый тип отвечает определенной массе атома, его ван-дер-ваальсовому радиусу и электрическому заряду. Кроме того, для каждого типа атома определены параметры валентных взаимодействий с атомами других типов. Для фторметильной группы использовались типы атомов, параметры которых рассчитаны для трифторэтанола (opls_161, 164); для амидной группировки был использован стандартный амидный набор (opls_235, 236, 238 и 241). Гидрофобная часть молекулы конструировалась из набора чисто углеводородных атомов (opls_135, 136, 137 и 140), а также из набора типов атомов, описывающих различные спирты (opls_154, 155, 156

и 173). Парциальные заряды атомов постоянной части молекулы были скорректированы согласно процедуре подгонки RESP [30] на основании квантовохимических расчетов, проведенных при помощи пакета FireFly [31] в базе 6311 методом DFT (B3LYP5). Для расчетов молекулярной динамики был использован пакет программ GROMACS 4.5.3 [32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для параметризации конструируемых моделей элементарной струны были использованы следующие экспериментальные факты. На изображениях, полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), отдельных струн отчетливо видна их спиральная структура [25]. О спиральной структуре струн свидетельствуют также ряд хироптических эффектов, отклонение от закона Био и инверсия спектров кругового дихроизма в области 235 нм при увеличении концентрации ТФААС [27]. Анализ АСМ-изображений элементарных струн позволил установить, что минимально допустимая толщина элементарной струны имеет величину не менее 1.5–2.0 нм [26].

Спектроскопическое исследование растворов ТФААС позволило установить, что, параллельно с процессом образования струн, в ИК-спектре поглощения образца появляется пик в области низкочастотных колебаний при 1700 см^{-1} , соответствующий колебаниям С=О-группы, возмущенным образованием водородной связи. Однако уширение пика отсутствует, что может свидетельствовать либо о наличии сравнительно слабой водородной связи, либо о существовании популяции молекул ТФААС, С=О-группа которых вовсе не участвует в образовании водородной связи. Таким образом, в структуре элементарной струны имеется, по крайней мере, слабая водородная связь, акцептором протона в которой является амидная С=О-группа. Донором протона, соответственно, может быть как атом азота из амидной группы, так и атом кислорода молекулы спирта.

Дифрактограммы ксерогелей ТФААС не зависят от растворителя и концентрации ТФААС. Это свидетельствует об идентичности молекулярной структуры элементарных струн, характерных для данного ТФААС [24]. Поскольку рентгенограмма неупорядоченного образца связана фурье-преобразованием с атомной радиальной функцией распределения того же образца, то, имея координаты атомов модели струны, можно рассчитать положение и интенсивность пиков рентгенограммы, характерных для этой модели. Это было проделано для всех моделей струн. Для оценки качества соответствия экспериментальных и теоретически рассчитанных рентгенограмм мы рассчитывали

среднеквадратическое отклонение (RMSD) этих кривых.

Первым этапом на пути собственно построения модели струны является идентификация конформации молекулы ТФААС. В рассматриваемой молекуле существует четыре двугранных угла, поворот вокруг которых приводит к конформационным перестройкам. Так, например, поворот вокруг угла FCCN (рис. 1) не приведет к изменению геометрии молекулы. Такой поворот приведет лишь к тому, что три идентичных атома фтора поменяются местами. В то же время поворот вокруг двугранного угла CNCC между атомом азота и атомом углерода углеводородной части молекулы приведет к перемещению в пространстве объемных метокси- и изобутильной группировок (рис. 1), т.е. приведет к конформационному изменению. Учитывая, что каждый из двугранных углов имеет три устойчивых состояния, получаем 81 возможную конформацию. Поскольку экспериментально не удалось определить, как именно повернуты молекулярные группы друг относительно друга, необходимо перебрать все конформации.

Следующий этап построения модели — это определение характера упаковки молекул в струне. Небольшая ее толщина (~2 нм) позволяет предположить, что молекулы ТФААС уложены в один слой относительно оси спирали. Каждая молекула ТФААС имеет характерный размер 0.4–0.7 нм, что теоретически позволяет уложить в пределах рассматриваемого диаметра три–четыре молекулы, но с учетом осевой полости или исключенного объема в центре спирали такие структуры получаются слишком крупными (более 3 нм). Соответственно, такие конструкции не рассматривались. В модель было введено предположение о симметричности расположения молекул, что с необходимостью следует из высокой упорядоченности полученных дифрактограмм. Также мы предположили, что в структуре струны все молекулы находятся в одинаковых конформациях, что связано с очевидными физико-геометрическими представлениями о комплементарности. Исходным экспериментальным соображением при этом является прямолинейность струн на масштабе ~100 мкм, что указывает на многоцентровой характер взаимодействия молекул в струне и их комплементарную укладку. Действительно, даже в случае ковалентных, но одноцентровых взаимодействий сегмент Куна для жесткоцепочечных полимеров не превышает величину ~50 нм.

На ориентацию молекул относительно нормали к поверхности предполагаемой спирали прямо указывает отсутствие у струн дипольного момента (антисегнетоэлектричность) [33]. Поскольку дипольный момент отдельной молекулы ТФААС определяется в основном дипольными моментами CF₃- и OH-групп, то в соответствии с геомет-

рией молекулы молекулярный дипольный момент оказывается направленным от углеводородной части молекулы к трифторметильной группе. Следовательно, для того чтобы дипольные моменты отдельных молекул ТФААС взаимно компенсировались, молекулы должны быть ориентированы дипольной осью перпендикулярно поверхности струны. В противном случае струна как целое имела бы заметный дипольный момент, чего не наблюдается в эксперименте [33].

Отметим, что на ориентацию молекул ТФААС также указывает характер радиального роста микроскопических струн. В эксперименте струны толщиной в несколько микрон формируются за счет объединения дискретного количества элементарных струн в толстый пучок (рис. 2). Причем элементарные струны могут как слипаться вместе, так и расходиться, т.е. сохраняют свою индивидуальность. Это означает, что в элементарной струне молекулы ТФААС не могут быть уложены симметрично относительно образующей спирали, так как в этом случае можно ожидать слияния элементарных струн, чего не наблюдается. Таким образом, молекулы ТФААС в структуре струны должны быть ориентированы вектором, связывающим химически различные части, т.е. длинной осью молекулы, перпендикулярно поверхности спирали. Отметим, что такой характер упаковки молекул, когда их дипольные моменты перпендикулярны поверхности спирали, согласуется с озвученными ранее представлениями о постоянстве диаметра струны и инертности ее боковой поверхности, прямо следующими из эксперимента.

Несмотря на приведенные выше соображения, для общности анализа были рассмотрены также модели, в которых молекулы ТФААС были ориентированы дипольной осью молекулы параллельно поверхности спирали. Как показал численный эксперимент, такие спирали оказываются очень рыхлыми, с большими пустотами в центре. Более того, в процессе оптимизации геометрии эти структуры сильно деформируются и теряют симметрию, что указывает на их неустойчивость. Таким образом, в дальнейшем наше внимание будет сосредоточено на рассмотрении свойств спиралей, составленных из молекул ТФААС, ориентированных атомами фтора внутрь или наружу.

Для формирования спирали была написана программа, которая могла варьировать и последовательно перебирать перечисленные ниже параметры.

1. Конформацию молекулы, исходя из приведенных выше соображений (всего 81 вариант).

2. Глобальную симметрию спирали. Были рассмотрены 4–8-членные спирали, что было продиктовано толщиной получаемых структур и шириной центральной полости.

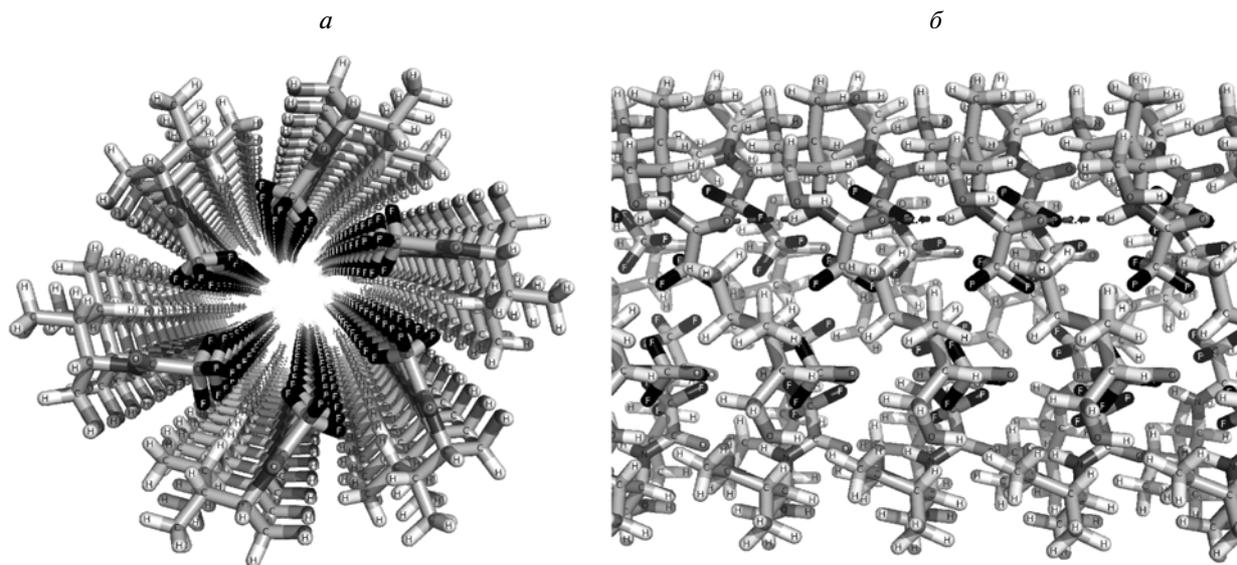


Рис. 2. Молекулярная модель элементарной струны: *a* – вид с торца, хорошо видны атомы фтора, показанные черным цветом, и полость в центре спирали; *б* – вид сбоку, хорошо видна спиральная структура модели, также отмечены амид-амидные водородные связи.

3. Два возможных варианта ориентации молекул ТФААС – фтором внутрь или фтором наружу.

4. Углы поворота ориентированной молекулы относительно нормали к поверхности спирали, а также относительно двух перпендикулярных друг другу тангенциальных осей, одна из которых была параллельна оси спирали. Угол нормального поворота варьировался в пределах $[0; 2\pi]$ с шагом $\pi/3$, тангенциальные углы – в пределах $[-\pi/4; \pi/4]$ с шагом $\pi/4$.

5. Расстояние между витками спирали, которое варьировалось незначительно и согласованно с шагом спирали.

В результате комбинации этих параметров были получены около 40 тысяч структур, каждая из которых состояла из 100 молекул ТФААС. Для каждой из структур была выполнена процедура оптимизации геометрии при помощи пакета программ GROMACS [32] в сочетании с силовым полем OPLS [29]. Этот процесс сводится к постепенному спуску исследуемой системы в ближайший минимум потенциальной энергии с помощью метода градиентного спуска.

В результате проведенного анализа было обнаружено, что в подавляющем большинстве случаев полученные структуры теряют симметричность и упорядоченность в процессе оптимизации геометрии. Это означает неустойчивость этих моделей и, соответственно, ошибочность геометрических предпосылок, положенных в их основу. Точно также в структуре большинства полученных спиралей не наблюдаются водородные связи с участием С=О-группы в качестве акцептора протона, что также не соответствует эксперименталь-

ным наблюдениям. Анализ RMSD рассчитанных спектров рассеяния рентгеновского излучения и экспериментальной рентгенограммы выявил три структуры, для которых этот параметр был на порядок ниже, чем для всех остальных. В структуре одной из этих трех спиралей, в которой атомы фтора были ориентированы наружу, отсутствовала необходимая водородная связь. В структуре двух других спиралей атомы фтора были ориентированы внутрь спирали и наблюдалась водородная связь между амидными кислородом и протоном. При внимательном рассмотрении этих двух структур было обнаружено, что они практически совпадают, несмотря на то, что были получены из несколько различных начальных условий. Эта структура и была выбрана в качестве искомой молекулярной модели элементарной струны. Тот факт, что финальная структура образовалась независимо из двух различных стартовых конфигураций, дополнительно подкрепляет утверждение о ее стабильности.

Полученная модель представляет собой шестичленную спираль, в которой молекулы ТФААС ориентированы атомами фтора внутрь (рис. 3). Полученная структура обладает как осевой, так и трансляционной симметрией, выражающейся в постоянстве диаметра. Ширина спирали составляет 19 \AA , шаг – 5.4 \AA . Молекулы в полученной спирали уложены плотно, что физически отвечает инвариантности дифрактограмм компактной и плотной элементарной струны в различных растворителях и представлениям о молекулярной комплементарности укладки молекул в струне [23].

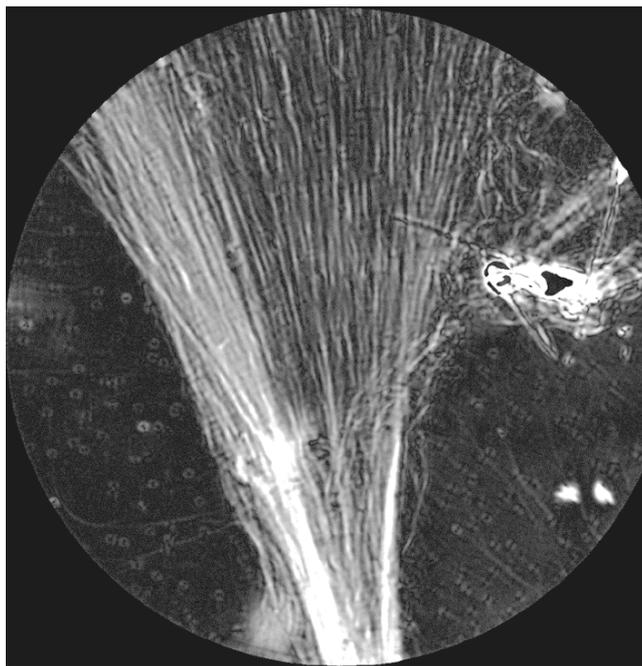


Рис. 3. Микрофотография, показывающая дискретную радиальную структуру струны. Видно большое количество субмикроскопических параллельных упругих струн, ее образующих.

В центре модельной струны имеется канал шириной около 3 \AA . Это достаточно широкая цилиндрическая полость, в которую, в принципе, можно поместить молекулу воды. Тем не менее нам не удалось получить полностью симметричную устойчивую спиральную модель, обладающую спектром рассеяния рентгеновского излучения, более или менее похожим на экспериментальный,

и не имеющую полости в центре. Судя по тому что в растворах ТФААС, обладающих различными углеводородными заместителями, наблюдаются очень схожие процессы струнообразования [21–27], струны различных ТФААС имеют один и тот же структурный мотив. Это означает, что спирали должны содержать постоянную, фторсодержащую часть молекулы внутри, а поверхность их должна быть сформирована переменными углеводородными радикалами. При этом невозможно представить единообразную спиральную укладку существенно различающихся по размеру и объему молекул, центральная полость которой заполнена этими же молекулами. Таким образом, представляется весьма вероятным, что наблюдаемые струны действительно являются однослойными спиралями с выраженной центральной полостью, построенными из молекул, уложенных атомами фтора внутрь.

Спектр рассеяния рентгеновских лучей, рассчитанный для выбранной модели струны, несмотря на лучшее из достигнутых сходство, существенно отличается от реального (рис. 4). Качественно ход кривой воспроизводится, что хорошо видно при сравнении со спектром спирали, полученной из начальных условий, отличающихся от оптимальных поворотом молекулы относительно нормали к поверхности спирали на 60° . Тем не менее, если первые два пика более или менее воспроизводятся, то в области более близких расстояний и больших углов расхождение становится существенным. Это достаточно серьезные различия, что свидетельствует о существенно разном строении модельной и реальной струн. Тем не менее наблюдаемым различиям находится рациональное объяснение.

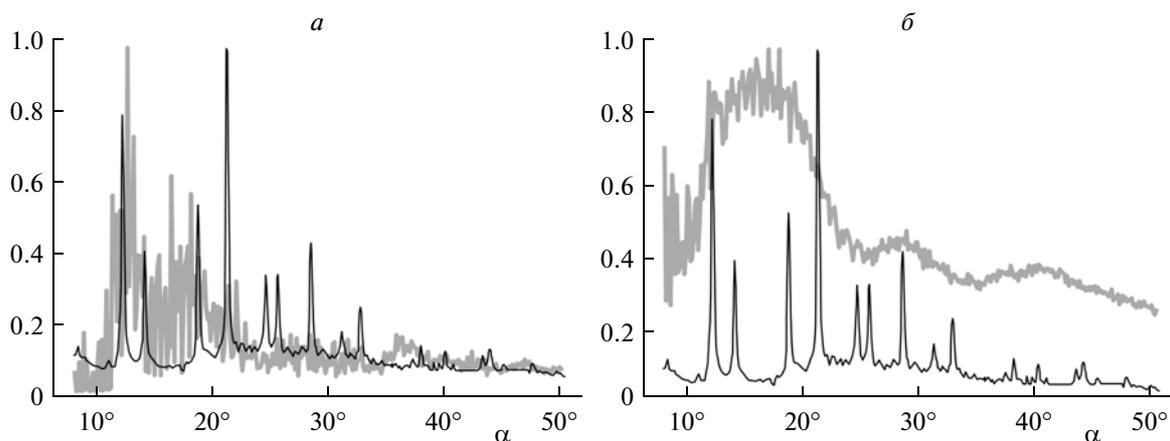


Рис. 4. Гентнограммы ксерогелей ТФААС. Черным цветом показана экспериментальная кривая, серым – рассчитанная, исходя из геометрии оптимизированной модели. *a* – Расчетная рентгенограмма для финальной спиральной структуры, лучший по степени сходства из полученных результатов. *b* – Типичная расчетная рентгенограмма неудачной модели, отличающейся от оптимальной поворотом молекулы на 60° . Подавляющее количество полученных рентгенограмм имели аналогичный вид.

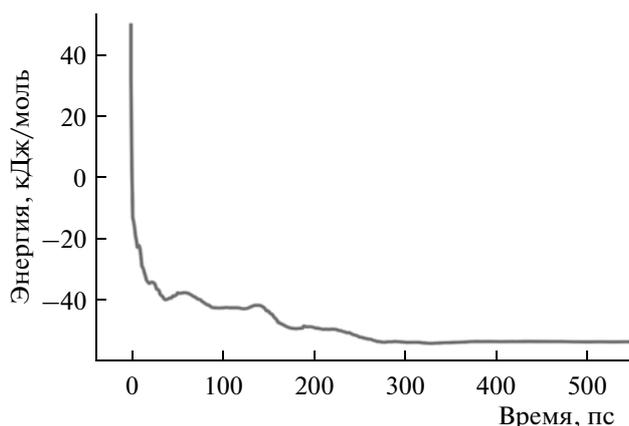


Рис. 5. Энергия дисперсионных взаимодействий в расчете на одну молекулу ТФААС в процессе оптимизации геометрии лучшей модели струны методом молекулярной механики. Хорошо видно, что энергетический выигрыш составляет около 45–50 кДж/моль, что примерно соответствует экспериментальной оценке в 0.4 эВ.

Очень показательны наличие большого количества мелких пиков в области 15° – 20° , что на первый взгляд свидетельствует о невысокой степени упорядоченности модельной спирали по сравнению с реальными струнами. С другой стороны, наблюдаемые отдельные пики также могут быть связаны с малыми размерами и, как следствие, высокой кристаллическостью модельной системы. В реальности струны намного длиннее и к тому же изогнуты, что с необходимостью вносит неопределенность в итоговую рентгенограмму и приводит к исчезновению части пиков в области 13° – 19° . Поскольку на графиках приведены спектры, нормированные на максимальное значение, абсолютное значение уровня аморфного рассеяния не показательны. Таким образом, с увеличением размера системы и ее разупорядочиванием можно ожидать усиления сигнала от существенных для структуры повторяющихся элементов и уширения до уровня аморфного рассеяния сигналов от более переменных мотивов. Как следует из сравнения приведенных на рис. 2 графиков, пики в области 15° – 20° относятся ко второй группе.

Отсутствие в расчетном спектре хорошо выраженного пика в районе 21° скорее всего связано с тем, что при образовании ксерогеля в процессе испарения растворителя значимая часть конденсата представлена экспериментально наблюдаемой изометрической фазой, которая, видимо и ответственна за появление этого пика. Отметим также, что пик в районе 21° не наблюдается не только в финальной модели, но и ни в одной из построенных 40 тысяч менее удачных моделей.

Существующая в предложенной структуре водородная связь несколько растянута – расстояние между атомами водорода и кислорода составляет

2.4 Å, что означает существенное снижение энергии этого взаимодействия и качественно согласуется с отсутствием уширения пика в ИК-спектре. Отметим, что амидная водородная связь обладает достаточно большой энергией разрыва. Методами вычислительной квантовой химии эта энергия была оценена на уровне от 1 ккал/моль в воде до 5 ккал/моль в неполярных растворителях [34]. Энергии такой водородной связи в принципе хватает для обеспечения стабильности таких ковалентных полимеров, как белки (α -спиралей и β -слоев), а также жестких арамидных волокон. Тем не менее этой энергии недостаточно для удержания молекул в структуре струны прежде всего из-за существенного положительного энтропийного вклада в свободную энергию ее образования.

Дополнительный энергетический выигрыш, вероятно, кроется в очень высокой энергии дисперсионных взаимодействий хиральных молекул ТФААС друг с другом. Именно стереоспецифические взаимодействия хиральных молекул, уложенных в плотную спираль с взаимно комплементарными витками, обеспечивают устойчивость струн. Насколько значительна эта энергия, можно оценить, проанализировав динамику изменения энергии дисперсионных взаимодействий в процессе оптимизации исходной геометрической структуры спирали (рис. 5). Итоговое равновесное значение дисперсионной энергии в расчете на одну молекулу ТФААС составило около -13 ккал/моль, при том что для, например, инвертированных моделей эта величина составляет около -7 ккал/моль. По порядку величины эти значения близки к экспериментальной оценке энергии связывания, составляющей ~ 9 ккал/моль, но в лучшей модели эта энергия почти в два раза ниже, что отражает существенно более плотную и комплементарную укладку молекул в ней. Отметим, что полная энергия связи с необходимостью включает в себя также энергию электростатических взаимодействий, которая в ходе оптимизации геометрической структуры модельной спирали понизилась примерно на порядок. Для финальной модели суммарное понижение электростатической энергии в ходе оптимизации геометрии составило порядка 1 ккал/моль при полной электростатической энергии порядка 45 ккал/моль.

Столь незначительное понижение электростатической энергии на фоне большой абсолютной величины связано со способом ее расчета. Очевидно, полученная величина включает энергию Борна переноса молекулы из среды, т.е. из связанного в спирали состояния в вакуум. Простая оценка для атома с зарядом, составляющим ~ 0.1 от заряда электрона, и радиусом ~ 1.5 Å для эффективной диэлектрической проницаемости струны ~ 3 дает величину энергии Борна около 1 ккал/моль. Соответственно, для молекулы ТФААС, состоящей

из 28 атомов, полная энергия Борна составит ~30 ккал/моль. Также стоит отметить, что для модельной струны в вакууме изменение электростатической энергии по порядку величины должно соответствовать доле электростатической энергии в полной энергии связи молекулы ТФААС в конденсированной среде. Это связано с тем, что проведенная процедура оптимизации геометрической структуры спиралей, механически являющаяся локальной перегруппировкой атомов, эффективно соответствует переносу молекулы из неупорядоченной конденсированной фазы в упорядоченную фазу струны. Такая простая оценка справедлива для молекул, состоящих из более чем 10 атомов, на которых локализован малый, в среднем взаимно скомпенсированный заряд, составляющий ~0.1 от заряда электрона, что и означает экспериментально наблюдаемую антисегнетоэлектричность. Приведенные оценки демонстрируют энергетический эквивалент плотности упаковки молекул в компактной струне по сравнению с плотным, но малоупорядоченным их расположением в составе неправильно свернутой модельной спирали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрирован процесс построения устойчивой молекулярной модели струны, удовлетворительно согласующейся с большей частью экспериментальных данных. В структуре предложенной модели молекулы ТФААС ориентированы постоянной частью молекулы внутрь струны, а ее поверхность сформирована в основном неполярными углеводородными группами. Также на поверхности спирали обнаруживается гидроксильная группа молекулы спирта, дипольный момент которого антипараллелен дипольному моменту расположенной на расстоянии 3.3 Å карбонильной группы C=O. В структуре спирали наблюдается амид-амидная водородная связь, дополнительно стабилизирующая структуру струны, а также большое количество межатомных контактов между комплементарно уложенными витками хиральных молекул. Показано, что основной вклад в энтальпию образования спирали вносит именно энергия дисперсионных взаимодействий между молекулами ТФААС, величина которой примерно соответствует экспериментальной оценке, составляющей ~9 ккал/моль. Последнее обстоятельство указывает на важнейшую роль хиральности в процессе образования протяженных супрамолекулярных структур макроскопического масштаба. Именно хиральность обеспечивает плотную стереоспецифическую упаковку молекул и, как следствие, высокую энергию их дисперсионного взаимодействия в струне. Это качественно согласуется с тем, что при наличии стеккинг-взаимодействий между молекулами порог

образования струн уменьшается в несколько раз [33], и подтверждает правильность принятого физико-геометрического допущения об одинаковой конформации молекул. Заметим также, что вывод о сильном (~9 ккал/моль) дисперсионном взаимодействии комплементарных молекул, по-видимому, имеет значительно большую общность, нежели построенная параметрическая модель струны.

Стоит также отметить, что в литературе описано значительное количество моделей, иллюстрирующих молекулярную структуру различных гелей [4–11]. Однако, как правило, представленные модели основаны на общих представлениях о структуре вещества и не подходят для количественных физических оценок.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № мол_а 12-02-31639, № мол_а 12-04-31839 и № мол_а_вед 12-07-3303.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Godeau G., Barthelemy D. // *Langmuir*. 2009. V. 25. Issue 15. P. 8447.
2. George M., Weiss R.G. // *Accounts Chem. Res.* 2006. V. 39. Issue 8. P. 489.
3. Bredikhin A.A., Bredikhina Z.A., Pashagin A.V. // *Mendeleev Commun.* 2011. V. 21. P. 144.
4. Li C., N.J. Buurma, Haq I., Turner C., Armes S.P. // *Langmuir*. 2005. V. 21. Issue 24. P. 11026.
5. Peng J., Liu K., Liu J. et al. // *Ibid.* 2008. V. 24. Issue 7. P. 2992.
6. Gansäuer A., Winkler I., Klawonn T. et al. // *Organometallics*. 2008. V. 28. Issue 5. P. 1377.
7. Hirst A.R., Coates I.A., Boucheteau T.R. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2008. V. 130. Issue 28. P. 9113.
8. Lee C.C., Grenier C., Meijer E.W., Schenning A.P.H.J. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 671.
9. Vauthey S., Santoso S., Gong H., Watson N., Zhang S. // *PNAS*. 2002. V. 99. Issue 8. P. 5355.
10. George M., Weiss R.G. // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 1017.
11. George M., Funkhouser G.P., Terech P., Wise R.G. // *Ibid.* 2006. V. 22. P. 7885.
12. George M., Weiss R.G. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2001. V. 123. Issue 42. P. 10393.
13. Laan S., Feringa B.L., Kellogg R.M., Esch J. // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 7136.
14. Inoue K., Ono Y., Kanekiyo Y. et al. // *J. Org. Chem.* 1999. V. 64. Issue 8. P. 2933.
15. Bag B.G., Maity G.C., Pramanik S.R. // *Supramolecular Chem.* 2010. V. 17. Issue 5. P. 383.
16. Madsen J., Armes S.P., Bertal K., MacNeil S., Lewis A.L. // *Biomacromolecules*. 2009. V. 10. Issue 7. P. 1875.
17. Zhan C., Gao P., Liu M. // *Chem. Com.* 2005. P. 462.
18. Terech P., Weiss R.G. // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. Issue 8. P. 3133.
19. Langford S.J., Latter M.J., Lau V.L. et al. // *Org. Lett.* 2006. V. 8. P. 1371.

20. *Lu L., Weiss R.G.* // *Langmuir*. 1995. V. 11. P. 3630.
21. *Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А., Михайлов А.И., Берлин А.А.* // *ДАН*. 2012. Т. 442. № 5. С. 645.
22. *Стовбун С.В.* // *Хим. физика*. 2011. Т. 30. № 8. С. 3.
23. *Стовбун С.В., Скоблин А.А., Михайлов А.И. и др.* // *Российские нанотехнологии*. 2012. Т. 7. № 7–8. С. 107.
24. *Стовбун С.С., Скоблин А.А., Берлин А.А.* // *ДАН*. 2013. Т. 450. № 5.
25. *Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др.* // *Хим. физика*. 2011. Т. 30. № 12. С. 55.
26. *Стовбун С.В., Скоблин А.А.* // *Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия*. 2012. № 3. С. 35.
27. *Стовбун С.В., Занин А.М., Скоробогатько Д.С. и др.* // *Хим. физика*. 2012. Т. 31. № 5. С. 11.
28. *Стовбун С.В., Скоблин А.А., Занин А.М. и др.* // *Вестн. МГОУ. Сер. “Естественные науки”*. 2012. № 2. С. 55.
29. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 11225.
30. *Bayly C.I., Cieplak P., Cornell W., Kollman P.A.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 10269.
31. *Granovsky A.A.* Firefly version 7.1.G; <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
32. *Pronk S., Páll S., Schulz R. et al.* // *Bioinformatics*. 2013. V. 29. Issue 7. P. 845.
33. *Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др.* // *Хим. физика*. 2014. Т. 33. № 1. С. 44.
34. *Ven-Tal N., Sitkoff D., Topol I.A. et al.* // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 450.