

## Агрегация в бинарной системе на основе каликс[4]резорцина, функционализированного фосфониевыми группами, и гидрофильных полимеров

Г. А. Гайнанова,<sup>@</sup> Г. И. Вагапова, И. Р. Князева, В. И. Матвеева, А. Р. Бурилов, Л. Я. Захарова

Посвящается Академику РАН Олегу Герольдовичу Синяшину  
по случаю его 60-летнего юбилея

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, 420088 Казань, Россия  
<sup>@</sup>E-mail: [ggulnara@bk.ru](mailto:ggulnara@bk.ru)

*Методами тензиометрии, кондуктометрии и динамического светорассеяния показано, что каликс[4]резорцин, функционализированный фосфониевыми группами, способен к формированию агрегатов при очень низких концентрациях (0.15 мМ). В присутствии полиэтиленimina зафиксировано формирование смешанных наноразмерных агрегатов с величиной критической концентрации ассоциации в два раза более низкой, чем критическая концентрация мицеллообразования каликс[4]резорцина. Добавление полиэтиленгликоля оказывает слабое влияние на агрегационную способность каликс[4]резорцина. Сравнительный анализ показал, что каликс[4]резорцин, функционализированный фосфониевыми группами, слабее взаимодействует с гидрофильными полимерами, чем цетилтрифенилфосфоний бромид, что может быть обусловлено наличием жесткого макроциклического каркаса.*

**Ключевые слова:** Каликс[4]резорцин, фосфониевые группы, гидрофильные полимеры, агрегация, тензиометрия, кондуктометрия, метод динамического рассеяния света.

## Aggregation in a Binary System Based on Calix[4]resorcinol with Phosphonium Groups and Hydrophilic Polymers

Gulnara A. Gaynanova,<sup>@</sup> Guzalia I. Vagapova, Irina R. Knyazeva, Victoria I. Matveeva, Alexander R. Burilov, and Lucia Ya. Zakharova

Dedicated to Academician of Russian Academy of Sciences O. G. Sinyashin  
on the occasion of his 60<sup>th</sup> birthday

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 420088 Kazan, Russian Federation

<sup>@</sup>Corresponding author E-mail: [ggulnara@bk.ru](mailto:ggulnara@bk.ru)

*By method of tensiometry it has been shown that calix[4]resorcinol functionalized by phosphonium groups (CR) is able to reduce the surface tension at the water-air interface to 64 mN/m with critical micelle concentration (CMC) equals 0.15 mM. At the concentration of calix[4]resorcinol equal to 0.03 mM a sharp decrease in pH from 7 to 4.3 has been observed. It is probably related to the solubilization and partial ionization of water molecules in CR associates with the formation of free protons. On addition of PEI (C = 0.05 M) the critical aggregation concentration (CAC) of the CR-PEI binary system decreases by two times. According to tensiometry and conductometry data CAC values are equal 0.071 mM and 0.057 mM, respectively. This is due to the fact that the polymer acts as a matrix, which facilitates the process of self-association in solution and leads to a significant reduction in CAC value. The pH values of CR solutions in the presence of PEI (0.05 M) changes slightly with increasing concentration of CR (within the limits of 10.1 – 10.6), indicating a relatively high buffering capacity of the polymer. By method of conductometry it was found that CAC of the CR-PEG*

system equals 0.12 mM, which is close to the CMC of the CR individual solutions (0.15 mM). Probably, this testifies that a small impact of PEG on the aggregation of this type of amphiphiles or, indirectly, a weak interaction of components occurs. The aggregates with hydrodynamic diameter of 250–300 nm are detected by dynamic light scattering in individual solutions of calix[4]resorcinol. The presence of small aggregates (10 nm) and large aggregates in the system is fixed upon the addition of PEI. Probably, in binary systems the part of aggregates are represented by polymer coils with diameter equal to 10 nm, and the other part by calix[4]resorcinol units peripherally associated with a PEI. Data on the association of calix[4]resorcinol functionalized by phosphonium groups in the absence and presence of polymers were compared with the systems based on cetyltriphenylphosphonium bromide (TPPB-16) to determine the role of the macrocyclic platform. The TPPB-16 self-association in the individual solution and in the presence of PEI and PEG had been investigated earlier in our research group. The individual solutions of CR and TPPB-16 are characterized by approximately the same value of the CMC. Polymer additives have different effects on the value of the CAC. There was no breakpoint refers to CAC at the surface tension isotherm of CR – PEG system. This is probably due to the fact that the value of CAC has shifted to the high concentrations, which in our case could not be prepared. In the case of TPPB-16 – PEG a twofold decrease in the CMC values occurs. The addition of polyethyleneimine which is a weakly charged polycation at pH = 9 leads to a decrease by 2 times in the CAC of the CR–PEI system and three times in the case of TPPB-16 – PEI system. Since PEG is nonionic polymer and PEI has a small positive charge (similar to charge of head group of CR and TPPB -16) the electrostatic interaction cannot play a crucial role in the formation of polymer-colloid complex. Probably, although the number of carbon atoms in the calixarene matrix more than in the hydrocarbon tail of TPPB-16, the linear structure of the hydrophobic fragment of TPPB-16 contributes to a stronger interaction between amphiphilic compound and the polymer matrix, resulting in a larger decrease in the values of CAC in the case of mixed systems TPPB-16 – polymer in comparison with the composition CR – polymer. Thus, by the methods of tensiometry, conductometry and dynamic light scattering it has been shown that calix[4]resorcinol functionalized by phosphonium groups is capable of forming aggregates at the concentration equal to 0.15 mM. Comparative analysis has shown that like triphenylphosphonium surfactant calix[4]resorcinol functionalized by phosphonium groups has a CMC significantly lower than classical surfactants with ammonium head groups and CAC of the binary system in the case of PEI is lower than the CMC. However, unlike phosphonium surfactant a synergistic effect in the binary system CR-PEI is exhibited slightly weaker, and is not appeared at all in the system CR–PEG.

**Keywords:** Calix[4]resorcinol, phosphonium groups, hydrophilic polymers, aggregation, tensiometry, conductometry, dynamic light scattering.

## Введение

Научно-практический потенциал объектов супрамолекулярной химии (каликсарены, кавитанды, поверхностно-активные вещества, полимеры и т.п.) огромен и проявляется в их солубилизационных, каталитических и агрегационных свойствах.<sup>[1-6]</sup> Формирование смешанных композиций на основе вышеперечисленных строительных блоков способно снизить расход реагентов<sup>[1,7]</sup> и подключить факторы управления морфологией агрегатов.<sup>[8-11]</sup> Бинарные композиции на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ),<sup>[12]</sup> полимер-коллоидные комплексы<sup>[7]</sup> и системы ПАВ-каликсарен<sup>[8-10]</sup> неизменно оказываются в фокусе научных исследований. Однако смешанные системы каликсарен-полимер гораздо менее исследованы,<sup>[13,14]</sup> несмотря на то что полимеры в данном случае могут играть роль матрицы, облегчая процессы самоорганизации.

На морфологию агрегатов каликсаренов в растворе значительное влияние может оказывать природа заместителей на верхнем и нижнем ободах.<sup>[10,15,16]</sup> Известно, что водорастворимые каликсарены с гидрофобными заместителями ( $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ,  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ ), находящиеся в конформации «конус», образуют в растворе агрегаты мицеллярного типа за счет гидрофобных взаимодействий,<sup>[17]</sup> а для амфифильных каликсаренов в конформации «1,3-альтернат» характерно образование ламелл.<sup>[18]</sup>

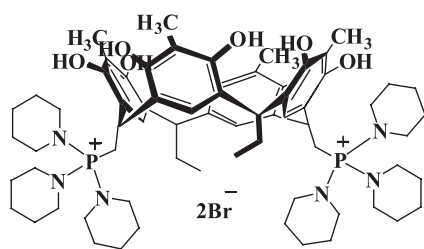
Обзор литературы показывает, что за последние годы синтезировано значительное количество производных каликс[4]резорцина и изучены их агрегационные

и каталитические свойства в отсутствие и в присутствии ПАВ, в водно-органических и неводных средах. Сведения о самоорганизации и каталитической активности каликс[4]резорцинов в присутствии полимеров практически отсутствуют.

С целью создания наноразмерных биомиметических супрамолекулярных систем с низким порогом агрегации были изучены агрегационные свойства индивидуальных растворов каликс[4]резорцина, функционализированного фосфониевыми группами (КФ, Схема 1), и его смеси с полимерами. В качестве полимерной добавки в смешанных растворах выступали полиэтиленимин (ПЭИ, ММ = 50000) и полиэтиленгликоль (ПЭГ, ММ = 20000). Введение фосфониевой группы по нижнему ободу каликс[4]резорцина приводит к формированию делокализованного заряда. Из литературы известно, что фосфониевые соли с таким зарядом способны к проникновению через биологические мембраны и накоплению в органеллах с высоким мембранным потенциалом, например, в митохондриях.<sup>[19,20]</sup>

## Экспериментальная часть

Синтезы каликс[4]резорцина, функционализированного фосфониевыми группами, и цетилтрифенилфосфоний бромида описаны ранее.<sup>[21,22]</sup> Полиэтиленимин (ПЭИ, ММ=50000) и полиэтиленгликоль (ПЭГ, ММ=20000) («Sigma-Aldrich») использованы без предварительной очистки. Используемые в работе полиэтиленгликоль и полиэтиленимин являются гидрофильными полимерами, существующими в водном



**Схема 1.** Структурная формула каликс[4]резорцина, функционализированного фосфониевыми группами.

растворе в виде клубков с радиусами инерции 4.5 и 7 нм, соответственно. ПЭГ, кроме того, обладает поверхностно активными свойствами. ПЭИ является слабым полиэлектролитом, поскольку аминогруппы полимера вступают в кислотно-основные взаимодействия с молекулами воды. Это приводит к протонированию части аминогрупп ПЭИ и вызывает увеличение *pH* раствора до 10–10.5.

Вода, очищенная на установке Direct-Q5 UV (удельное сопротивление 18.2 МОм·см), использована для приготовления всех растворов. Все образцы исследованы при температуре  $25 \pm 0.1$  °С.

Измерение поверхностного натяжения растворов проводили в термостатируемой ячейке на тензиометре К6 фирмы KRÜSS, используя метод отрыва кольца. Объем раствора для тензиометрического измерения составлял 10 мл, диаметр платиноиридиевого кольца был 20 мм. Кольцо перед каждым измерением обезжиривали этиловым спиртом и обжигали пламенем горелки. Значения поверхностного натяжения, приведенные на графике – среднее из десяти значений. Ошибка определения значений поверхностного натяжения и удельной электропроводности не превышает 2 %.

Удельную электропроводность измеряли на кондуктометре InolabCond 7110 с датчиком TetraCon. Указанные методы применяли для определения концентрационных границ формирования наноагрегатов по излому на концентрационных зависимостях поверхностного натяжения и электропроводности растворов. Значения удельной электропроводности, приведенные на графике – среднее из пяти значений.

*pH* Растворов измеряли на *pH*-метре pH-211 (Hanna Instruments).

Светорассеяние растворов изучали на фотонном корреляционном спектрометре динамического рассеяния света ZetaSizerNano (Malvern Instruments, UK). Источником лазерного излучения служил He-Ne газовый лазер мощностью 10 мВт и длиной волны 633 нм. Угол рассеяния света составлял 173°. Эффективный гидродинамический радиус частиц ( $R_h$ ) рассчитывался из коэффициентов диффузии (*D*) по уравнению Стокса-Эйнштейна:

$$D = k_b T / 6 \pi \eta R_h \quad (1),$$

где  $k_b$  – константа Больцмана, *T* – абсолютная температура,  $\eta$  – вязкость растворителя.

Растворы перед измерением очищали с помощью фильтров Millipore (диаметр пор 0.45 мкм) для удаления пыли. Экспериментально полученное значение гидродинамического диаметра является средним из 5 измерений.

## Результаты и их обсуждение

Методом тензиометрии было показано, что каликс[4]резорцин, функционализированный фосфони-

евыми группами (КФ) и не имеющий четко выраженного гидрофобного фрагмента, тем не менее, способен снижать поверхностное натяжение на границе раздела вода-воздух до 64 мН/м с критической концентрацией агрегации (ККА), равной 0.15 мМ (Рисунок 1а). Следует отметить очень низкое значение ККА макроциклического соединения даже по сравнению с классическими ПАВ (додецилсульфат натрия – 8.3 мМ, цетилтриметиламмоний бромид – 0.9 мМ), которое было также подтверждено методом кондуктометрии (Рисунок 1б).

В интервале концентраций КФ 0.03–0.018 мМ происходит процесс снижения *pH* от 7 до 4.3; это значение сохраняется при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ. Аналогичное явление наблюдали в других растворах катионных ПАВ со стерически загруженной головной группой, в том числе ТФФБ.<sup>[22]</sup> Это, вероятно, связано с частичной ионизацией молекул воды в сольватных оболочках под действием кооперативного заряда агрегатов с образованием гидроксид-анионов, которые электростатически связываются с головными группами, и свободных протонов, снижающих значение *pH* среды. Предположительно, в молекуле КФ фосфониевая группа выступает в качестве головной группы, а ассоциация происходит за счет водородных связей между гидроксильными группами макроциклической платформы. Как видно, снижение *pH* начинается не в области ККА, а раньше, отражая процесс формирования предмицеллярных агрегатов.

При добавке ПЭИ (*C*=0.05 М) ККА бинарной системы снижается в два раза и, согласно данным тензиометрии (Рисунок 2) и кондуктометрии (Рисунок 3), составляет 0.071 мМ и 0.057 мМ, соответственно. Это связано с тем, что полимер выступает в виде матрицы, на которой может начинаться адсорбция макроциклического соединения, что облегчает процессы самоассоциации в растворе и приводит к значительному снижению ККА. Небольшое различие в значениях ККА, определенных разными методами, связано с тем, что в их основу положены разные физико-химические величины (поверхностное натяжение и электропроводность). Вероятно, метод кондуктометрии более чувствителен к изменению числа носителей зарядов в растворе. На Рисунке 2 на изотерме поверхностного натяжения присутствует еще один излом в области более высоких концентраций при 0.17 мМ, который может быть отнесен к структурным перестройкам в объеме раствора, в частности, к укрупнению агрегатов. Кроме того, изотерма поверхностного натяжения в системах амфифил-полимер может отражать изменения морфологии поверхностного слоя. Наличие второй критической точки наблюдали также на изотермах поверхностного натяжения для систем ТФФБ-ПЭГ.<sup>[23]</sup> Каликс[4]резорцин, функционализированный фосфониевыми группами, в индивидуальном растворе способен снижать поверхностное натяжение на границе раздела вода-воздух до 64 мН/м, а в бинарной системе КФ-ПЭИ – до 58 мН/м. Вероятно, в смешанной системе более предпочтительно протекают процессы в массе раствора, поскольку полимер играет роль матрицы. Поэтому насыщение межфазной границы происходит при меньшем значении поверхностного натяжения. Хотя, в отличие от полиэтиленгликоля полиэтиленмин не обладает собственной

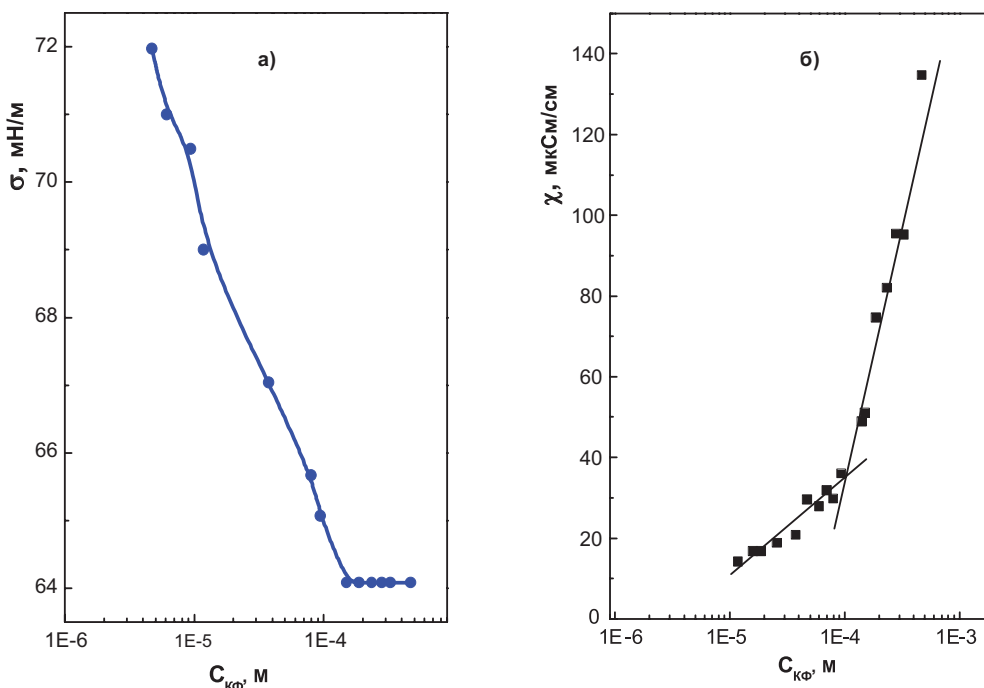
поверхностной активностью, можно предположить, что за счет ассоциации с молекулами КФ макромолекулы ПЭИ также будут частично участвовать в образовании адсорбционного слоя на границе раздела вода-воздух, приводя к синергетическому снижению поверхностного натяжения бинарной системы.

Значение  $pH$  растворов КФ в присутствии ПЭИ (0.05 М) с ростом концентрации КФ меняется незначительно (в пределах 10.1–10.6), свидетельствуя о достаточно высокой буферной способности полимера.

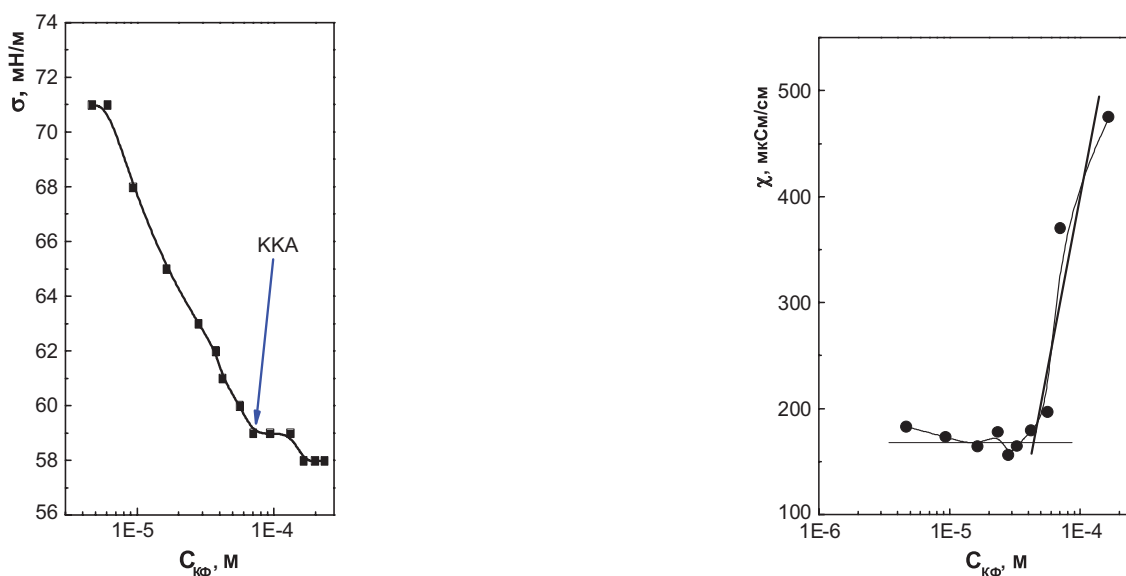
Методом кондуктометрии (Рисунок 4) установлено, что ККА системы КФ-ПЭГ составляет 0.12 мМ, то есть

близка к ККА индивидуальных растворов КФ (0.15 мМ). Вероятно, это свидетельствует о малом влиянии ПЭГ на агрегацию данного типа ПАВ и, косвенно, о слабом взаимодействии компонентов. Вероятно, разветвленный ПЭИ имеет большее количество концевых фрагментов (аминогруппа у ПЭИ, гидроксигруппа у ПЭГ), способных к водородному связыванию.

Методом динамического рассеяния света установлено, что каликсарен в отсутствие полимера образует агрегаты с гидродинамическим диаметром 250–300 нм (Рисунок 5а). При добавлении ПЭИ зафиксировано наличие небольших агрегатов со средним диаметром 10 нм



**Рисунок 1.** Зависимость поверхностного натяжения (а) и удельной электропроводности (б) водных растворов КФ от его концентрации, 25 °С.

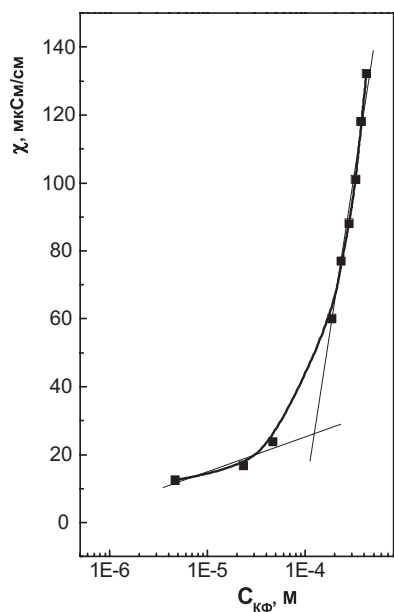


**Рисунок 2.** Зависимость поверхностного натяжения растворов КФ в присутствии ПЭИ ( $C=0.05$  М) от концентрации КФ, 25 °С.

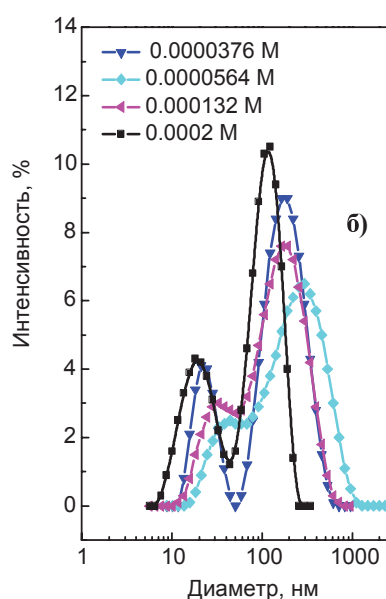
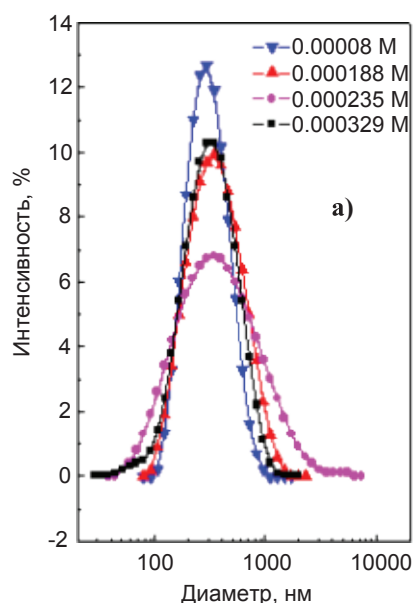
**Рисунок 3.** Зависимость удельной электропроводности растворов КФ в присутствии ПЭИ ( $C=0.05$  М) от концентрации КФ, 25 °С.



наряду с сохранением в системе крупных агрегатов (Рисунок 5б). Вероятно, в бинарных системах часть совместных агрегатов представлена клубками макромолекул диаметром 10 нм, а часть – агрегатами каликсарена, периферически связанными с макромолекулой ПЭИ. На Рисунке 5б представлены зависимости диаметров агрегатов от концентрации КФ при постоянной концентрации ПЭИ. При любых соотношениях наблюдается бимодальное распределение агрегатов по размерам. Однако при средних концентрациях КФ первый пик несколько смещается в сторону более крупных диаметров. Для точного описания морфологии и состава агрегатов необходимы дополнительные исследования. Можно предположить,



**Рисунок 4.** Зависимость удельной электропроводности растворов КФ в присутствии ПЭГ ( $C_{\text{ПЭГ}} = 0.05 \text{ M}$ ) от концентрации КФ, 25 °С.



**Рисунок 5.** Гидродинамический диаметр агрегатов КФ (а) и КФ–ПЭИ ( $C_{\text{ПЭИ}} = 0.05 \text{ M}$ ) (б) в зависимости от концентрации КФ.

что наблюдаемые изменения размера отражают процесс раскрытия полимерного клубка с увеличением концентрации КФ. Дзета-потенциал в индивидуальных (КФ) и смешанных системах (КФ–ПЭИ и КФ–ПЭГ) имеет положительные значения, которые практически не меняются с увеличением концентрации каликсарена.

Для выявления роли макроциклической платформы проведено сравнение данных по ассоциации фосфорсодержащего каликсарена в отсутствие и в присутствии полимеров со свойствами систем на основе цетилтрифенилфосфоний бромид (ТФФБ-16), для которого имеются опубликованные нами результаты в индивидуальном растворе<sup>[22]</sup> и смешанной композиции ТФФБ-16 – ПЭГ,<sup>[23]</sup> а также данные для системы ТФФБ-16 – ПЭИ. В Таблице 1 приведены значения ККА для индивидуальных и смешанных систем на основе каликсарена и ТФФБ-16 с гидрофильными полимерами.

Для индивидуальных растворов КФ и ТФФБ-16 характерно примерно одинаковое значение порогов агрегации. Добавки полимеров по-разному влияют на значения ККА. Изотерма поверхностного натяжения системы КФ–ПЭГ не имеет перелома, характеризую-

**Таблица 1.** Значения критической концентрации ассоциации (ККА) каликсарена (КФ), цетилтрифенилфосфоний бромид (ТФФБ-16) и их смеси с полимерами ( $C_{\text{ПЭГ}} = C_{\text{ПЭИ}} = 0.05 \text{ M}$ , 25 °С)

Система	ККА, мМ	
	Тензиометрия	Кондуктометрия
КФ	0.15	0.15
ТФФБ-16	0.1*	0.1*
КФ – ПЭГ	–	0.12
ТФФБ-16 – ПЭГ	0.05**	–
КФ – ПЭИ	0.071	0.057
ТФФБ-16 – ПЭИ	0.03	–

\*Данные опубликованы<sup>[22]</sup>

\*\*Данные опубликованы<sup>[23]</sup>

шего ККА. Это связано, вероятно, с тем, что значение ККА сдвинулось в область высоких концентраций, которые в нашем случае приготовить не удалось. В случае ТФФБ-16–ПЭГ происходит двукратное снижение значения ККА, а добавка полиэтиленimina, который при  $pH = 10.1–10.2$  представляет собой слабозаряженный поликатион, приводит к снижению ККА в два раза в системе КФ–ПЭИ и в три раза в системе ТФФБ-16–ПЭИ. Так как ПЭГ – неионный полимер, а ПЭИ имеет небольшой заряд, одноименный по знаку заряду головной группы КФ и ТФФБ-16, то электростатические взаимодействия не могут играть решающую роль при образовании полимер-коллоидного комплекса. Вероятно, несмотря на то что число атомов углерода в каликсареновой матрице больше, чем в углеводородном хвосте ТФФБ-16, линейное строение гидрофобного фрагмента ТФФБ-16 способствует более сильному взаимодействию амфифильного соединения с полимерной матрицей, что приводит к большему снижению значений ККА в случае смешанных систем ТФФБ-16–полимер по сравнению с композицией КФ–полимер.

## Заключение

Таким образом, методами тензиометрии, кондуктометрии и динамического светорассеяния показано, что каликс[4]резорцин, функционализированный фосфониевыми группами, способен к формированию агрегатов при концентрации 0.15 мМ. Сравнительный анализ показал, что подобно трифенилфосфониевому ПАВ каликс[4]резорцин, функционализированный фосфониевыми группами, имеет ККА значительно ниже классических ПАВ с аммонийными головными группами, и ККА бинарной системы в случае с ПЭИ ниже, чем в индивидуальном растворе каликс[4]резорцина. Однако в отличие от фосфониевых ПАВ синергетический эффект в бинарной системе КФ–ПЭИ выражен несколько слабее, а в системе КФ–ПЭГ не проявляется вообще.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-90409).

## Список литературы

### References

- Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*. Chichester: John Wiley & Sons, **2007**. 528 p.
- Steed J.W., Atwood J.L. *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*. New York: Marcel Dekker, **2004**. 1649 p.
- Mukhametshina A., Mustafina A., Syakaev V., Amirov R., Petrov K., Kononov A. *J. Molec. Liquids* **2015**, *211*, 839–845.
- Nanoreactor Engineering for Life Sciences and Medicine* (Ostafin A., Landfester K., Eds.) Boston-London: Artech House, **2009**. 283 p.
- Gaynanova G.A., Vagapova G.I., Valeeva F.G., Vasilieva E.A., Galkina I.V., Zakharova L.Ya., Sinyashin O.G. *Colloids Surf., A* **2016**, *489*, 95–102.
- Gabdrakhmanov D.R., Samarkina D.A., Valeeva F.G., Sayfina L.F., Semenov V.E., Reznik V.S., Zakharova L.Ya., Kononov A.I. *Russ. Chem. Bull.* **2015**, *3*, 573–578.
- Han Y., Wang Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1939–1956.
- Kashapov R.R., Pashirova T.N., Kharlamov S.V., Ziganshina A.Yu., Zhiltsova E.P., Lukashenko S.S., Zakharova L.Ya., Latypov S.K., Kononov A.I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15891–15898.
- Kharlamov S.V., Kashapov R.R., Pashirova T.N., Zhiltsova E.P., Ziganshina A.Yu., Zakharova L.Ya., Latypov Sh.K., Kononov A.I. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20280–20288.
- Basilio N., Garcia-Rio L., Martin-Pastor M. *Langmuir* **2012**, *28*, 2404–2414.
- Gaynanova G.A., Bekmukhametova A.M., Sayfutdinova M.N., Gavrilova E.L., Zakharova L.Ya., Sinyashin O.G. *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **2015**, *8*, 1982–1985 (in Russ.).
- Zhang R., Somasundaran P. *Adv. Coll. Interface Sci.* **2006**, *123–126*, 213–219.
- Gainanova G.A., Zhil'tsova E.P., Kudryavtseva L.A., Lukashenko S.S., Timosheva A.P., Burilov A.R., Knyazeva I.R., Kononov A.I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, *76*, 1788–1794.
- Pashirova T.N., Lukashenko S.S., Kosacheva E.M., Rizvanova L.Z., Gainanova G.A., Knyazeva I.R., Burilov A.R., Kudryavtseva L.A., Kononov A.I. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *5*, 959–968.
- Rodik R.V., Klymchenko A.S., Jain N., Miroshnichenko S.I., Richert L., Kalchenko V.I., Mély Y. *Chemistry – A European Journal*, **2011**, *17*, 5526–5538.
- Kashapov R.R., Kharlamov S.V., Sultanova E.D., Mukhitova R.K., Kudryashova Y.R., Zakharova L.Y., Ziganshina A.Y., Kononov A.I. *Chem.–Eur. J.* **2014**, *20*, 14018–14025.
- Shinkai S., Arimura T., Araki K., Kawabata H., Satoh H., Manabe O., Sunamoto J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, *11*, 2039–2045.
- Arimori S., Nagasaki T., Shinkai S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, *4*, 679–683.
- Strobrykina I.Yu., Belenok M.G., Semenova M.N., Semenov V.V., Babaev V.M., Rizvanov I.Kh., Mironov V.F., Kataev V.E. *J. Nat. Prod.* **2015**, *78*, 1300–1308.
- Biswas S., Dodwadkar N. S., Piroyan A., Torchilin V. P. *Biomaterials* **2012**, *33*, 4773–4782.
- Knyazeva I.R., Sokolova V.I., Sharafutdinova D.R., Burilov A.R., Pudovik M.A., Gazizov M.B. *Heteroat. Chem.* **2015**, *26*, 1–4.
- Gainanova G.A., Vagapova G.I., Syakaev V.V., Ibragimova A.R., Valeeva F.G., Tudriy E.V., Galkina I.V., Kataeva O.N., Zakharova L.Ya., Latypov Sh.K., Kononov A.I. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *367*, 327–336.
- Vagapova G.I., Valeeva F.G., Gainanova G.A., Syakaev V.V., Galkina I.V., Zakharova L.Ya., Latypov Sh.K., Kononov A.I. *Colloids Surf., A* **2013**, *419*, 186–193.

Received 11.11.2015

Accepted 14.02.2016