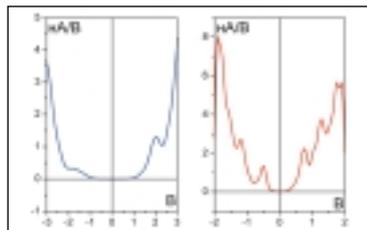




**УСТАНОВКИ
ДЛЯ ВЫРАЩИ-
ВАНИЯ** гетероэпитакси-
альных слоев соединений кад-
мий-ртуть-теллур методом
молекулярно-лучевой
эпитаксии.

с. 97



**НОВЫЙ
ВАРИАНТ**
туннельной спектро-
скопии — «обращен-
ная» схема экспери-
мента.

с. 82

УДК 541.127.4:541.49

Самоорганизующиеся структуры и наносборки

Супрамолекулярная фотоника краунсодержащих красителей

С.П. Громов

Центр фотохимии Российской академии наук, 119421, г. Москва, ул. Новаторов, 7а, e-mail: gromov@photonics.ru

Поступила в редакцию 15.08.2006 г.

Принята в печать 04.10.2006 г.

Представлен анализ результатов исследований в области супрамолекулярной фотохимии и фотофизики краунсодержащих красителей: реакции *транс-цис*-фотоизомеризации, [2+2]-фотоциклоприсоединения, переноса заряда и фотоиндуцированного переноса электрона, фотоиндуцированной электроциклической реакции. Рассмотрены перспективы их практического применения.

SUPRAMOLECULAR PHOTONICS OF CROWN-CONTAINING DYES

The results of investigations in the field of supramolecular photochemistry and photophysics, namely, trans-cis-photoisomerization, [2+2]-photocycloaddition, charge transfer and photoinduced electron transfer, and photoinduced electrocyclic reaction of crown-containing dyes are analyzed. The prospects of practical application of these reactions are discussed.

В настоящее время формируется новое научно-техническое направление — молекулярная инженерия, призванная создавать молекулярные устройства и машины различного назначения.

Молекулярными устройствами называют структурно организованные и функционально интегрированные молекулярные системы [1–4], представляющие значительный интерес с точки зрения их применения в области супрамолекулярной технологии и нанотехнологии [5–7]. Они могут быть использованы для создания молекулярных механизмов и машин для генерации, преобразования и передачи энергии и движения на наноуровнях, а также для создания наноинструмента для контроля, диагностики нанокolicеств материалов

и веществ. Перечисленные направления отнесены в России к критическим технологиям и ставят перед химией в качестве актуальных задач синтез и исследование новых классов соединений, которые обладают перспективными для указанного назначения физико-химическими характеристиками, и создание методологии их поиска.

Наиболее удобным способом управления молекулярными устройствами и машинами является свет, который можно легко регулировать как по длине волны, так и по количеству [8–12]. Фоточувствительные системы играют значительную роль в живой природе. Так, они обеспечивают фотосинтез, зрение, фототропизм растений и фототаксис бактерий. Природная фоточувстви-

тельная система состоит как бы из двух основных блоков: фотоантенны, поглощающей квант света, и функционального блока, который воспринимает изменения, произошедшие в фотоантенне после поглощения кванта света. Поэтому в природной фоточувствительной системе свет выполняет роль пускового механизма, приводящего в действие целый ряд жизненно важных процессов [13, 14].

Искусственные фоточувствительные системы строятся приблизительно по такому же принципу. В качестве фотоантенн в них изучались фотохромные производные бисантраценов [15], спиросоединений [16], но чаще всего использовали производные азобензола [17]. Однако они обладают одним принципи-

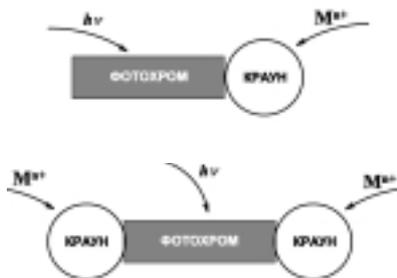
альным недостатком. Производные азобензола способны вступать только в реакцию *транс-цис*- и *цис-транс*-фотоизомеризации [18].



В этом отношении соединения, содержащие углерод-углеродную двойную связь, имеют ряд преимуществ, главное из которых — способность вступать не только в реакцию фотоизомеризации, но и в такую реакцию, как, например, реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана [19–21] (схема 1).

В качестве функционального блока в искусственных фоточувствительных системах используют краун-соединения. Это макроциклические соединения, содержащие гетероатомы с неподеленными электронными парами, которые способны дотироваться на образование координационных связей с ионом металла. Одним из фундаментальных свойств этих молекул является их способность вместе с ионами или другими молекулами к самосборке в растворах в системы более высокой степени сложности [22, 23] (схема 2).

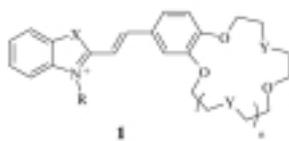
Таким образом, искусственные фоточувствительные системы на основе фотохромных соединений и краун-соединений схематично могут быть представлены следующим образом: гибридные молекулы, которые должны содержать фотоантенну, поглощающую квант света, и один или два краун-эфирных фрагмента, способных связывать ион металла.



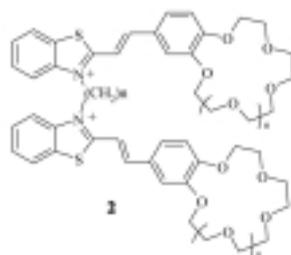
Если связать ковалентными связями фрагменты краун-соединения и фотохромного соединения таким

образом, чтобы, по крайней мере, один гетероатом макроцикла находился в сопряжении с хромофором, то самосборка в растворах в супрамолекулярные структуры позволит изменять спектральные и фотохимические характеристики фотохромного фрагмента молекулы, а с помощью света в свою очередь можно будет управлять самосборкой таких краунсодержащих молекул.

Этому условию удовлетворяют новые типы искусственных фоточувствительных систем на основе неописанных ранее краунсодержащих стирильных, бисстирильных и бутадиенильных красителей, гетарилфенилэтиленов, стильбенов, содержащих фотоперекрывающую двойную углерод-углеродную связь, а также спиронафтоксазинов и нафтопиранов, способных к фотоиндуцированной электроциклической реакции.



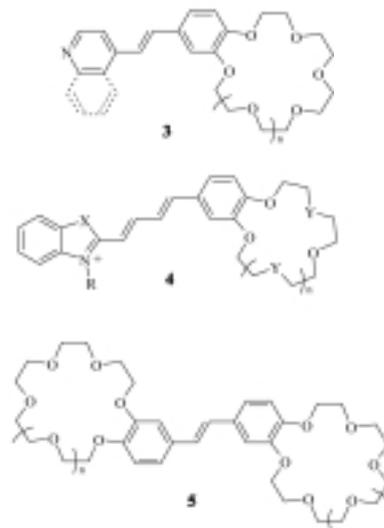
В системах первого типа — в краунсодержащих стирильных красителях (1) мы варьировали гетероциклический остаток, заместители при атоме азота гетероциклического остатка, размер и природу краун-эфирного фрагмента.



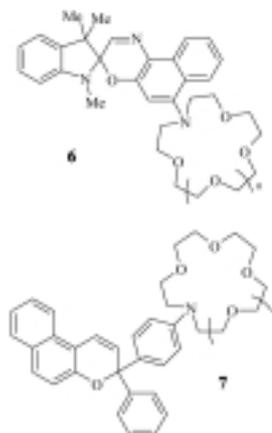
Второй изученный тип систем — бискраунсодержащие стирильные красители (2), в которых два фрагмента красителя соединены ковалентным мостиком. В этом случае оба краун-эфирных фрагмента способны одновременно участвовать в комплексообразовании.

Третий тип фоточувствительных систем — краунсодержащие гетарилфенилэтилены (3), в которых

использовались различные гетероциклические остатки и краун-эфирные фрагменты.



Четвертый тип — краунсодержащие бутадиенильные красители (4), в которых варьировались гетероциклический остаток, заместитель у атома азота и краун-эфирный фрагмент. В бискраунсодержащих стильбенах (5), спиронафтоксазинах (6) и нафтопиранах (7) мы варьировали размер краун-эфирных фрагментов.



РЕАКЦИЯ ТРАНС-ЦИС-ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ

Анион-«накрытые комплексы»

На первом этапе наших исследований мы изучили самосборку и фотохимические превращения краунсодержащих стирильных красителей с участием ионов металлов. Различие между несодержащим (8) и

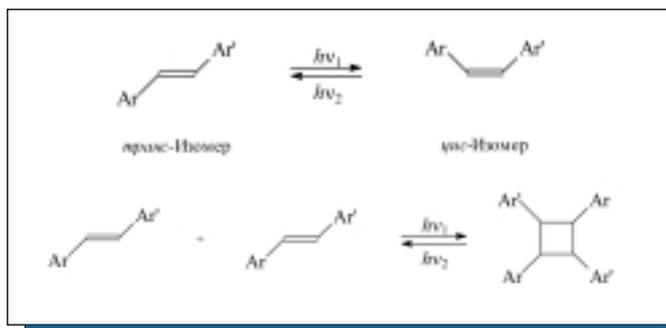


СХЕМА 1

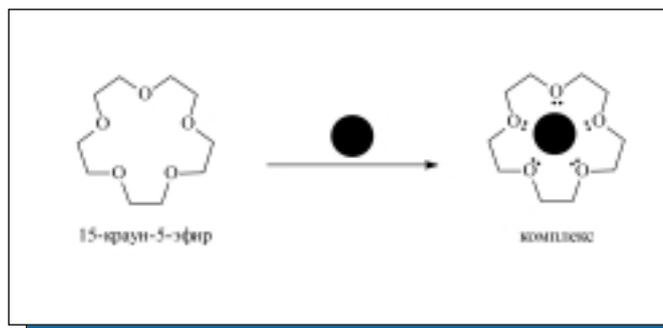


СХЕМА 2

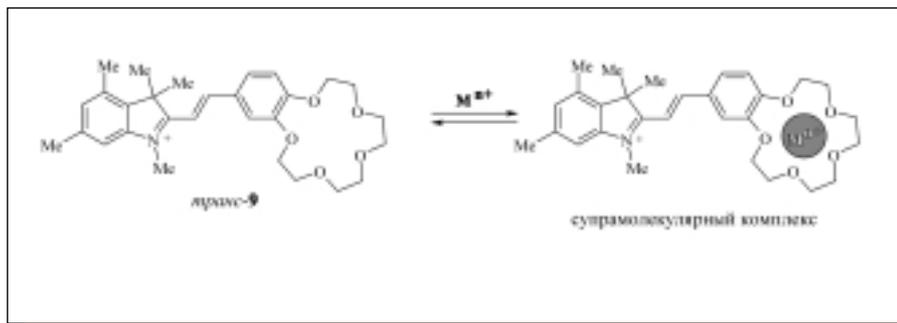


СХЕМА 3

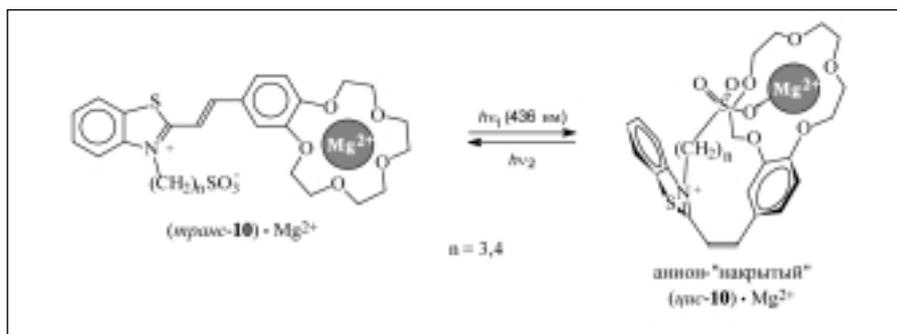


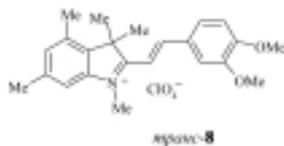
СХЕМА 4

наименьший — в случае ионов бария [24] (рис. 1).

В случае стирилового красителя (10, $n = 3$), у атома азота которого находится заместитель с терминальной сульфогруппой, обладающей лигандными свойствами, мы наблюдали еще более интересное поведение. Эта группа в *транс*-форме красителя не способна дотягиваться до иона металла, находящегося в краун-эфирной полости, однако в *цис*-форме образуется достаточно прочная координационная связь с ионом металла. Такой анион-«накрытый» комплекс при комнатной температуре стабилен [33] (схема 4).

При этом длинноволновые максимумы поглощения *транс*- и *цис*-формы отличаются очень сильно, почти на 70 нм (рис. 2), что позволяет осуществлять полное молекулярное фотопереключение из *транс*- в

содержащим краун-эфирный фрагмент (9) красителями обнаружилось при добавлении в раствор ионов металлов [24].



В случае краунсодержащего красителя (9) в спектрах поглощения наблюдались значительные гипсохромные (коротковолновые) сдвиги длинноволнового максимума поглощения [24] (схема 3).

Эти гипсохромные сдвиги зависели от природы добавленного иона металла [24–32]. Для данного красителя максимальный сдвиг наблюдался в случае ионов магния и

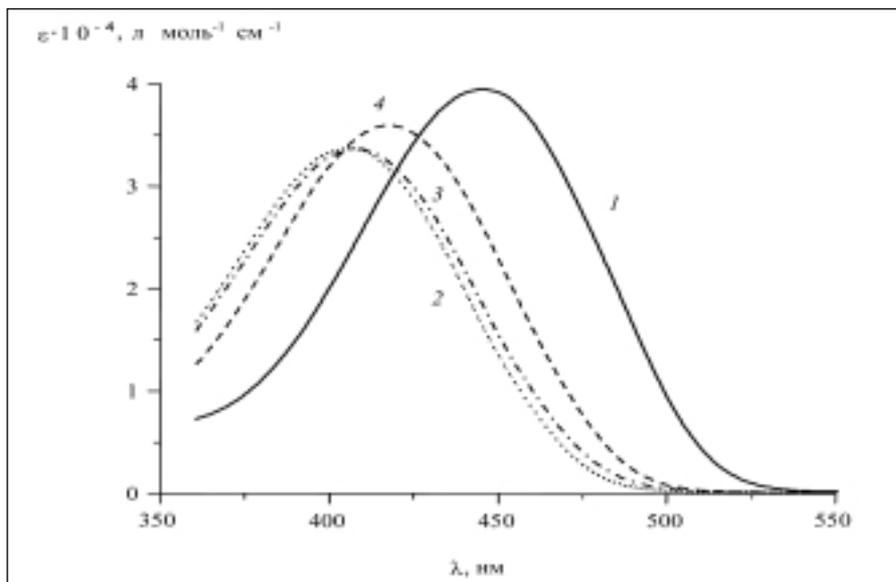


РИСУНОК 1 | Спектры поглощения *транс*-9 (1) и его комплексов с катионами магния (2), кальция (3) и бария (4) в MeCN.

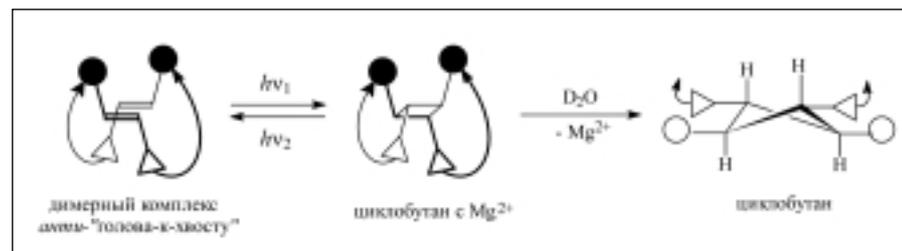


СХЕМА 8

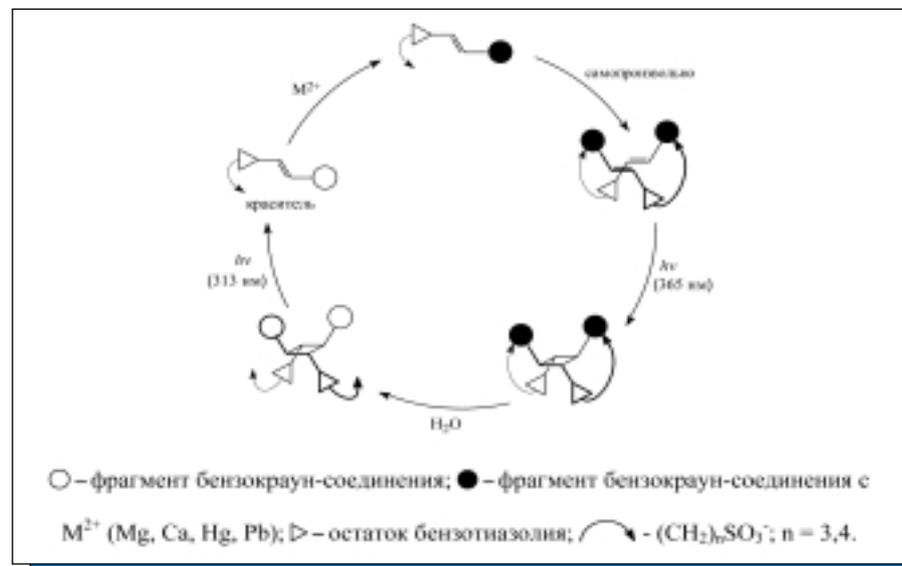


СХЕМА 9

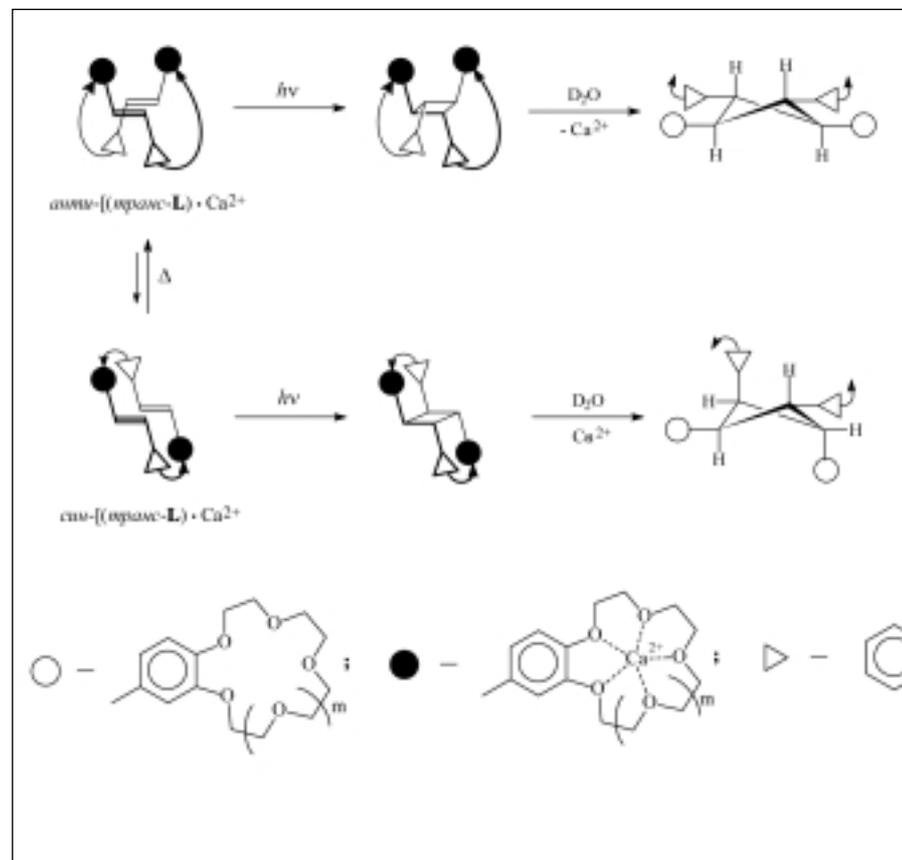


СХЕМА 10

ствии ионов металлов красители собираются самопроизвольно в димерные комплексы, в которых протекает фотоизомеризация стироловых красителей, причем для полной изомеризации димерного комплекса в анион-«накрытый» комплекс необходимо два кванта света. Образующийся анион-«накрытый» комплекс может быть вновь превращен в *транс*-форму при облучении светом с более короткой длиной волны [10, 43].

РЕАКЦИЯ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Димерные и псевдодимерные комплексы

Поскольку в растворе комплексы *транс*-изомеров красителей существуют в виде димерных комплексов [51, 37], мы предположили, что двойные связи в них могут располагаться достаточно близко друг к другу. Это позволяло также предположить возможность протекания при фотооблучении реакции [2+2]-циклоприсоединения. Действительно, при длительном облучении мы получили фотопродукт, который, по данным ЯМР, представлял собой производное циклобутана (схема 8). На *рис. 3* представлен УФ-спектр полученного циклобутана, причем образовывался единственный изомер из одиннадцати теоретически возможных. То есть реакция протекала строго стереоспецифически [52, 53].

Обнаружилось также, что при фотооблучении циклобутана светом с более короткой длиной волны он вновь мог количественно превращаться в исходный димерный

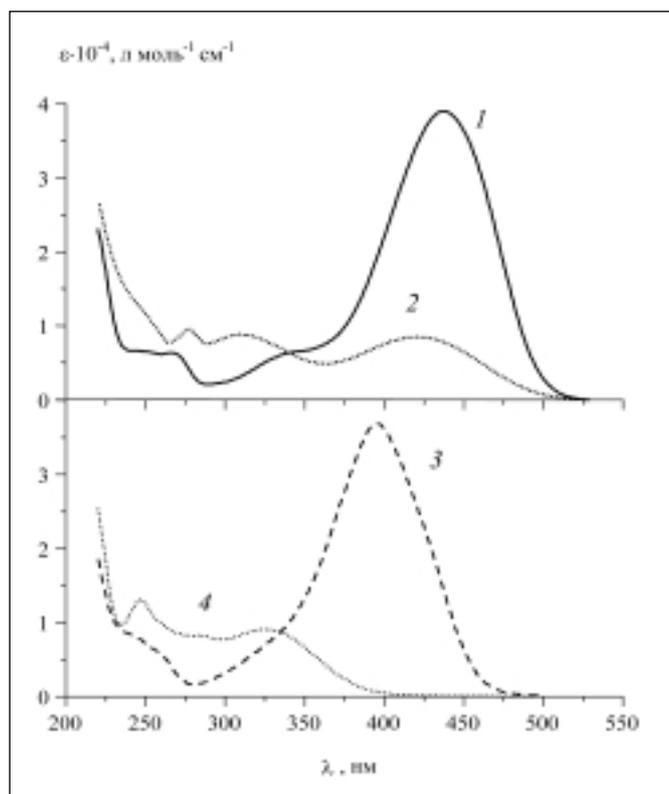


РИСУНОК 2 | Спектры поглощения *транс*-10 ($n = 3$) (1), *цис*-10 (2) и их комплексов с катионом магния (3 — (*транс*-10) · Mg^{2+} , 4 — (*цис*-10) · Mg^{2+}) в MeCN.

ТАБЛИЦА 1 | Значения квантовых выходов реакции фотоциклоприсоединения для комплексов стирильных красителей (L) с катионом кальция (n и m относятся к схеме 10).

Краситель	$n = 3$ $m = 1$	$n = 4$ $m = 1$	$n = 3$ $m = 2$	$n = 4$ $m = 2$
Φ	0.001	0.01	0.0004	0.06

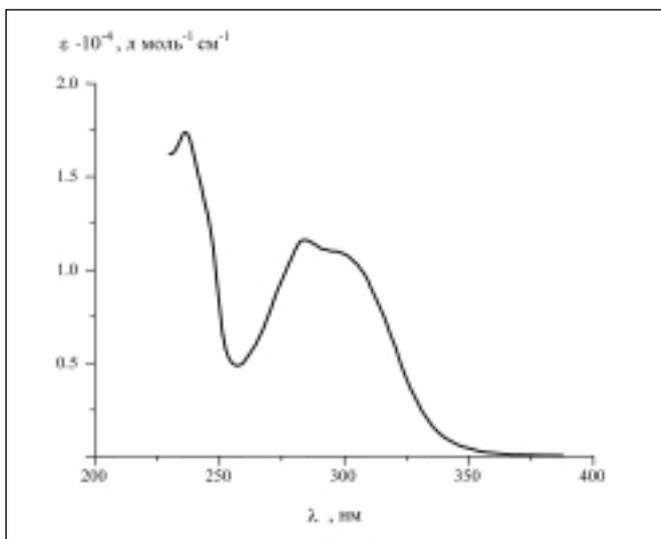


РИСУНОК 3 | Спектр поглощения циклобутана, полученного при фотолизе светом с $\lambda = 365$ нм комплекса *транс*-10 ($n = 3$) с катионом магния в MeCN.

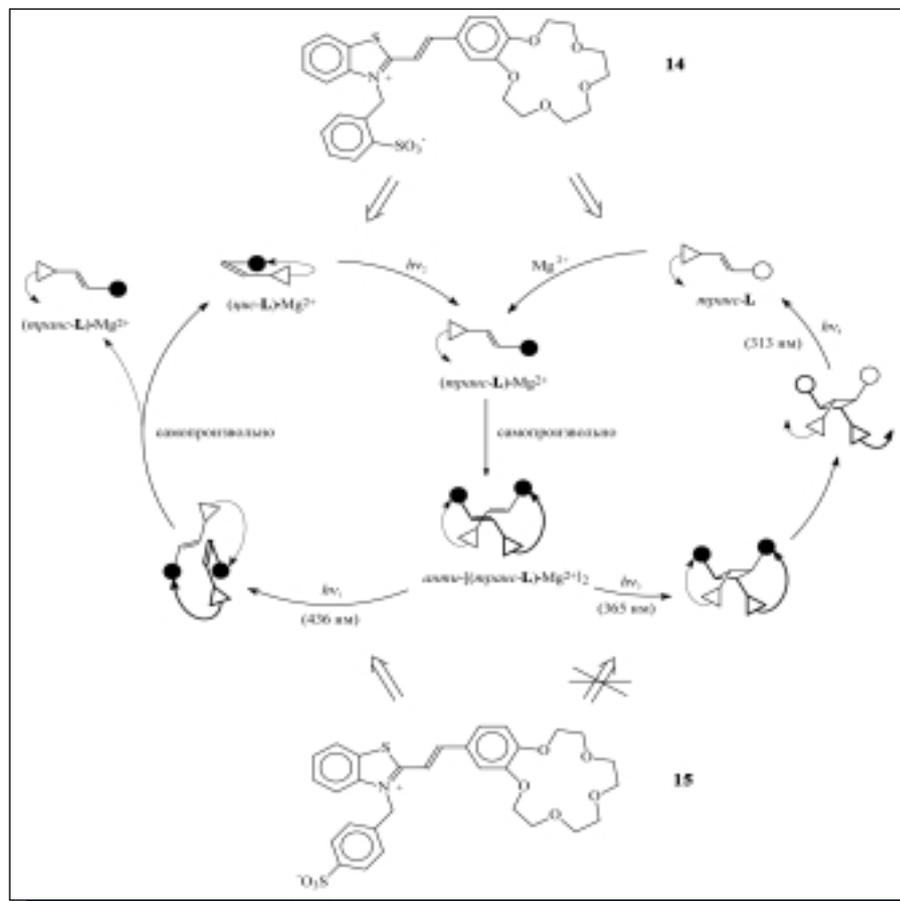


СХЕМА 11

комплекс. Кроме того, было найдено, что константа комплексообразования циклобутана с ионом металла намного превосходит константу комплексообразования *транс*-изомера красителя. Таким образом, и в этом случае мы управляем комплексообразованием с помощью света. То есть димерный комплекс также представляет собой простейшее фотопереключаемое молекулярное устройство, у которого управляемой является функция комплексообразования. В отличие от анион-«накрытого» комплекса, образовавшийся циклобутан — новый тип молекул-хозяев, обладающих дитопными свойствами.

Весь цикл превращений в растворе с участием циклобутана представлен на *схеме 9*. Таким образом, с помощью ионов металла мы можем собирать димерные комплексы, проводить в этих комплексах реакцию фотоциклоприсоединения, вновь разбирать при необходимости супрамолекулярные системы на исходные компоненты [10, 54, 55].

Представляет интерес тот факт, что реакция образования циклобутанов очень чувствительна к малейшим изменениям структуры исходных красителей (схема 10) [46].

В табл. 1 видно, что изменение длины заместителя при атоме азота гетероциклического остатка всего лишь на одно метиленовое звено приводит к изменению квантового выхода реакции циклоприсоединения в 150 раз [46].

Таким образом, для эффективного протекания реакции циклоприсоединения необходима очень тонкая юстировка положения одной молекулы красителя относительно другой в супрамолекулярной системе.

С точки зрения использования стироловых красителей в молекулярной электронике чрезвычайно важно, чтобы соединения могли вступать в различные типы фотохимических превращений, т.е. обладать мультифотохромными свойствами. Такие молекулы мы синтезировали и исследовали [44, 45]. На схеме 11 представлен краситель (14), способный образовывать как анион-«накрытый» комплекс, так и вступать в реакцию фотоциклоприсоединения, а также краситель (15), способный давать только анион-«накрытый» комплекс.

Нами были исследованы краун-содержащие стироловые красители (16), способные давать при фотооблучении только продукт циклоприсоединения и не образовывать анион-«накрытый» комплекс (схема 12) [56, 57]. Оказалось, что эти красители также дают единственный циклобутан из одиннадцати теоретически возможных, т.е. реакции проте-

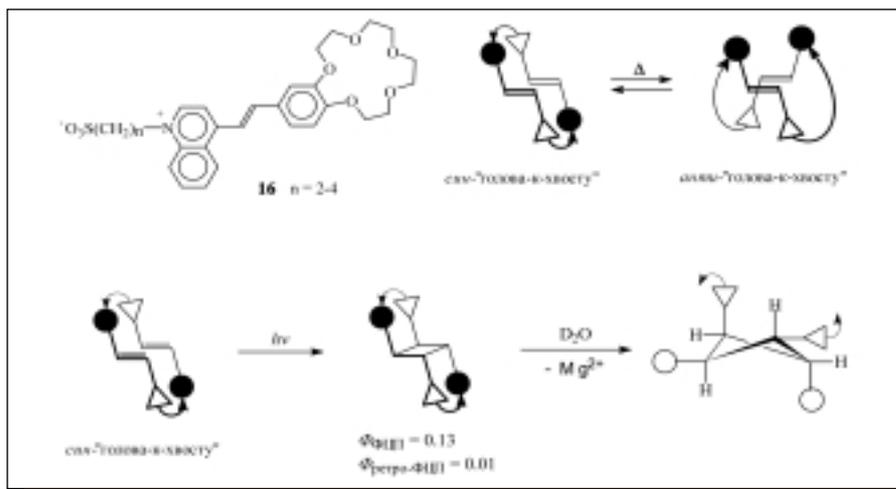


СХЕМА 12

кали стереоспецифически, однако пространственное строение этих циклобутанов было иное, чем в предыдущих случаях. Мы попытались разобраться в причине такого поведения красителя. При исследовании методом ЯМР реакционной смеси обнаружилось, что на самом деле в ней присутствуют оба вида димерных комплексов: *син*-«голова-к-хвосту» и *анти*-«голова-к-хвосту». Однако только первый комплекс дает при фотооблучении циклоаддукт.

Исследование пространственного строения этих димерных комплексов методами молекулярной механики показало, что только в первом комплексе двойные связи расположены наиболее благоприятно относительно друг друга. Во втором димерном комплексе не только двойные связи располагаются перпендикулярно друг другу, но и плоскости красителей взаимно перпендикулярны. То есть во втором димерном комплексе реакция [2+2]-цик-

лоприсоединения не может протекать по стерическим причинам [52, 58].

На втором этапе исследований мы изучали самосборку супрамолекулярных систем из краунсодержащих стироловых красителей с помощью водородных связей и исследовали возможность протекания в них реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения.

Известно, что краун-эфиры связывают первичные ионы аммония путем образования трех водородных связей с аммонийной группой. Введение аммонийалкильного заместителя у атома азота гетероциклического остатка стиролового красителя дало возможность получить в растворе димерные комплексы в отсутствие ионов металлов в результате спонтанной самосборки молекул красителя [59, 60] схема 13.

Структура димерного комплекса подтверждается данными ЯМР. При образовании димерных комплексов почти все сигналы протонов двой-

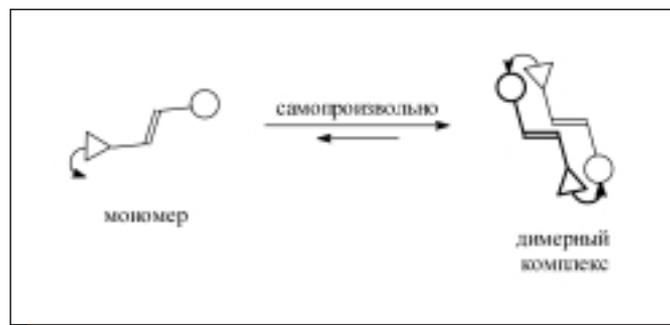


СХЕМА 13

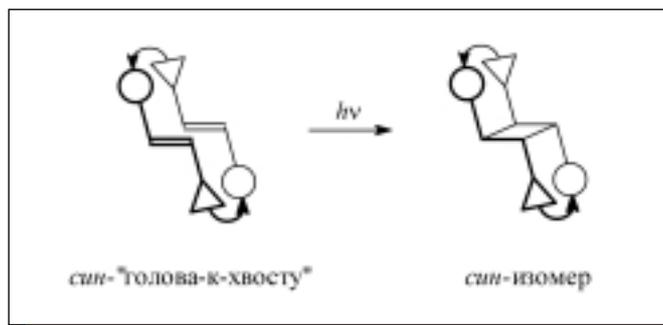


СХЕМА 14

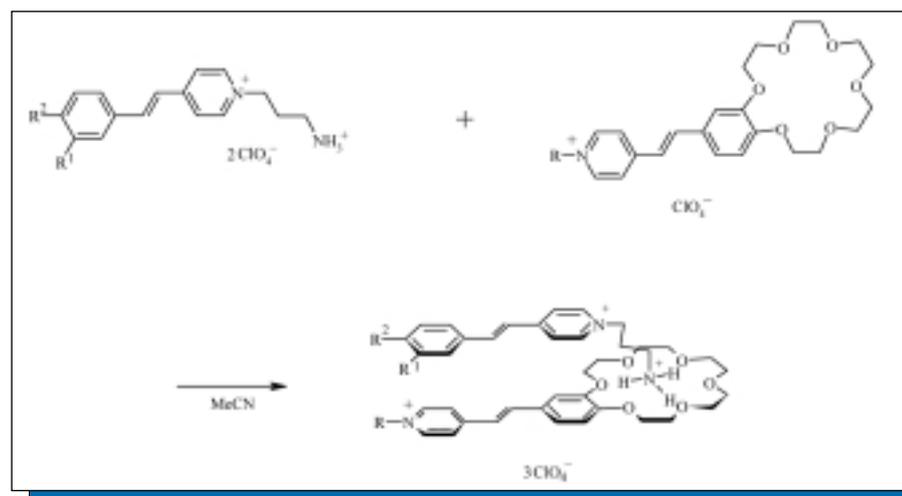


СХЕМА 15

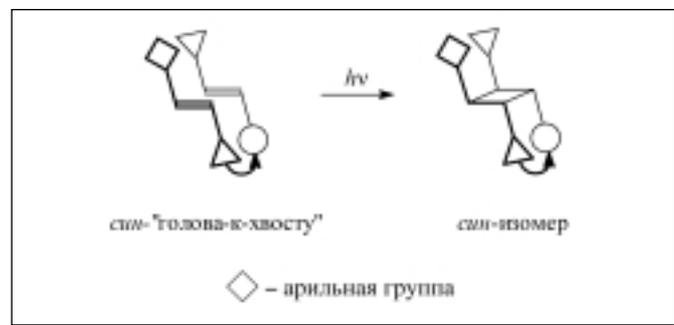


СХЕМА 16

ных связей и ароматических фрагментов красителя сдвигаются в сильные поля. Это может иметь место только при взаимном расположении фрагментов красителей один над другим. Использование метода конкурентного титрования позволило установить, что в ацетонитриле все изученные стироловые красители существуют в виде димерных комплексов. Их высокая устойчивость ($\lg K_d$ до 8.03) достигается, по-видимому, почти полностью за счет водородных связей [59, 60].

Мы исследовали пространственное строение димерных комплексов методом рентгеноструктурного анализа. Следует обратить внимание на близкое и практически параллельное расположение сопряженных фрагментов красителя, а также благоприятную для протекания реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения ориентацию двойных связей молекул [59].

Неудивительно, что в случае ряда краунсодержащих стироловых красителей и его ближайших структур-

ных аналогов удалось осуществить в растворе стереоспецифическую реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения (схема 14). В результате наших исследований было установлено, что для эффективного протекания этой реакции оптимальным является наличие в молекуле красителя аммонийпропильного заместителя, пиридинового или хинолинового остатка и фрагмента 18-краун-6-эфира (табл. 2) [59, 60].

Облучение монокристалла димерного комплекса (17) позволило осуществить реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения без его разрушения, что является достаточно редким случаем для топохимических реакций. По-видимому, это связано с тем, что пространство, занимаемое исходным димерным комплексом, достаточно велико по объему и соответствует по форме для образующегося циклобутана. Обнаруженное свойство позволяет рассчитывать на использование кристаллов этих новых фоточувствительных супрамолекулярных систем для записи и хранения информации [59, 61].

Мы предположили, что для построения супрамолекулярных систем, подходящих для осуществления в них реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, достаточно, чтобы аммонийалкильный заместитель имел только один компонент комплекса. Возможно, стэкинг-взаимодействия в таких псевдодимерных комплексах будут ориентировать отдельные фрагменты компонентов благоприятно для взаимодействия их по схеме [2+2]-фотоциклоприсоединения.

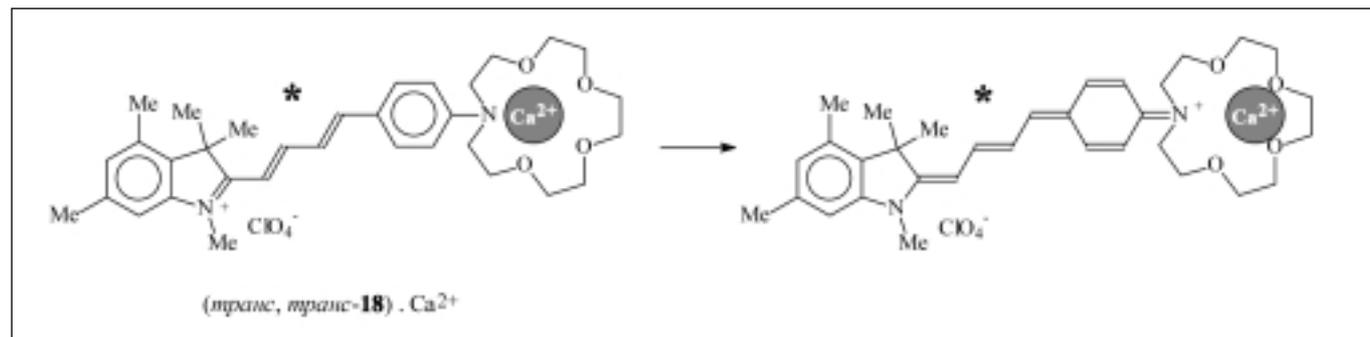
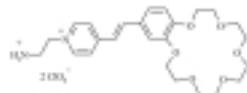
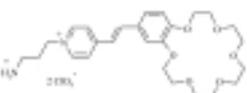
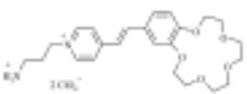
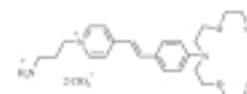


СХЕМА 17

Действительно, добавление одного компонента к другому приводило в спектрах ЯМР к заметному сдвигу практически всех сигналов протонов двойных связей и ароматических фрагментов красителей в сильные поля, что свидетельствовало о взаимном расположении компонентов в комплексе один над другим [60, 62] (схема 15).

Измерения констант устойчивости псевдодимерных комплексов показали, что они мало зависят от природы заместителей в бензольном цикле аммонийпропильного производного стирилового красителя. Они достаточно высоки для успешного осуществления в них реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения.

ТАБЛИЦА 2 | Значения выходов циклобутанов в MeCN, время облучения 4 ч.

Краситель	Выход, %	Краситель	Выход, %
	100	 (17)	33
	100		0
	40		0

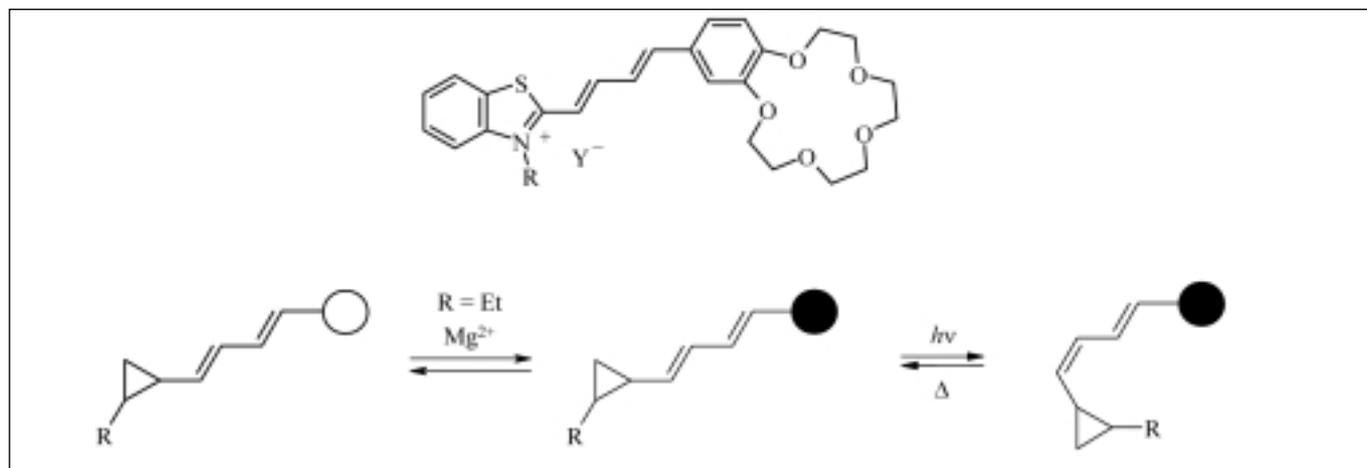


СХЕМА 18

Облучение псевдодимерных комплексов приводило к образованию циклобутанов, причем наблюдалось во всех случаях образование одного из многих возможных изомеров циклобутана (схема 16), что указывает на решающую роль супрамолекулярной

предорганизации для стереоспецифического протекания этой фотореакции.

Представляло интерес исследовать, как влияет вторая двойная углерод-углеродная связь в краунсодержащих бутадиенильных красителях

на их способность к комплексообразованию и фотохимические свойства. Был сделан рентгеноструктурный анализ ряда красителей этого типа и обнаружено, что хромофорная система при введении второй двойной связи остается плоской благодаря

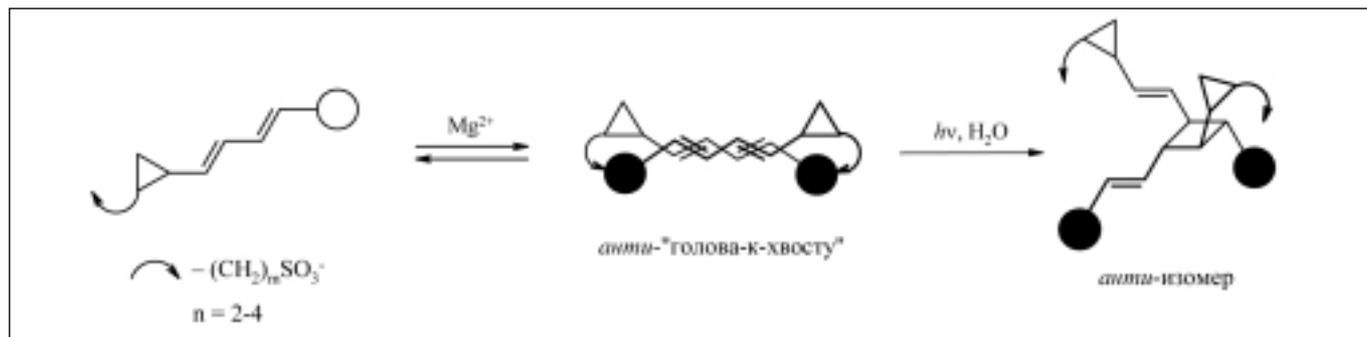


СХЕМА 19

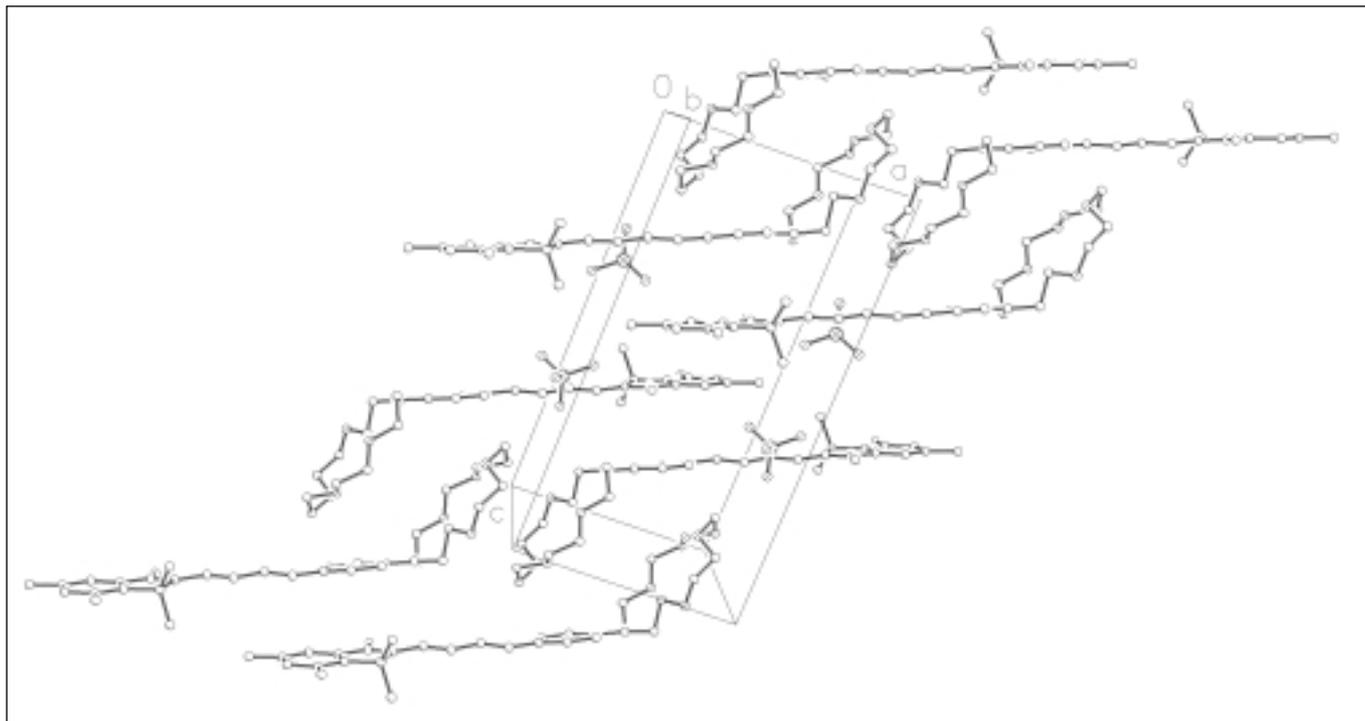


РИСУНОК 4 | Упаковка структурных единиц транс, транс-18 в кристалле.

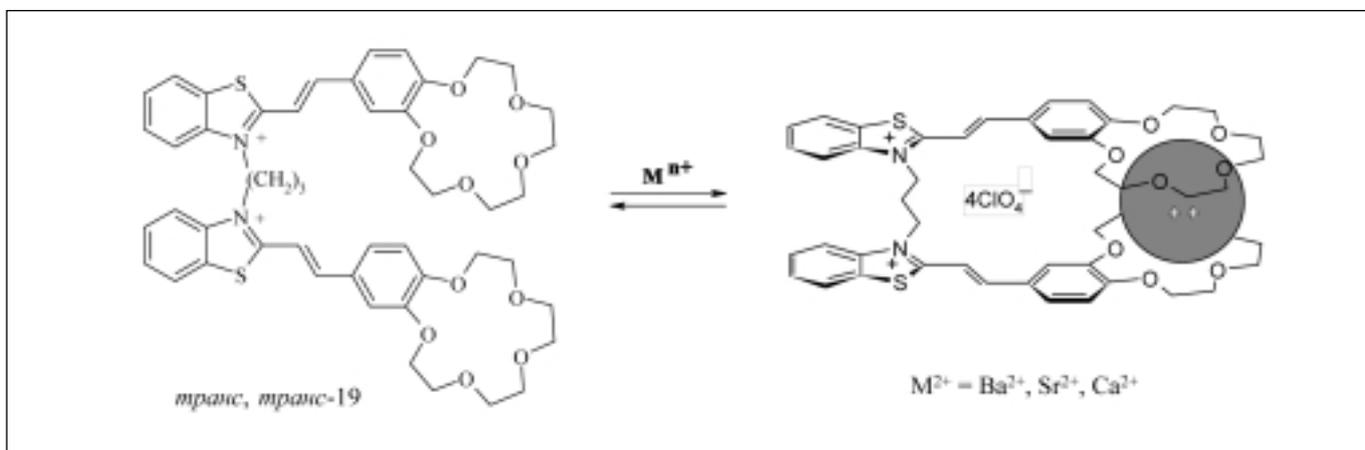


СХЕМА 20

высокой степени сопряжения между различными неперекрывающимися фрагментами красителя [63–65] (рис. 4).

В ряду бутадиенильных красителей мы обнаружили пример простейшего фотоуправляемого молекулярного устройства с временем переключения 20 пс. В комплексе красителя (18) ион кальция имеет координационные связи со всеми гетероатомами (схема 17), однако при облучении светом связь кальций-азот разрывается и вновь образуется при переходе из возбужден-

ного в основное состояние. Таким образом, в этом фотопереключаемом молекулярном устройстве управляемой является функция образования связи кальций-азот [63, 66–69].

При добавлении к краунсодержащим бутадиенильным красителям ионов магния наблюдается образование комплексов, при облучении которых светом протекает реакция *транс-цис*-изомеризации (схема 18) [65]. Методом ЯМР было установлено, что фотоизомеризации подвер-

гается двойная связь, расположенная рядом с гетероциклическим остатком.

Если у атома азота остатка бензотиазолия бутадиенильного красителя находится заместитель с терминальной сульфогруппой, добавление ионов магния вызывает образование димерного комплекса. Облучение светом этого комплекса приводит к регио- и стереоспецифической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (схема 19). Она идет с участием только одной двойной

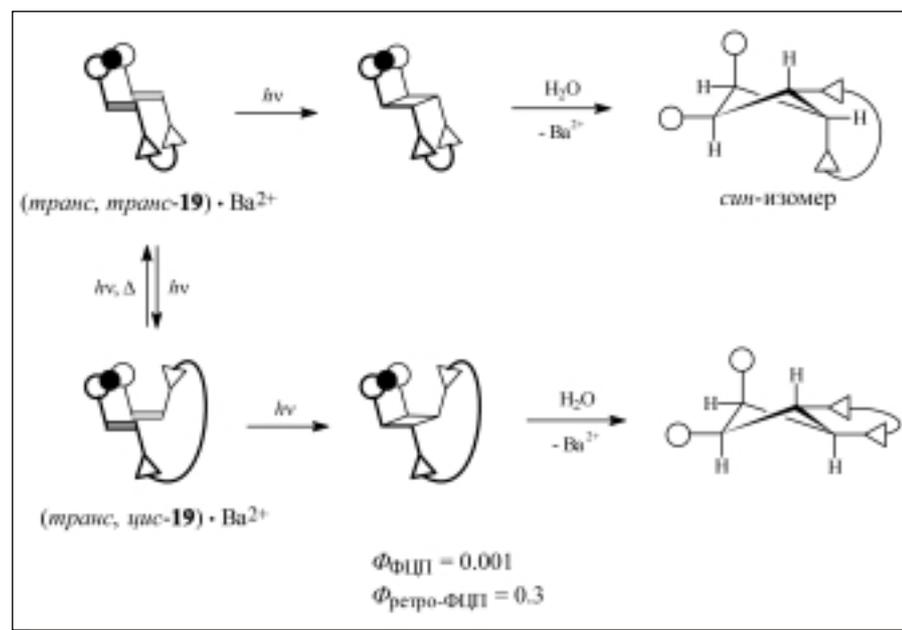


СХЕМА 21

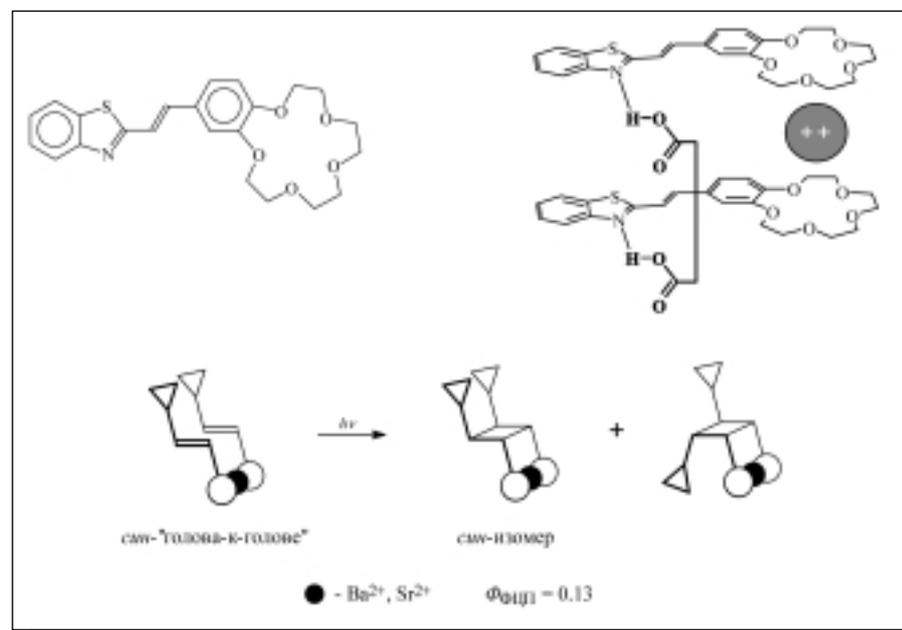


СХЕМА 22

связи бутадиенильного красителя. При этом образуется единственный из многих возможных изомеров циклобутана. Реакция протекает с квантовыми выходами, достигающими 0.35, существенно более высокими, чем в случае стироловых красителей [70].

Сэндвичевые, биссэндвичевые и псевдосэндвичевые комплексы

Интересные результаты были нами получены при исследовании ком-

плексообразования бискраунсодержащих красителей. В этом случае два краун-эфирных фрагмента одновременно могут участвовать в связывании ионов большого ионного радиуса, таких как ионы бария, стронция и кальция, с образованием сэндвичевого комплекса [71, 72] (схема 20).

Такие молекулы называют «молекулярными пинцетами». Отличие наших соединений от описанных ранее состоит в том, что в литературе отсутствуют сведения о сэндвичевых комплексах, в которых краун-

эфирные фрагменты связаны с хромофорами. Следует также обратить внимание на то, что хромофорные системы в нашем сэндвичевом комплексе находятся друг над другом. Это приводит к их взаимодействию, что, соответственно, отражается на спектрах поглощения. Поэтому величины гипсохромных сдвигов при комплексообразовании здесь аномально большие. Нам удалось сделать рентгеноструктурный анализ сэндвичевого комплекса краунсодержащего стиролового красителя с ионом калия. Сопряженные фрагменты этого комплекса благодаря стэкинг-взаимодействиям также располагаются один над другим [73], что благоприятствует протеканию реакции фотоциклоприсоединения в сэндвичевых комплексах. Так, облучение комплекса с ионом бария бискраунсодержащего стиролового красителя (19) приводит к образованию двух изомерных циклобутанов, а также к увеличению прочности связывания иона металла (схема 21). При этом «молекулярный пинцет» превращался в «молекулярный капкан», а при фотооблучении в максимум поглощения циклобутанов протекала обратная реакция с образованием исходного сэндвичевого комплекса. Квантовый выход обратной реакции был намного выше, чем прямой реакции, что, возможно, связано со стерическими напряжениями в образующихся циклобутанах [71].

Было установлено, что присутствие ковалентного мостика, связывающего два фрагмента непределельного соединения, не является необходимым условием протекания реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения. При добавлении ионов большого ионного радиуса к гетарилфенилэтанам также образуются сэндвичевые комплексы с преобладающей конформацией, представленной на схеме 22. Облучение их светом приводило к образованию с высоким квантовым выходом смеси двух циклобутанов, содержащей больше *син*-изомера. На соотношение изомеров циклобутанов в смеси можно эффективно влиять, добавляя в ис-

ходный раствор двухосновные кислоты, что существенно увеличивает содержание *син*-изомера. Наблюдаемый эффект связан, по-видимому, с дополнительной стабилизацией конформации сэндвичевого комплекса, благоприятной для реакции фотоциклоприсоединения, молекулой кислоты посредством образования двух водородных связей [74].

Новые возможности самосборки фоточувствительных супрамолекулярных систем появляются при исследовании комплексообразования бискраунсодержащего стильбена (20). Взаимодействие с ионами

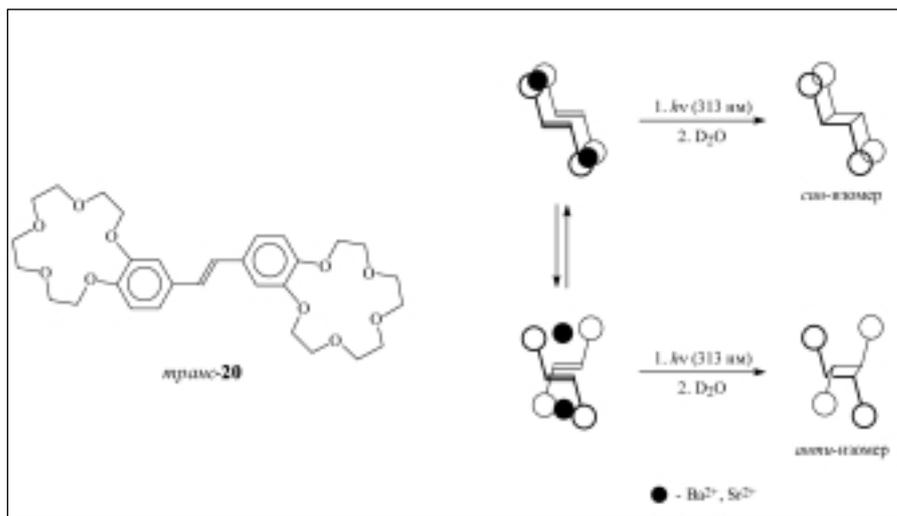


СХЕМА 23

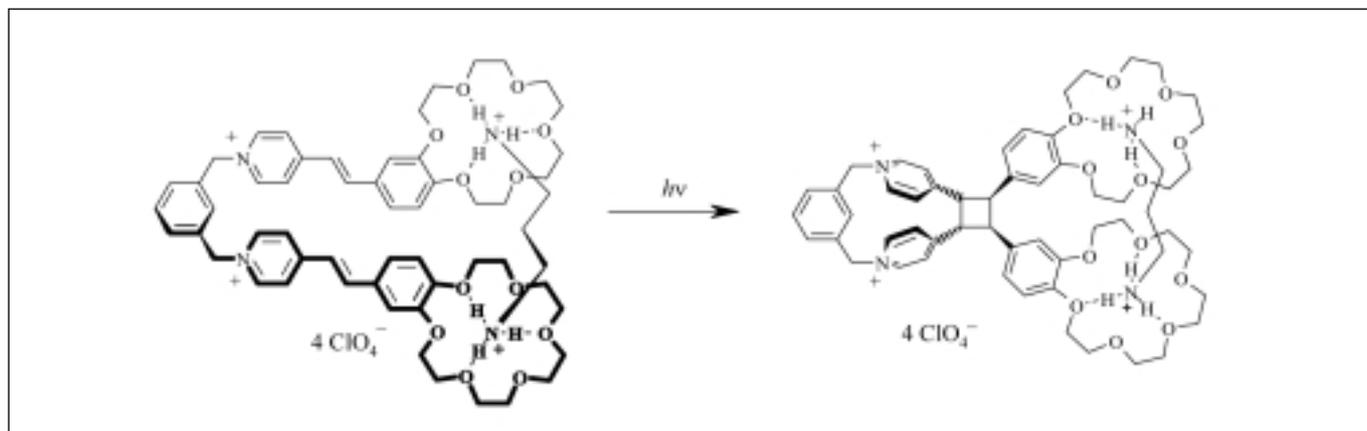


СХЕМА 24

магния и кальция приводит к образованию комплексов стехиометрии 1:1 и 1:2. С ионами большого ионного радиуса образуются, по-видимому, двойные сэндвичевые комплексы (схема 23). Исследование методом ЯМР позволяет сделать предположение о структуре таких комплексов. При образовании комплексов сигналы протонов двойных связей и ароматических фрагментов стильбена в основном сдвигаются в сильные поля. Это может происходить только в случае, если протоны одного компонента попадают в конуса экранирования другого компонента, т.е. при их взаимном расположении один над другим [75].

Дополнительные данные о структуре комплексов этого типа были получены при исследовании реакции [2+2]-циклоприсоединения би-

скраунсодержащего стильбена (20). Облучение светом комплексов стильбена с ионами большого ионного радиуса привело к образованию двух изомерных циклобутанов со значительным преобладанием в продуктах реакции *син*-изомера [75].

При исследовании бискраунсодержащих стироловых красителей возникают перспективные возможности для самосборки фоточувствительных супрамолекулярных систем с участием водородных связей [76, 77]. Так, добавление перхлората пропандиаммония к красителю этого типа приводит за счет формирования водородных связей с двумя краун-эфирными фрагментами к появлению псевдосэндвичевого комплекса. Облучение этого псевдосэндвичевого комплекса дает единственное производное цикло-

бутана, которое по данным ЯМР имеет строение *син*-изомера [77] (схема 24).

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА

Бимолекулярные и тримолекулярные комплексы с переносом заряда

Мы предположили, что образование водородных связей может быть использовано для значительного увеличения устойчивости комплексов с переносом заряда и для пространственной предорганизации компонентов комплекса для более эффективного взаимодействия [78, 79]. В качестве акцепторных компонентов были выбраны производные аналогов виологена [80], содержащие аммонийные

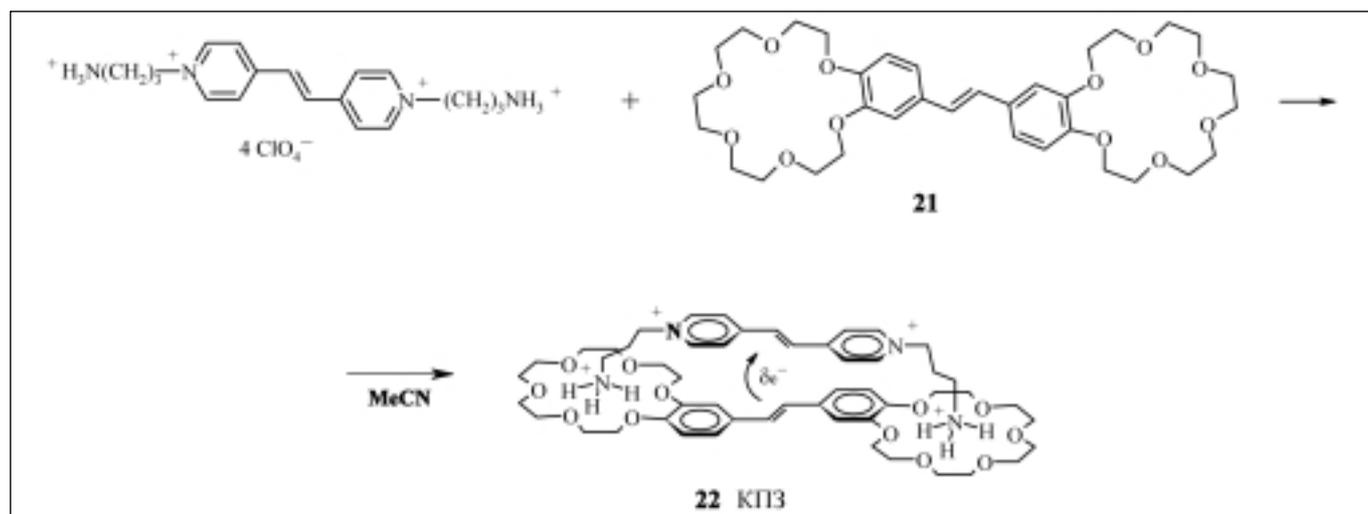


СХЕМА 25

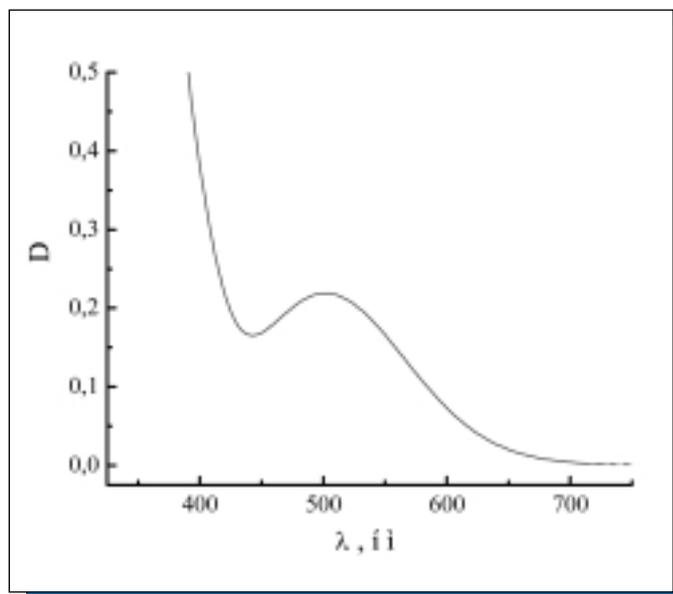


РИСУНОК 5 | Спектр поглощения комплекса **22** с переносом заряда в MeCN.

(схема 26). Этот процесс сопровождается исчезновением длинноволновой полосы переноса заряда. Наиболее интересные изменения при этом происходят в спектрах флуоресценции. Исходный комплекс с переносом заряда не флуоресцирует, однако добавление ионов бария или кальция приводит к сильному разгоранию флуоресценции, которое обусловлено образованием комплексов стильбена с ионами металлов. Поскольку эта реакция ионселективная, комплексы с переносом заряда могут быть использованы в качестве флуоресцентных молекулярных сенсоров при определении ионов бария и кальция [85].

Эффект стабилизации с помощью водородных связей столь велик, что позволяет получать достаточно экзотические тримолекулярные комплексы с переносом заряда (схема 27). Действительно, при добавлении к комплексу (**22**) краунсодержащего стильбена (**21**) мы наблюдали в области 500 нм значительное увеличение интенсивности длинноволновой полосы переноса заряда [85]. В одном случае нам удалось расшифровать пространственную структуру тримолекулярного комплекса с переносом заряда с помощью рентгеноструктурного анализа. Полученные результаты подтвердили ранее высказанное предположение о координации аммонийных групп акцепторной компоненты с краун-эфирными фрагментами двух молекул стильбенов [86].

группы, которые, как известно, образуют с краун-эфирами посредством водородных связей прочные комплексы. В качестве донорного компонента был выбран бискраунсодержащий стильбен (**21**), способный к дитопному комплексообразованию [81]. При смешивании их бесцветных растворов возникает глубокая темно-коричневая окраска, указывающая на взаимодействие компонентов с образованием комплекса с переносом заряда (**22**) [78, 82-84] (схема 25).

Действительно, в спектре поглощения появляется характерная интенсивная полоса переноса заряда при 500 нм (рис. 5).

Спектры ЯМР позволяют определить структуру полученных комплексов с переносом заряда. При образовании комплексов сигналы протонов двойных связей и ароматических фрагментов сдвигаются в сильные поля. Это может происходить только в случае, если протоны одного компонента попадают в конусы экранирования другого компонента, т.е. при их взаимном расположении один над другим.

Добавление ионов бария или кальция к растворам комплексов с переносом заряда приводит к вытеснению акцепторного компонента и образованию комплексов краунсодержащего стильбена с ионами металлов

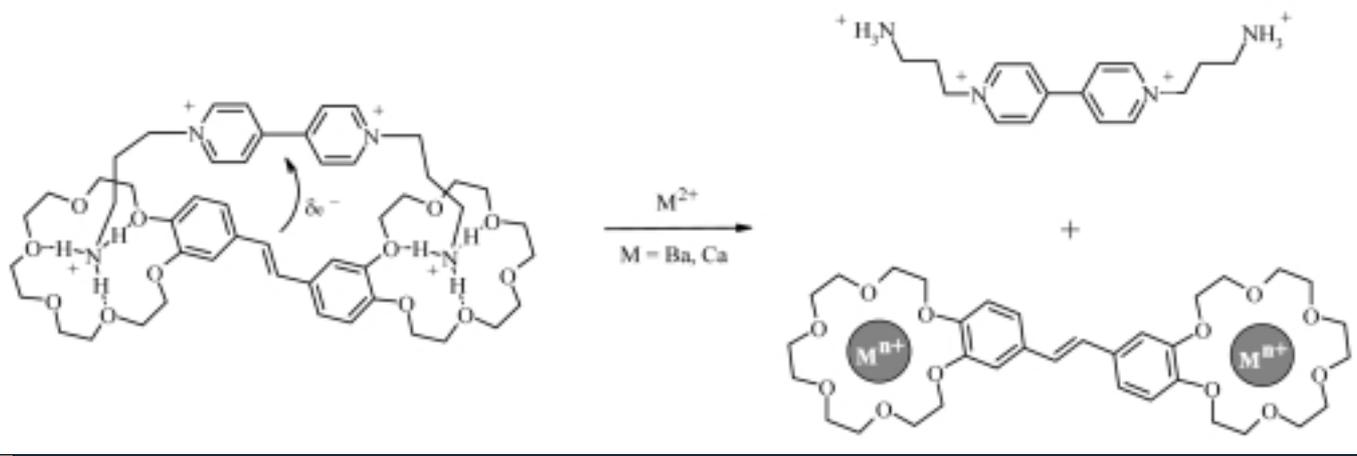


СХЕМА 26

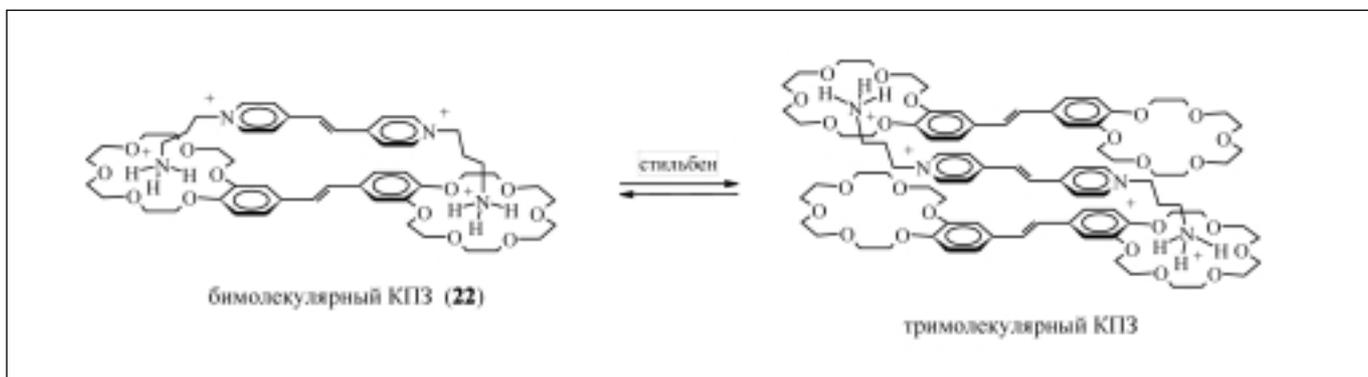


СХЕМА 27

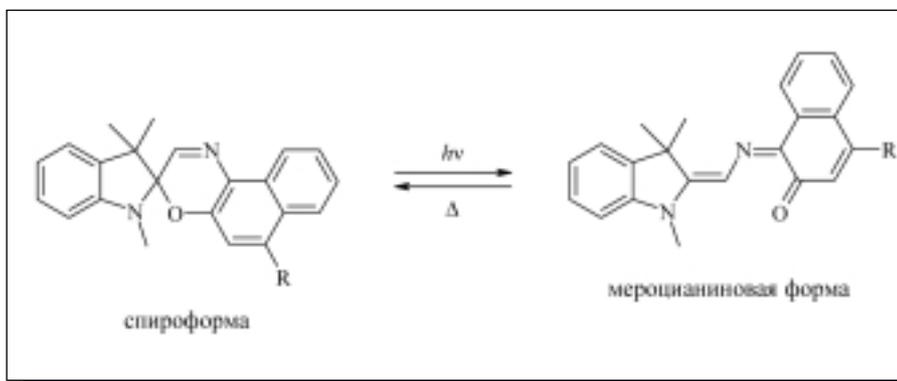


СХЕМА 28

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ЭЛЕКТРОЦИКЛИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

Комплексы мероцианиновых форм

Известно, что спироафтоксазины обладают выраженными фотохромными свойствами и высокой устойчивостью к фотодеградации, что сделало их перспективными для практического применения [88, 89]. Можно было ожидать, что краунсодержащие спироафтоксазины, которые претерпевают фотоиндуцированную изомеризацию между электрически нейтральной спироформой и цвиттерионной мероцианиновой формой (схема 28), будут изменять при этом свою комплексообразующую способность.

В этой связи представляют интерес спироафтоксазины, содержащие сопряженный с хромофором краун-эфирный фрагмент (23), поскольку в этом случае следует ожидать наибольшего влияния на их

Нами была изучена динамика возбужденных состояний бимолекулярного (22) и тримолекулярного комплексов с переносом заряда с помощью фемтосекундной спектроскопии [87]. Возбуждение в полосе поглощения комплекса 1:1 с переносом заряда ведет к самому низкому возбужденному состоянию с переносом электрона. После очень быстрой внутренней колебательной релаксации возбуж-

денное состояние переходит в основное состояние в результате обратного переноса электрона с временной константой 540 фс. Тримолекулярный комплекс демонстрирует очень похожую динамику возбужденного состояния, но обратный перенос электрона в этом случае происходит в 2 раза медленнее, что, вероятно, связано с большей делокализацией электрона.

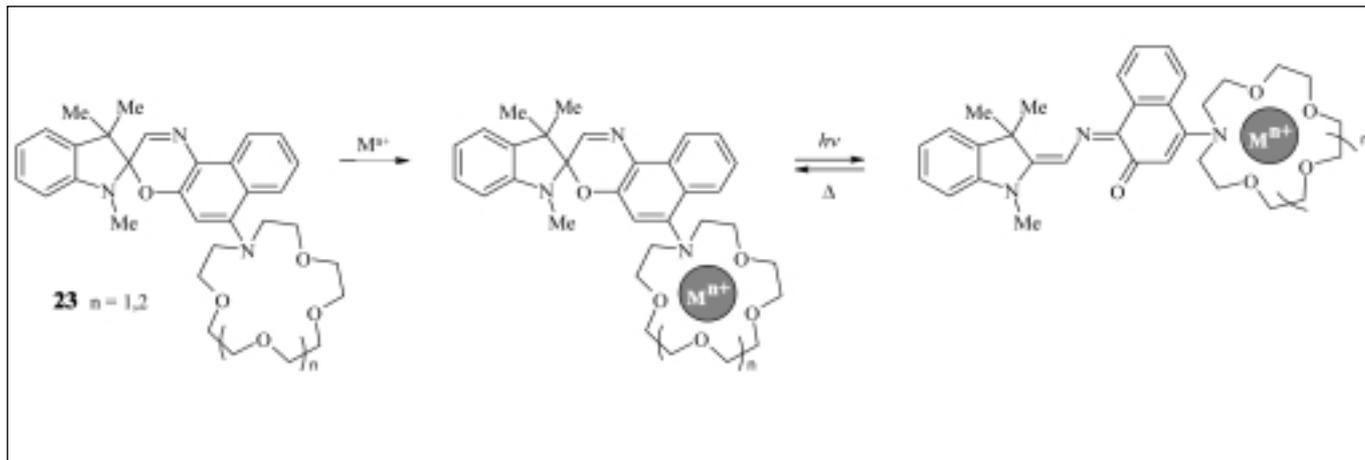


СХЕМА 29

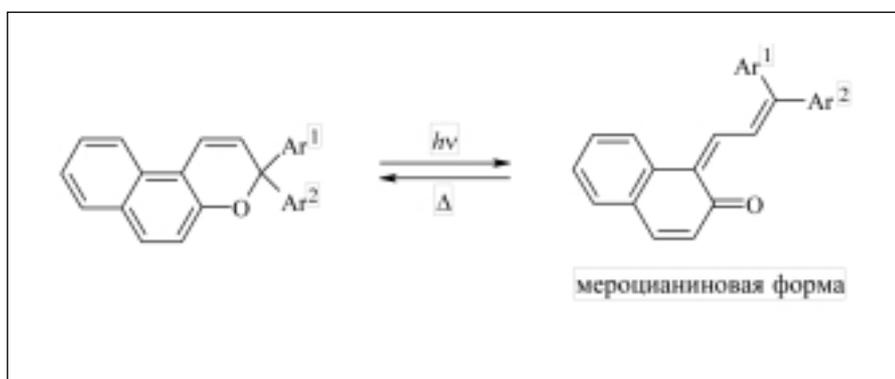


СХЕМА 30

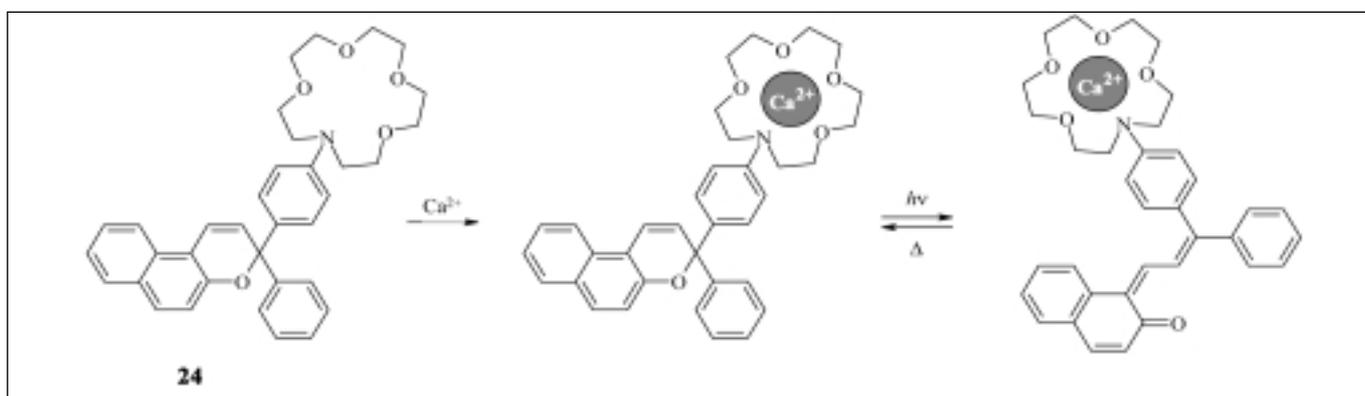


СХЕМА 31

даря их применению в фотохромных оптических линзах и перспективных материалах для записи и хранения информации [91]. Как и в случае спироафтоксазинов, фотохромизм нафтопиранов включает в себя разрыв связи O-C пиранового кольца в результате электроциклической реакции (схема 30).

Среди краунсодержащих нафтопиранов наибольший интерес представляют соединения, у которых краун-эфирный фрагмент находится

спектральные и фотохимические свойства. Добавление к ним катионов щелочных и щелочноземельных металлов приводит к образованию комплексов по краун-эфирному фрагменту (схема 29). При облучении светом происходит их фотоизомеризация из спироформы в мероцианиновую, которая характеризуется уменьшением скорости обратного термического превращения в спироформу. То есть комплек-

сообразование стабилизирует мероцианиновую форму [90].

При этом константы устойчивости комплексов мероцианиновой формы оказались ниже соответствующих констант для спироформы. Таким образом, фотоизомеризация (23) приводит к уменьшению их способности связывать катионы металлов.

Нафтопираны в последние годы вызывают большой интерес благо-

ся в арильной группе, т.к. в этом случае в результате облучения образуется мероцианиновая форма, включающая сопряженный краун-эфирный фрагмент на наиболее близком от хромофора расстоянии. Добавление катионов кальция к нафтопирану (24) приводит к связыванию краун-эфирным фрагментом. При облучении образуется окрашенная мероцианиновая форма комплекса (схема 31), при этом кон-

станта скорости темного обесцвечивания уменьшается [92].

Нами была измерена константа комплексообразования мероцианиновой формы с катионом кальция. Она оказалась почти на порядок меньше, чем у исходного нафтопирана (24).

Таким образом, как и в случае спинонафтоксазина, фотоизомеризация нафтопирана приводит к уменьшению его способности к связыванию катиона металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уникальный комплекс необходимых для построения фоточувствительных супрамолекулярных систем характеристик был найден у ранее неизученных краунсодержащих непредельных соединений, которые обладают 1) доступностью с точки зрения органического синтеза, 2) способностью к молекулярному фотопереключению с высокой

эффективностью, 3) мультифотохромными свойствами, т. е. способностью в зависимости от структуры претерпевать различные типы фотохимических превращений, 4) склонностью к самопроизвольной организации в разнообразные супрамолекулярные архитектуры.

Полученные нами результаты позволяют рассчитывать на достаточно широкое практическое использование краунсодержащих непредельных соединений и их комплексов: в качестве селективных хромо- и флуороионофоров [10, 24, 27, 29, 32], включая небольшие органические молекулы и катионы металлов; при создании фотохромных и фотофлуоресцентных материалов [10, 54, 59]; в качестве фотохромных ионофоров в фотоуправляемом транспорте ионов через мембраны [93]; в полимерных [28, 94] и фотопереключаемых пленках Ленгмюра—Блоджетт [95—100]; для оптической записи и хранения информации [10,

59]; для фотоуправляемой экстракции ионов металлов из воды; в молекулярной электронике при создании фотопереключаемых молекулярных устройств [10—12, 54]; в качестве лазерных красителей [66]; в качестве фотопереключаемых искусственных энзимов в фотодинамической терапии рака; в нанотехнологии при создании фотоуправляемых молекулярных машин.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Отделения и Президиума РАН, Министерства образования и науки РФ, Российского фонда фундаментальных исследований, Московского правительства, Международного научного фонда (ISF), INTAS, фонда CRDF, Немецкого научно-исследовательского общества (DFG), Royal Society (Великобритания), CNRS (Франция).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. С. 111.
2. Lindsey J.S. // *New J. Chem.* 1991. V. 15. P. 153.
3. de Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., McCoy C.P. // *Nature.* 1993. V. 364. P. 42.
4. Fox M.A. // *Acc. Chem. Res.* 1999. V. 32. P. 201.
5. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С., Аливисатоса П.М.: Мир, 2002.
6. Пул Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004.
7. Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2004. №7. С. 1303.
8. Balzani V., Scandola F. // *Comprehensive Supramolecular Chemistry* / Ed. Lehn J.-M. New York: Pergamon Press, 1996. V. 10. P. 687.
9. Kimura K. // *Coord. Chem. Rev.* 1996. V. 148. P. 41.
10. Громов С.П., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. № 4. С. 641.
11. Громов С.П. // *Российская наука: Выстоять и возродиться.* М.: Наука, 1997. С. 187.
12. Громов С.П. // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. 45. № 3. С. 116.
13. Мешлер Д. Биохимия. Химические реакции в живой клетке. М.: Мир, 1980. Т. 3. С. 5.
14. Уэйн Р. Основы и применения фотохимии. М.: Мир, 1991. С. 228.
15. Bouas-Laurent H., Castellani A., Desvergne J.-P., Lapouyade R. // *Chem. Soc. Rev.* 2001. V. 30. P. 248.
16. Kimura K., Sakamoto H., Nakamura M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2003. V. 76. P. 225.
17. Shinkai S. // *Comprehensive Supramolecular Chemistry* / Ed. Lehn J.-M. New York: Pergamon Press, 1996. V. 1. P. 671.
18. Органические фотохромы. / Под ред. Ельцова А.В. Л.: Химия, 1982. С. 120.
19. Барлтруп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978.
20. Photochromism: Molecules and Systems / Eds. Dürr H., Bouds-Laurent H. Amsterdam: Elsevier, 1990.
21. Разумов В.Ф., Алфимов М.В. // *Журн. науч. и прикл. фотографии.* 2003. Т. 48. №6. С. 28.
22. Cation Binding by Macrocycles. / Eds. Inoue Y., Gokel G.W. New York: Marcel Dekker, 1990.
23. Химия комплексов «гость-хозяин. Синтез, структуры и применения / Под ред. Фегтле Ф., Вебера Э. М. Мир, 1998.
24. Громов С.П., Фомина М.В., Ушаков Е.Н., Леднев И.К., Алфимов М.В. // *Докл. АН СССР.* 1990. Т. 314. №5. С. 1135.
25. Громов С.П., Фомина М.В., Чудинова Г.К., Барачевский В.А., Алфимов М.В. // *Докл. АН СССР.* 1991. Т. 321. №4. С. 739.
26. Lednev I.K., Fomina M.V., Gromov S.P., Stanislavsky O.B., Alfimov M.V., Moore J.N., Hester R.E. // *Spectrochim. Acta.* 1992. V. 48A. №7. P. 931.
27. Громов С.П., Фомина М.В., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1993. №9. С. 1625.
28. Алфимов М.В., Громов С.П., Назаров В.Б., Пилюгина О.М., Фомина М.В. // *Докл. АН.* 1993. Т. 330. №4. С. 453.
29. Громов С.П., Федорова О.А., Фомина М.В., Алфимов М.В. Патент 2012574 РФ. Б. И. 1994. №9.
30. Громов С.П., Левин Д.Э., Бурштейн К.Я., Красновский В.А., Дмитриева С.Н., Голосов А.А., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. №5. С. 999.
31. Громов С.П., Федорова О.А., Ведерников А.И., Федоров Ю.В., Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. №5. С. 1007.
32. Громов С.П., Федорова О.А., Ведерников А.И., Ещелова О.В., Федоров Ю.В., Алфимов М.В. // Патент 2176256 РФ. Б. И. 2001. №33.
33. Alfimov M.V., Gromov S.P., Lednev I.K. // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 185. №5,6. P. 455.
34. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Станиславский О.Б., Леднев И.К., Алфимов М.В. // *Докл. АН СССР.* 1991. Т. 317. №5. С. 1134.
35. Lednev I.K., Gromov S.P., Ushakov E.N., Alfimov M.V., Moore J.N., Hester R.E. // *Spectrochim. Acta. Part A.* 1992. V. 48. №6. P. 799.
36. Alfimov M.V., Gromov S.P. // *Supramolecular Chemistry.* / Eds. Balzani V., De Cola L. NATO ASI Ser. C, 1992. P. 343.
37. Barzykin A.V., Fox M.A., Ushakov E.N., Stanislavsky O.B., Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. №16. P. 6381.
38. Баскин И.И., Бурштейн К.Я., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // *Докл. АН.* 1992. Т. 325. №2. С. 306.
39. Baskin I.I., Burshtein K.Ya., Bagatur'yants A.A., Gromov S.P., Alfimov M.V. // *J. Mol. Struct.* 1992. V. 274. P. 93.
40. Баскин И.И., Бурштейн К.Я., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // *Журн. структ. химии.* 1993. Т. 33. №2. С. 29.
41. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Станиславский О.Б., Алфимов М.В. // *Докл. АН СССР.* 1991. Т. 321. №1. С. 104.

42. Громов С.П., Голосов А.А., Федорова О.А., Левин Д.Э., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. №1. С. 129.
43. Станиславский О.Б., Ушаков Е.Н., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. №3. С. 605.
44. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Баскин И.И., Линдемман А.В., Малышева Е.В., Балашова Т.А., Арсеньев А.С., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. №1. С. 99.
45. Ushakov E.N., Gromov S.P., Buevich A.V., Baskin I.I., Fedorova O.A., Vedernikov A.I., Alfimov M.V., Eliasson B., Edlund U. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1999. №3. P. 601.
46. Громов С.П., Ушаков Е.Н., Федорова О.А., Буевич А.В., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. №3. С. 693.
47. Алфимов М.В., Ведерников А.И., Громов С.П., Федоров Ю.В., Федорова О.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. №12. С. 2213.
48. Alfimov M.V., Gromov S.P., Fedorov Yu.V., Fedorova O.A., Vedernikov A.I., Churakov A.V., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K., Bossmann S., Braun A., Woerner M., Sears D.F., Saltiel J. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. №21. P. 4992.
49. Ушаков Е.Н., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. №3. С. 484.
50. Громов С.П., Ушаков Е.Н., Федорова О.А., Солдатенкова В.А., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. №6. С. 1192.
51. Ушаков Е.Н., Станиславский О.Б., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. // Докл. РАН. 1992. Т. 323. №4. С. 702.
52. Алфимов М.В., Громов С.П., Станиславский О.Б., Ушаков Е.Н., Федорова О.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. №8. С. 1449.
53. Баскин И.И., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // Докл. РАН. 1994. Т. 335. №3. С. 313.
54. Alfimov M.V., Gromov S.P. // Applied fluorescence in chemistry, biology, and medicine. / Eds. Rettig W., Strehmel B., Schrader S., Seifert H. Berlin: Springer-Verlag, 1999. P. 161.
55. Fedorova O.A., Fedorov Y.V., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Yescheulova O.V., Alfimov M.V., Woerner M., Bossmann S., Braun A., Saltiel J. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. №25. P. 6213.
56. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Буевич А.В., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. №11. С. 2225.
57. Gromov S.P., Ushakov E.N., Fedorova O.A., Baskin I.I., Buevich A.V., Andryukhina E.N., Alfimov M.V., Johnels D., Edlund U.G., Whitesell J.K., Fox M.A. // J. Org. Chem. 2003. V. 68. №16. P. 6115.
58. Фрейдзон А.Я., Баскин И.И., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. №11. С. 2185.
59. Громов С.П., Ведерников А.И., Лобова Н.А., Кузьмина Л.Г., Дмитриева С.Н., Тихонова О.В., Алфимов М.В. Патент 2278134 РФ. Б.И. 2006, №17.
60. Vedernikov A.I., Gromov S.P., Lobova N.A., Dmitrieva S.N., Sazonov S.K., Tikhonova O.V., Loginov P.S., Ushakov E.N., Alfimov M.V., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K. // XXX International Symposium on Macrocyclic Chemistry. Dresden. Germany. July 17 – 21, 2005. Dresden: Technische Universitat Dresden, A 33. P. 113.
61. Ведерников А.И., Громов С.П., Лобова Н.А., Кузьмина Л.Г., Стреленко Ю.А., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. №8. С. 1896.
62. Sazonov S.K., Loginov P.S., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K., Alfimov M.V., Gromov S.P. // Xth International seminar on inclusion compounds (ISIC-10). Kazan. September 18-22, 2005. Kazan: A.E. Arbuzov Institute of Organic & Physical Chemistry, P-84. P. 142.
63. Громов С.П., Сергеев С.А., Дружинин С.И., Русалов М.В., Ужинов Б.М., Кузьмина Л.Г., Чураков А.В., Ховард Дж.А.К. Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. №3. С. 530.
64. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Kuz'mina L.G., Feofanov A.V., Avakyan V.G., Churakov A.V., Alaverdyan Yu.S., Malysheva E.V., Alfimov M.V., Howard J.A.K., Eliasson B., Edlund U.G. // Helv. Chim. Acta. 2002. V. 85. №1. P. 60.
65. Ушаков Е.Н., Громов С.П., Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Авакян В.Г., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. №7. С. 1491.
66. Druzhinin S.I., Rusalov M.V., Uzhinov B.M., Gromov S.P., Sergeev S.A., Alfimov M.V. // J. Fluor. 1999. V. 9. №1. P. 33.
67. Фрейдзон А.Я., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. №12. С. 2505.
68. Freidzon A.Ya., Bagatur'yants A.A., Gromov S.P., Alfimov M.V. // Int. J. Quantum Chem. 2004. V. 100. №4. P. 617.
69. Фрейдзон А.Я., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. №9. С. 1981.
70. Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Kuz'mina L.G., Zaitsev S.Yu., Kapichnikova M.S., Strelenko Yu.A., Alfimov M.V., Churakov A.V., Sergeeva T.I., Howard J.A.K., Johnels D., Edlund U.G., Gløe K., Gromov S.P. // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Kazan. September 21-26, 2003. Kazan: A.E. Arbuzov Institute of Organic & Physical Chemistry, C. 45.
71. Gromov S.P., Fedorova O.A., Ushakov E.N., Buevich A.V., Baskin I.I., Pershina Y.V., Eliasson B., Edlund U., Alfimov M.V. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1999. №7. P. 1323.
72. Ushakov E.N., Gromov S.P., Fedorova O.A., Pershina Y.V., Alfimov M.V., Barigelletti F., Flamigni L., Balzani V. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. №50. P. 11188.
73. Кузьмина Л.Г., Чураков А.В., Ховард Дж.А.К., Федорова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // Кристаллография. 2003. Т. 48. №4. С. 664.
74. Громов С.П., Ведерников А.И., Федоров Ю.В., Федорова О.А., Андриухина Е.Н., Шепель Н.Э., Стреленко Ю.А., Джонелс Д., Эдлунд У., Салтиэл Ж., Алфимов М.В. // Изв. АН, Сер. хим. 2005. №7. С. 1524.
75. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Basok S.S., Strokach Yu.P., Kuz'mina L.G., Valova T.M., Ivanov E.I., Howard J.A.K., Alfimov M.V. // XXX International Symposium on Macrocyclic Chemistry. Dresden. Germany. July 17– 21, 2005. Dresden: Technische Universitat Dresden, A 34. P. 114.
76. Ведерников А.И., Ушаков Е.Н., Лобова Н.А., Киселев А.А., Алфимов М.В., Громов С.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. №3. С. 656.
77. Vedernikov A.I., Lobova N.A., Ushakov E.N., Alfimov M.V., Gromov S.P. // Mendeleev Commun. 2005. V. 15. №5. P. 173.
78. Gromov S.P., Ushakov E.N., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Alfimov M.V., Strelenko Y.A., Whitesell J.K., Fox M.A. // Org. Lett. 1999. V. 1. №11. P. 1697.
79. Ushakov E.N., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Malysheva E.V., Botsmanova A.A., Alfimov M.V., Eliasson B., Edlund U.G., Whitesell J.K., Fox M.A. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. №10. P. 2020.
80. Кузьмина Л.Г., Чураков А.В., Ховард Дж.А.К., Ведерников А.И., Лобова Н.А., Ботсманова А.А., Алфимов М.В., Громов С.П. // Кристаллография. 2005. Т. 50. №2. С. 266.
81. Ведерников А.И., Басок С.С., Громов С.П., Кузьмина Л.Г., Авакян В.Г., Лобова Н.А., Титков Т.В., Стреленко Ю.А., Иванов Э.И., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // Журн. орг. химии 2005. №6. С. 864.
82. Alaverdian I.S., Feofanov A.V., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Alfimov M.V. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 9542.
83. Алавердян Ю.С., Фефанов А.В., Громов С.П., Ведерников А.И., Лобова Н.А., Алфимов М.В. // Оптика и спектроскопия. 2004. Т. 97. №4. С. 589.
84. Butin K.P., Moiseeva A.A., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Botsmanova A.A., Ushakov E.N., Alfimov M.V. // J. Electroanal. Chem. 2003. V. 547. №1. P. 93.
85. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Lobova N.A., Botsmanova A.A., Basok S.S., Kuz'mina L.G., Churakov A.V., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Ivanov E.I., Howard J.A.K., Johnels D., Edlund U.G. // New J. Chem. 2005. V. 29. №7. P. 881.
86. Gromov S.P., Ushakov E.N., Vedernikov A.I., Kuzmina L.G., Alfimov M.V. // Physical-chemical foundations of new technologies of XXI century. International conference. Moscow. Russia. May 30 – June 4, 2005. III R-F-11. Moscow: Russian Academy of Sciences, P. 34.
87. Ushakov E.N., Nadtochenko V.A., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Alfimov M.V., Gostev F.E., Petrukhin A.N., Sarkisov O.M. // Chem. Phys. 2004. V. 298. №1-3. P. 251.
88. Алдошин С.М. // Успехи химии. 1990. Т. 59. №7. С. 1144.
89. Локшин В.А., Сама А., Метелица А.В. // Успехи химии. 2002. Т. 71. №11. С. 1015.
90. Строкач Ю.П., Федорова О.А., Громов С.П., Кошкин А.В., Валова Т.М., Барачевский В.А., Алфимов М.В., Локшин В.А., Самат А., Гуглиелметти Р. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. №1. С. 56.
91. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds / Eds. Crano J.C., Guglielmetti R.J. New York: Plenum Press, 1999. V. 1.
92. Ushakov E.N., Nazarov V.B., Fedorova O.A., Gromov S.P., Chebun'kova A.V., Alfimov M.V., Barigelletti F. // J. Phys. Org. Chem. 2003. V. 16. No.5. P. 306.
93. Цыбышев В.П., Лившиц В.А., Мешков Б.Б., Федорова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. №7. С. 1296.
94. Насимова И.Р., Ушаков Е.Н., Махаева Е.Е., Федорова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. №12. С. 2171.
95. Sergeeva T.I., Zaitsev S.Yu., Tsarkova M.S., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Druzhinin T.S., Mübibus D. // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 265. P. 77.
96. Zaitsev S.Yu., Sergeeva T.I., Mübibus D., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Gromov S.P., Alfimov M.V. // Mendeleev Commun. 2004. V. 14. №5. P. 199.
97. Turshatov A.A., Bossi M.L., Mübibus D., Hell S.W., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Lobova N.A., Alfimov M.V., Zaitsev S.Yu. // Thin Solid Films. 2005. V. 476. P. 336.
98. Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Lieu V.T., Mübibus D., Tsarkova M.S., Zaitsev S.Yu. // Colloids Surf., A. 2005. V. 255. P. 201.
99. Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Mübibus D., Zaitsev S.Yu. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 246. P. 377.
100. Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Mübibus D., Zaitsev S.Yu. // Colloids Surf. A. 2005. V. 264. P. 207.