

## Необычные супрамолекулярные донорно-акцепторные комплексы бис(краун)стильбенов и бис(краун)азобензола с аналогами виологенов

С. П. Громов,\* А. И. Ведерников, Е. Н. Ушаков, М. В. Алфимов

Центр фотохимии Российской академии наук,  
Российская Федерация, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7А.  
Факс: (495) 936 1255. E-mail: gromov@photonics.ru

Обобщены результаты всестороннего исследования новых супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов бис(краун)стильбенов и бис(краун)азобензола с аналогами виологенов. Описана оригинальная методология самосборки органических донорно-акцепторных комплексов, имеющих очень высокую термодинамическую устойчивость. Ключевую роль в самосборке играют водородные связи между периферийными фрагментами донора и акцептора. Обсуждено влияние различных структурных факторов на термодинамическую устойчивость супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов и эффективность взаимодействий с переносом заряда между донором и акцептором. Рассмотрены движущие силы реакции, приводящей к экзотическим тримолекулярным комплексам с переносом заряда.

**Ключевые слова:** краун-эфиры, стильбены, азобензолы, аналоги виологенов, самосборка, водородная связь, донорно-акцепторные комплексы, комплексы с переносом заряда.

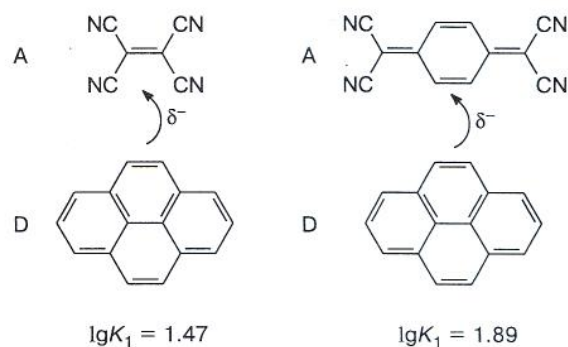
### Введение

Комплексами с переносом заряда (КПЗ) называют молекулярные системы, состоящие, как правило, из двух компонентов — донора (D) и акцептора (A), взаимодействие между которыми в основном состоянии происходит с частичным переносом заряда. В качестве акцептора используют соединения, содержащие сильные электроноакцепторные заместители (такие как цианогруппа и нитрогруппа), а в качестве донора — электроноизбыточные соединения, содержащие аминогруппы, алкоксигруппы и фрагменты с донорными атомами серы<sup>1,2</sup>.

Донорно-акцепторные комплексы (D—A-комплексы) играют важную роль во многих химических и фотохимических реакциях<sup>1,3</sup>, в процессах молекулярной самосборки<sup>4,5</sup>, встречаются в биологических системах<sup>6</sup>. Комплексы с переносом заряда представляют значительный интерес в качестве органических проводников<sup>7</sup> и фотопроводников<sup>8</sup>, а также материалов с нелинейно-оптическими свойствами<sup>9</sup>.

Примерами органических комплексов с переносом заряда могут служить комплексы пирена с тетрацианоэтиленом и тетрацианохинодиметаном. Однако эти КПЗ имеют существенный недостаток: их константы устойчивости невысоки<sup>1</sup>, и даже при небольшом разбавлении растворов они легко распадаются на исходные компоненты.

Мы предположили, что образование водородных связей между периферийными фрагментами донора и акцептора может обеспечить не только очень высокую термодинамическую устойчивость D—A-ком-

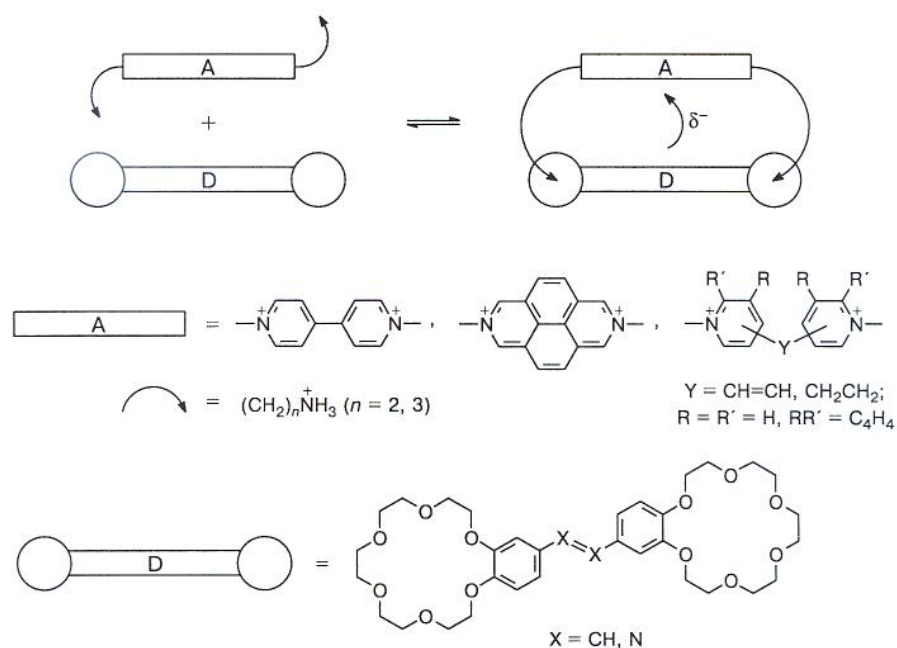


лекса, но и пространственную предорганизацию компонентов для более эффективного взаимодействия (схема 1)<sup>10</sup>. В качестве акцепторных компонентов выбраны производные аналогов виологенов, содержащие две терминальные аммонийные группы. Катионы аммония, как известно<sup>11</sup>, образуют с 18-краун-6-эфирами прочные комплексы типа «гость—хозяин» посредством водородных связей. В качестве донорных компонентов выбраны бис(краун)стильбены и бис(краун)азобензол, способные к дитопному комплексообразованию с диаммонийными соединениями.

### Синтез и строение производных аналогов виологенов, бис(краун)стильбенов и бис(краун)азобензола

Необходимые для исследований аммиоалкильные производные аналогов виологенов синтезированы реакцией кватернизации из соответствующих гетероциклических оснований с выходами до 72% (схема 2)<sup>10,12</sup>. Получена серия бис-четвертичных

Схема 1



солей 1–9, различающихся либо длиной *N*-аммонийных заместителей, либо акцепторной способностью центрального фрагмента.

Кроме того, нами синтезированы модельные акцепторы — аналоги соединений 1–9, которые не имеют аммонийных групп в заместителях при атоме *N* и,

следовательно, не способны к образованию водородных связей. В этой серии соединений также проварьирована акцепторная способность центрального фрагмента органического дикатиона. Исследование методом РСА продемонстрировало<sup>13</sup> практически плоское строение их сопряженного фрагмента (рис. 1, *a* и *b*).

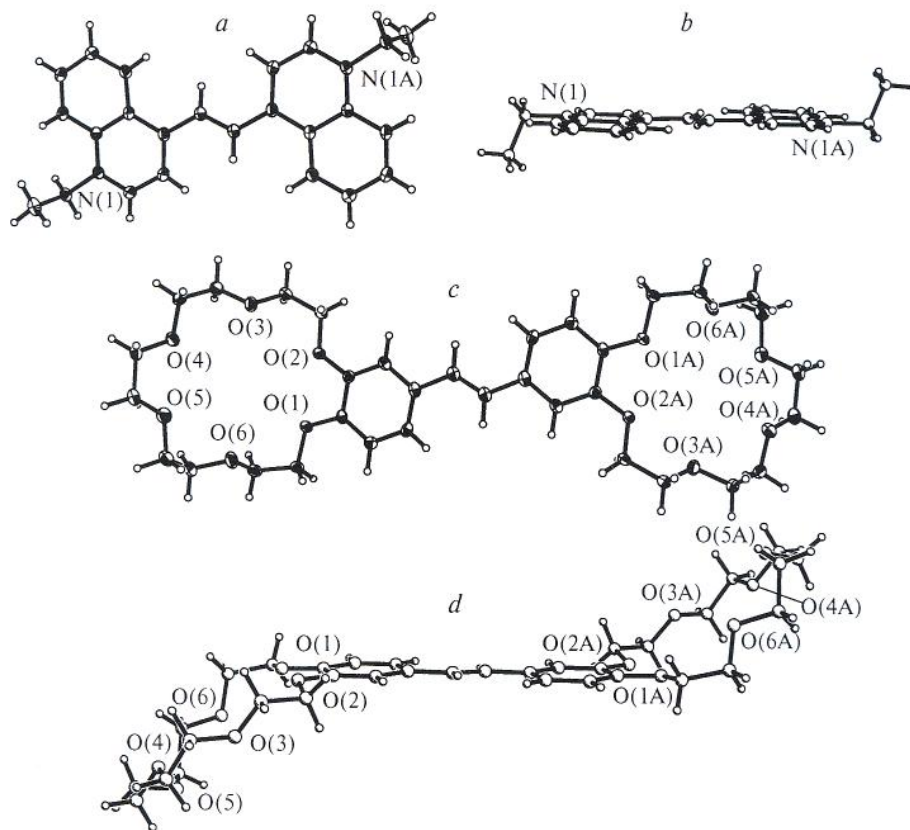
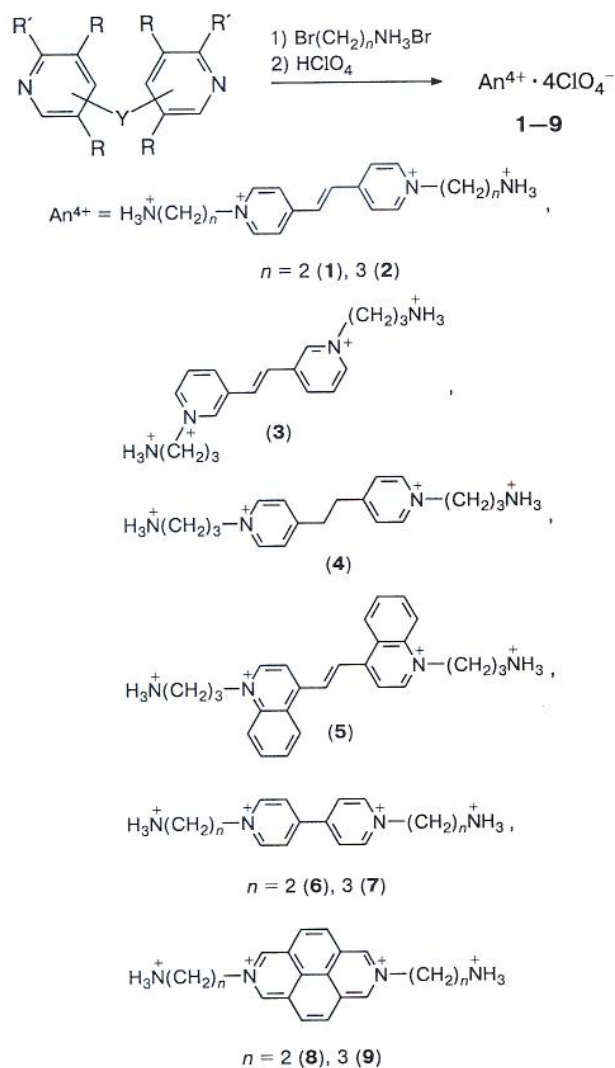


Рис. 1. Строение дикатиона *N,N'*-диэтил-(*E*)-1,2-ди(4-хинолил)этилена (*a*, *b*) и бис(18-краун-6)стильбена 12 (*c*, *d*) во фронтальной (*a*, *c*) и боковой (*b*, *d*) проекциях.

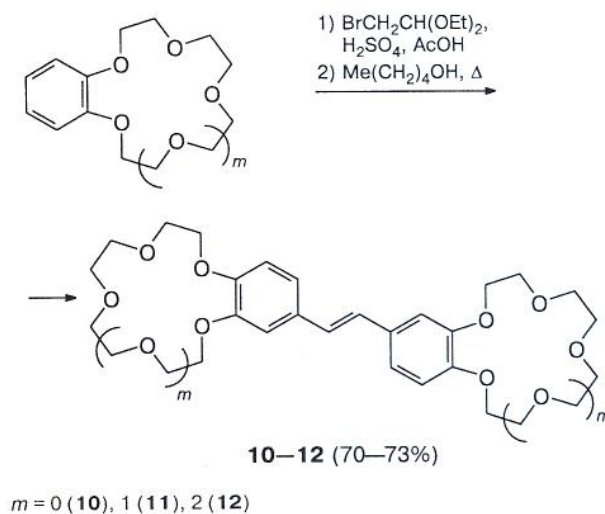
Схема 2



Синтез бис(краун)стильбенов сначала осуществляли по описанной методике<sup>14</sup>. К сожалению, общий выход целевых соединений колебался от нескольких процентов до 31% при весьма трудоемком способе очистки. Поэтому мы разработали<sup>15</sup> простой и высокоэффективный одностадийный метод синтеза бис(краун)стильбенов **10–12**, который позволил получать их практически в любых необходимых количествах (схема 3). По этой же методике синтезировали модельный стильбен **13**, содержащий четыре метоксигруппы, которые воспроизводят электронодонорный эффект двух краун-эфирных фрагментов. Стильбен **13** не образует комплексов с соединениями, содержащими аммонийные группы.

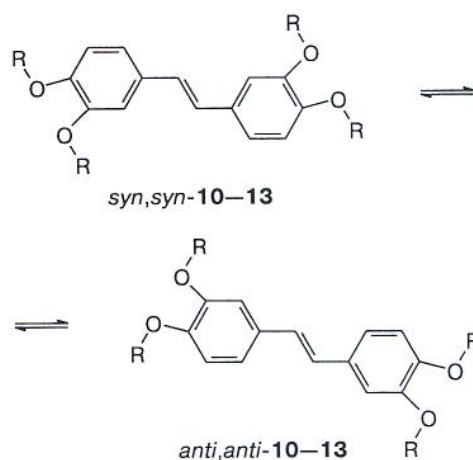
Методами РСА и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  исследована<sup>15</sup> пространственная структура соединений **10–13** в кристалле и в растворе. Как оказалось, стильбеновые фрагменты всех молекул (см., например, рис. 1, *c* и *d*) практически плоские, что важно для реализации эффективных стэкинг-взаимодействий в КПЗ. Еще одной особенностью тетразамещенных стильбенов является их способность суще-

Схема 3

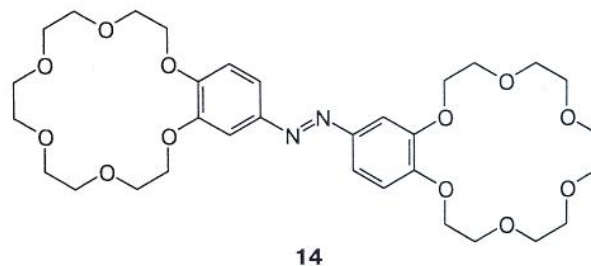


ствовать в виде двух конформеров (схема 4) с различным расстоянием между краун-эфирными фрагментами, что позволяет молекуле стильбена более тонко подстраиваться под эффективную длину акцепторного компонента.

Схема 4



Для расширения серии донорных компонентов нами двухстадийным синтезом по недавно описанной усовершенствованной методике<sup>16</sup> получен бис(18-краун-6)азобензол **14**.

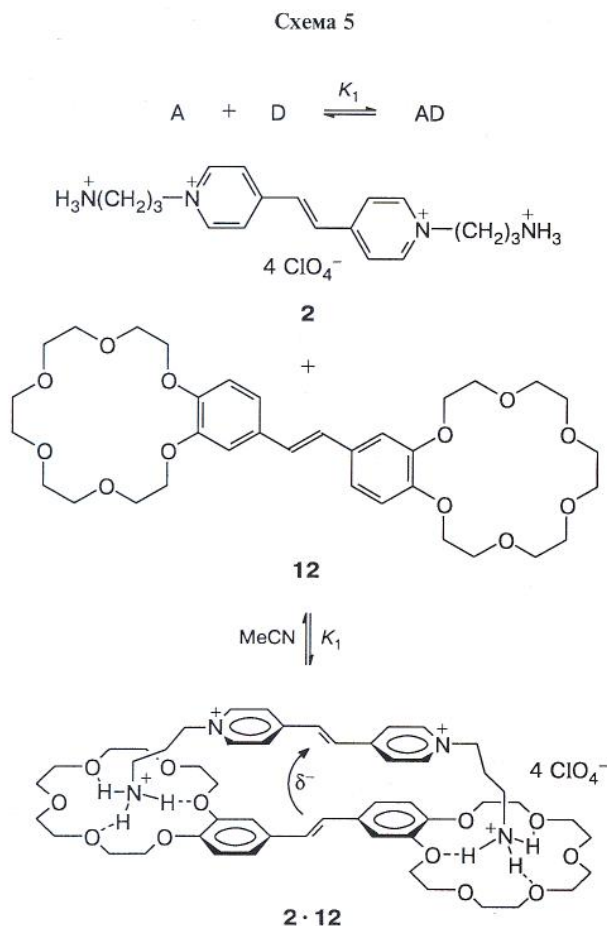


Оказалось, что структура соединения **14** ранее не исследована методом РСА. Нами установлено,

что в кристалле этого соединения, в отличие от бис(краун)стильбенов, присутствуют одновременно оба конформера<sup>17</sup>.

### Самосборка, строение и свойства супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов

Исходные компоненты для получения D—A-комплексов в спектре поглощения имеют максимумы только в коротковолновой области. При смешивании их бесцветных или желтоватых растворов возникает глубокая окраска с изменением цвета от зеленовато-коричневого до красно-фиолетового, что указывает на взаимодействие компонентов с образованием КПЗ (схема 5)<sup>10,12,18</sup>. Например, в спектре поглощения D—A-комплекса между стильбеном **12** и акцептором **2** присутствует характерная полоса переноса заряда с максимумом при ~500 нм (рис. 2).



Добавление ионов бария или кальция к растворам D—A-комплексов приводит к вытеснению акцепторного компонента и образованию комплексов краун-содержащего стильбена **12** с ионами металлов. Этот процесс сопровождается исчезновением длинноволновой полосы переноса заряда<sup>12</sup>. Наиболее интересные изменения происходят в спектрах флуоресценции. Например, исходный КПЗ **2 · 12** не флуоресцирует (рис. 3), однако добавление солей бария или

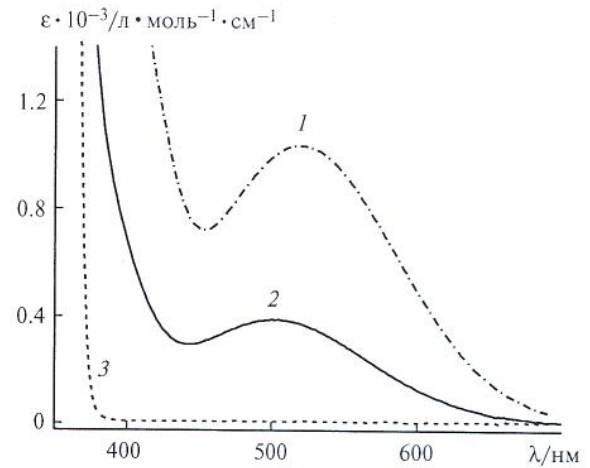
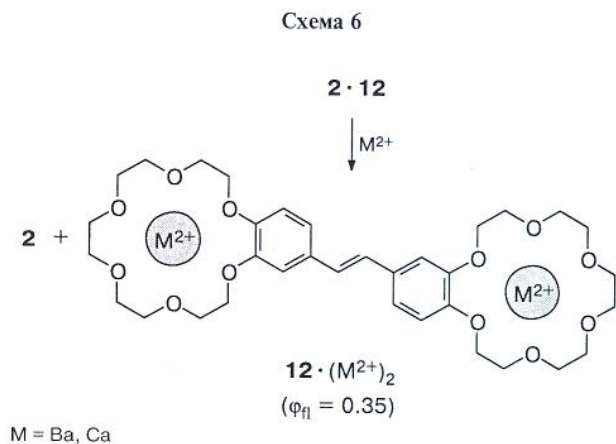


Рис. 2. Спектры поглощения супрамолекулярных КПЗ **2 · 12** (1), **2 · (12)<sub>2</sub>** (2) и сумма спектров поглощения акцептора **2** и донора **12** (3) в MeCN.

кальция вызывает сильное разгорание флуоресценции, которое обусловлено образованием комплексов стильбена с ионами металлов (схема 6)<sup>12</sup>. Поскольку эта реакция является ионселективной, супрамолекулярные КПЗ могут быть использованы в качестве флуоресцентных молекулярных сенсоров при определении ионов бария и кальция<sup>10</sup>.



Нам удалось получить комплекс бис(краун)стильбена **11** с двумя катионами кальция в виде кристалла и расшифровать его структуру. Полученные данные доказывают, что соединения этого типа способны к дитопному связыванию не только ионов аммония, но и катионов металла<sup>19</sup>.

Квантово-химическое моделирование подтвердило предположение, что акцепторный и донорный компоненты в супрамолекулярных КПЗ связаны посредством шести водородных связей между аммонийными группами заместителей при атомах N и атомами кислорода краун-эфирных фрагментов. Уменьшение числа метиленовых звеньев в заместителях при атомах N от трех до двух приводит к укорочению расстояния между компонентами, что может сопровождаться увеличением эффективности межмолекулярного переноса заряда<sup>20</sup>.

Спектры ЯМР позволяют определить структуру полученных супрамолекулярных комплексов. Изменения химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  серии D—A-комплексов представлены на рисунке 4. Как и следовало ожидать, взаимодействие аммонийных групп с краун-эфирными фрагментами приводит к смещению сигналов большинства их протонов в слабое поле, что обусловлено электроноакцепторным влиянием иона аммония. Для протонов двойных связей и ароматических протонов комплексов наблюдается более сложная картина с преобладанием сдвигов сигналов преимущественно в сильное поле. Это может происходить только в том случае, если протоны одного компонента попадают в области экранирования другого компонента, т.е. при их взаимном расположении один над другим. Полный анализ величин и направлений этих сдвигов помогает сделать выводы о конкретной ориентации донорного и акцепторного компонентов относительно друг друга<sup>12</sup>.

Дополнительные сведения о взаимном расположении компонентов в комплексе можно получить из спектров NOE, в которых имеются сигналы, свидетельствующие о близком пространственном расположении химически не связанных протонов, в данном случае протона пиридинового цикла, протонов двойной связи и бензольного кольца. Межмолекулярные NOE-взаимодействия, найденные для серии донорно-акцепторных комплексов, представлены на рисунке 5. Их анализ, а также закономерности изменений химических сдвигов показывают, что проекции центральных фрагментов донора и акцептора перекрываются преимущественно X-образно<sup>12</sup>. В случае комплекса **3**·**12**, по-видимому, наблюдается значительно большее перекрывание проекций сопряженных фрагментов и их более близкое расположение в пространстве. Все межмолекулярные кросс-пики обладают невысокой интенсивностью по сравнению с внутримолекулярными, что свидетельствует об относительно больших расстояниях между взаимодействующими

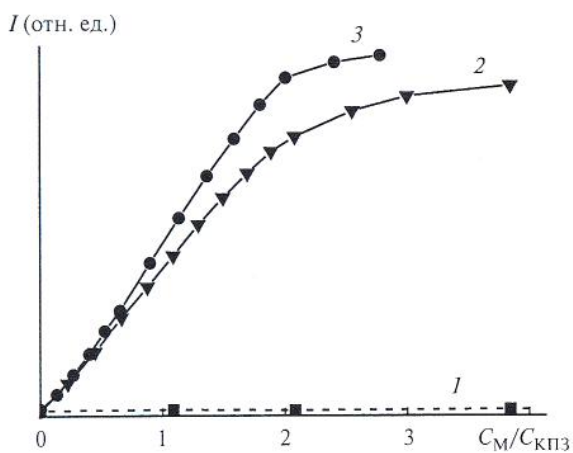


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции супрамолекулярного КПЗ состава **2**·**12** ( $2 \cdot 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>, MeCN) от относительной концентрации добавленной соли:  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (1),  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  (2) и  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  (3). Длина волны наблюдения 375 нм.

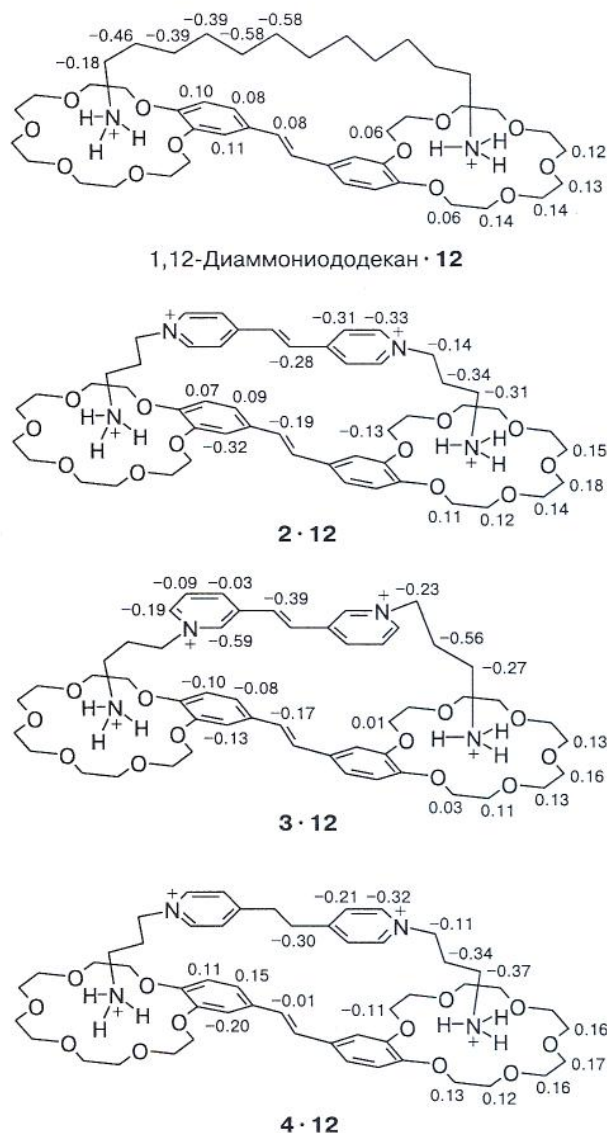


Рис. 4. Изменения химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  для некоторых D—A-комплексов.

ими протонами донора и акцептора в комплексах (3.5—5.0 Å).

В некоторых случаях нам удалось расшифровать пространственную структуру донорно-акцепторных комплексов с помощью РСА. Стерическое соответствие наблюдается тогда, когда аналог виологенов имеет двойную связь. Структура комплекса бис(краун)азобензола **14** с аммиопротильным производным дипиридилэтилена **3** представлена на рисунке 6. Центральные фрагменты донорного и акцепторного компонентов этого комплекса характеризуются практически плоской геометрией<sup>17</sup>.

На циклических вольтамперограммах всех исследованных соединений имеется большое число пиков, соответствующих нескольким ступенчатым редокс-переходам<sup>21</sup>, первые из которых в большинстве случаев являются обратимыми. Из электрохимических измерений потенциалов восстановления следует, что акцепторная способность свободных тетрактатионов

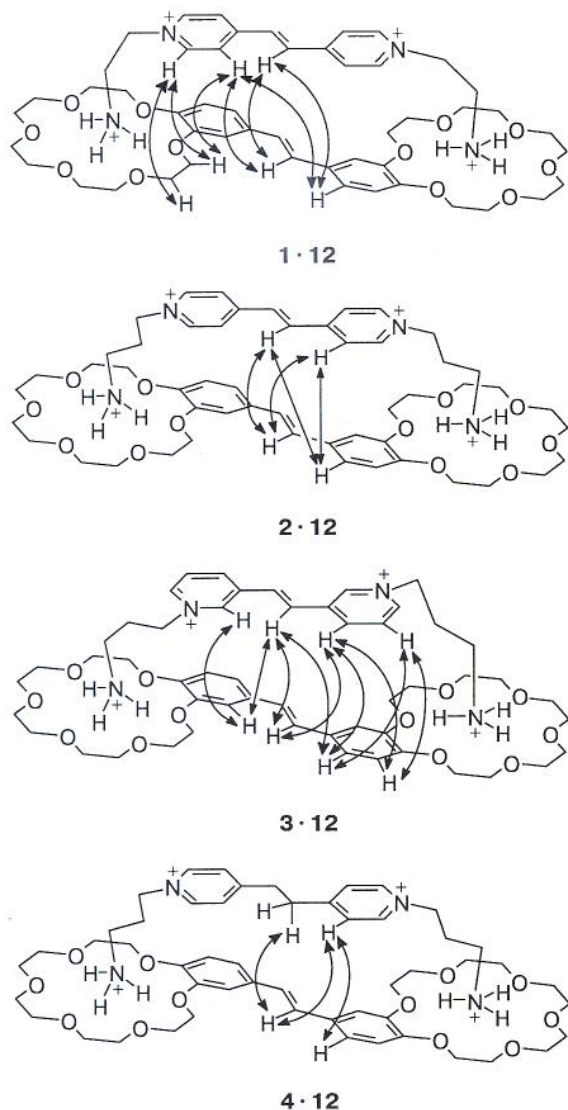


Рис. 5. Межмолекулярные NOE-взаимодействия для некоторых D—A-комплексов.

возрастает в следующем порядке: дипиридилэтилены < диазапирены < виологены. Однако влияние акцепторного компонента КПЗ на первый потенциал

окисления донора **12** увеличивается в обратном порядке: виологены > диазапирены > дипиридилэтилены. По-видимому, оптимальное геометрическое соответствие между центральными фрагментами донора и акцептора в случае производных дипиридилэтилена и плоское строение акцептора в случае производных диазапирена способствуют более эффективному взаимодействию с переносом заряда в D—A-комплексе.

Строение супрамолекулярных КПЗ, адсорбированных на поверхности серебряного электрода, изучено методом гигантского комбинационного рассеяния<sup>22,23</sup>.

Полученные нами супрамолекулярные КПЗ характеризуются очень высокой термодинамической устойчивостью и не распадаются на отдельные компоненты даже при сильном разбавлении раствора. По данным спектрофотометрических измерений величина логарифма константы устойчивости ( $\lg K$ ) для D—A-комплекса с участием стильбена **12** и производного дипиридилэтилена **1** в MeCN достигает 9.42 (табл. 1). Для комплекса соединения **12** с 1,12-диаммонийододеканом, в котором отсутствуют донорно-акцепторные взаимодействия, величина  $\lg K$  составляет 8.59. Сравнивая эти значения, можно сделать вывод, что донорно-акцепторное взаимодействие вносит намного меньший вклад в устойчивость супрамолекулярных КПЗ, чем образование водородных связей<sup>12,24</sup>.

Этот вывод подтверждают результаты исследования комплексообразования стильбена **12** с аналогами виологенов, не имеющими аммонийных групп и, следовательно, не способными к образованию водородных связей. Оказалось, что для комплексов с модельными акцепторами  $\lg K < 2$  (например, для производного дипиридилэтилена  $\lg K = 1.13$ ). Таким образом, высокая устойчивость супрамолекулярных КПЗ достигается почти полностью за счет водородных связей<sup>12</sup>.

Эффект стабилизации с помощью водородных связей настолько велик, что позволяет получать экзотические тримолекулярные комплексы с переносом заряда (схема 7). При добавлении к раствору ком-

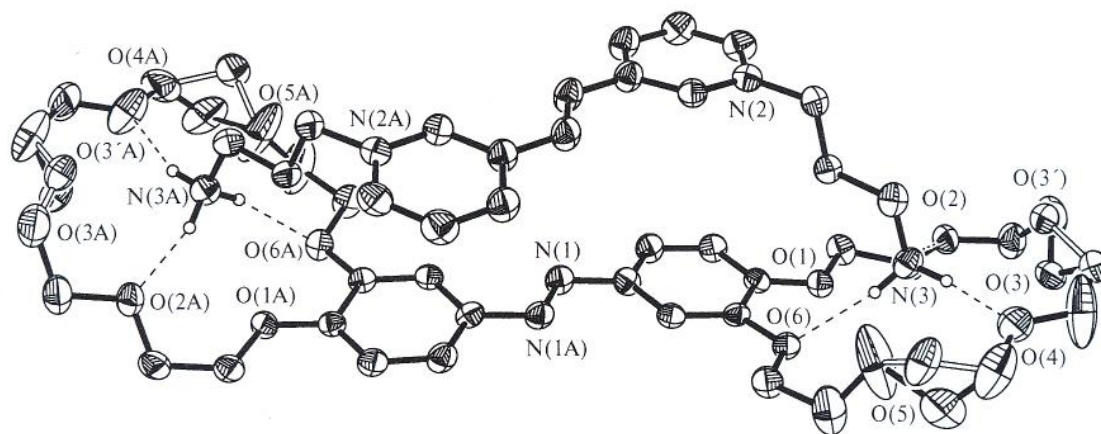


Рис. 6. Структура бимолекулярного комплекса **3·14**. Перхлоратные анионы и большинство атомов водорода не показаны, водородные связи изображены пунктирными линиями.

Таблица 1. Константы устойчивости бимолекулярных D—A-комплексов бис(краун)стильбена **12** с аналогами виологенов\*

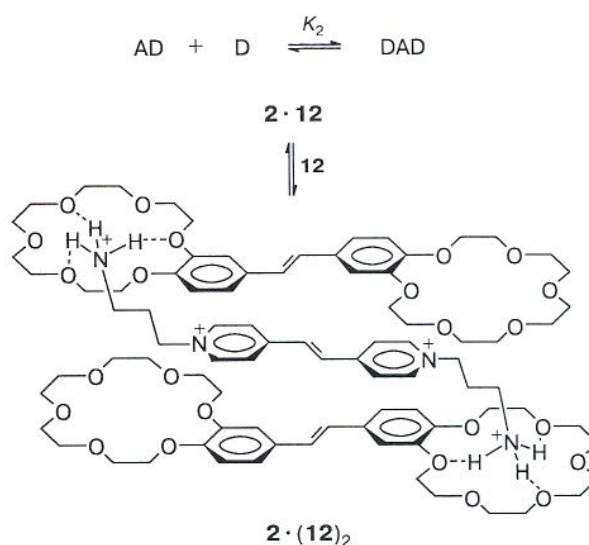
Аналог виологенов	lgK <sub>1</sub>
<b>1</b>	9.42
<b>2</b>	9.08
<b>3</b>	8.67
<b>4</b>	8.66
<b>7</b>	9.15
1,12-Диаммониодекан	8.59

\* Спектрофотометрическое титрование, MeCN, 22 °С.

плекса **2**·**12** большого количества стильбена **12** мы наблюдали значительный рост интенсивности и bathochromное смещение длинноволновой полосы поглощения с переносом заряда (см. рис. 2)<sup>18</sup>.

Исследование методом ЯМР позволяет предположить возможную структуру тримолекулярного комплекса. При добавлении стильбена **12** к раствору бимолекулярного комплекса **2**·**12** наблюдается достаточно большой сдвиг сигналов ароматических протонов и протонов двойной связи акцепторного компонента в сильное поле. Это может происходить только в том случае, если протоны акцептора **2** попадают в области экранирования сразу двух донорных молекул. Следовательно, все три компонента образующегося тримолекулярного комплекса располагаются один над другим, формируя структуру типа сэндвича, в которой акцепторный компонент **2** находится между двумя молекулами **12**. Подобные эффекты наблюдали и для других донорно-акцепторных тримолекулярных комплексов на основе бис(18-краун-6)стильбена и -азобензола.

Схема 7



В одном случае нам удалось расшифровать<sup>24</sup> пространственную структуру тримолекулярного комплекса с помощью РСА (рис. 7). Полученные результаты подтвердили предположение о координации аммонийных групп акцепторного компонента **5** с краун-эфирными фрагментами двух молекул стильбена **12**. Центральные части акцепторного и донорных компонентов комплекса **5**·(**12**)<sub>2</sub> практически плоские, что указывает на невысокую степень напряженности в этой структуре и возможность эффективных стэкинг-взаимодействий.

Нами измерены константы устойчивости тримолекулярных донорно-акцепторных комплексов (табл. 2). Оказалось, что значения констант зависят от длины аммонийалкильного заместителя, степени акцепторной способности центрального фрагмента

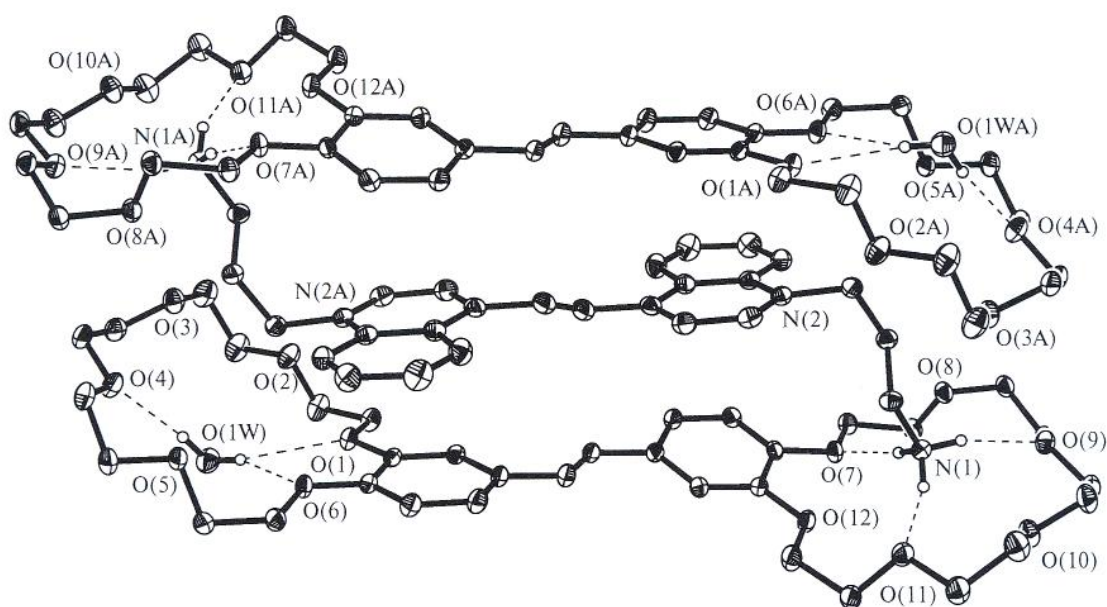


Рис. 7. Структура тримолекулярного комплекса **5**·(**12**)<sub>2</sub>. Перхлоратные анионы и большинство атомов водорода не показаны, водородные связи изображены пунктирными линиями.

Таблица 2. Константы устойчивости тримолекулярных D—A—D-комплексов бис(краун)стильбена **12** с аналогами виологенов **1—5, 7\***

Аналог виологенов	$\lg K_2$
1	2.73
2	3.20
3	2.18
4	2.54
5	3.80
7	1.73

\* Спектрофотометрическое титрование, MeCN, 22 °C.

молекулы и стерического соответствия акцепторной компоненты размеру щели между двумя молекулами краунсодержащего стильбена<sup>12</sup>. Анализируя полученные данные, мы пришли к выводу, что основной движущей силой реакции, приводящей к тримолекулярным КПЗ (см. схему 7), являются стерические напряжения, имеющиеся в бимолекулярном комплексе-предшественнике.

Данные по динамике возбужденного электронного состояния бимолекулярного КПЗ **2·12**, полученные с помощью фемтосекундной спектроскопии, приведены на рисунке 8. Возбуждение комплекса видимым светом приводит непосредственно к нижнему синглетному возбужденному состоянию с переносом электрона. После очень быстрой внутренней колебательной релаксации возбужденное электронное состояние дезактивируется путем обратного переноса электрона с временной константой 540 фс.<sup>25</sup>

Тримолекулярный комплекс **2·(12)<sub>2</sub>** демонстрирует очень похожую динамику возбужденного электронного состояния, однако реакция обратного переноса электрона в этом случае идет в 2 раза медленнее. Возможной причиной этого является делокализация возбужденного электронного состояния симметричного D—A—D-комплекса вследствие адиабатического взаимодействия двух эквивалентных состояний с переносом заряда. Полученные результаты еще нуждаются в теоретической интерпретации<sup>25</sup>.



Рис. 8. Динамика возбужденного состояния супрамолекулярного КПЗ **2·12**. *i*. Прямая фотоиндуцированная реакция переноса электрона,  $\lambda = 616$  нм,  $\Delta\tau_{1/2} \approx 70$  фс. *ii*. Внутренняя колебательная релаксация,  $\tau_1 = 150 \pm 50$  фс. *iii*. Обратная реакция переноса электрона,  $\tau_2 = 540$  фс.

## Заключение

Таким образом, нами показано, что аммонийные производные аналогов виологенов образуют прочные комплексы состава 1 : 1 с бис(краун)стильбенами и бис(краун)азобензолом в результате дитопного связывания с участием водородных связей. Изученные комплексы с переносом заряда являются многообещающими примерами супрамолекулярных систем, которые способны индуцировать сильный оптический отклик при взаимодействии с катионами металлов. Аммонийные производные аналогов виологенов также способны образовывать достаточно прочные комплексы состава 2 : 1 с бис-краунсодержащими донорными соединениями. Эти комплексы имеют трехпалубную сэндвичевую структуру, в которой акцепторный компонент расположен между двумя донорными молекулами. Найденные закономерности построения супрамолекулярных D—A-комплексов нового типа могут быть использованы при конструировании оптических сенсоров, органических полупроводников и проводников в молекулярной электронике, а также фоточувствительных архитектур в нанотехнологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук (программа № 2), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-03-32434, № 06-03-33162 и № 08-03-00577), Министерства образования и науки Российской Федерации, фондов INTAS и CRDF.

## Список литературы

1. R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, New York, 1969.
2. P. Bruni, G. Tosi, *Gazz. Chim. Ital.*, 1997, **127**, 435.
3. N. Mataga, T. Kubota, *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, Marcel Dekker, New York, 1970.
4. D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2725.
5. R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. J. Langford, S. Menzer, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 978.
6. M. A. Slifkin, *Charge-Transfer Interactions in Biomolecules*, Academic Press, London, 1971.
7. J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 79.
8. L. Valkunas, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 7365.
9. S. Di Bella, I. K. Fragala, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 682.
10. S. P. Gromov, E. N. Ushakov, A. I. Vedernikov, N. A. Lobova, M. V. Alfimov, Yu. A. Strelenko, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 1697.
11. Ж.-М. Лен, *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*, Наука, Новосибирск, 1998, 111 [J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995].
12. S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, E. N. Ushakov, N. A. Lobova, A. A. Botsmanova, S. S. Basok, L. G. Kuz'mina, A. V. Churakov, Yu. A. Strelenko, M. V. Alfimov, E. I. Ivanov, J. A. K. Howard, D. Johnels, U. G. Edlund, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 881.



13. Л. Г. Кузьмина, А. В. Чураков, Дж. А. К. Ховард, А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, А. А. Ботсманова, М. В. Алфимов, С. П. Громов, *Кристаллография*, 2005, **50**, 266 [*Crystallogr. Repts.*, 2005, **50**, 234 (Engl. Transl.)].
14. G. Lindsten, O. Wennerström, B. Thulin, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 1986, **40**, 545.
15. А. И. Ведерников, С. С. Басок, С. П. Громов, Л. Г. Кузьмина, В. Г. Авакян, Н. А. Лобова, Е. Ю. Кульгина, Т. В. Титков, Ю. А. Стреленко, Э. И. Иванов, Дж. А. К. Ховард, М. В. Алфимов, *Журн. орган. химии*, 2005, **41**, 864 [*Russ. J. Org. Chem.*, 2005, **41**, 843 (Engl. Transl.)].
16. R. Sacchiapaglia, S. Di Stefano, L. Mandolini, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2224.
17. А. И. Vedernikov, L. G. Kuz'mina, A. A. Botsmanova, Yu. A. Strelenko, J. A. K. Howard, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, *Mendeleev Commun.*, 2007, **17**, 148.
18. E. N. Ushakov, S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, E. V. Malysheva, A. A. Botsmanova, M. V. Alfimov, B. Eliasson, U. G. Edlund, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 2020.
19. S. P. Gromov, E. N. Ushakov, A. I. Vedernikov, L. G. Kuz'mina, M. V. Alfimov, *Abstrs of Int. Conf. «Physical-Chemical Foundations of New Technologies of XXI Century» (30 May—4 June 2005, Moscow)*, Moscow, 2005, III R-F-11, 34.
20. А. И. Vedernikov, S. P. Gromov, E. N. Ushakov, V. G. Avakyan, A. A. Botsmanov, S. S. Basok, L. G. Kuz'mina, T. V. Titkov, A. V. Churakov, M. V. Alfimov, E. I. Ivanov, D. Johnels, J. A. K. Howard, U. G. Edlund, *XIX IUPAC Symp. on Photochemistry (14—19 July 2002, Budapest, Hungary)*, Budapest, 2002, P244, 483.
21. K. P. Butin, A. A. Moiseeva, S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, A. A. Botsmanova, E. N. Ushakov, M. V. Alfimov, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **547**, 93.
22. I. S. Alaverdian, A. V. Feofanov, S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, N. A. Lobova, M. V. Alfimov, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 9542.
23. Ю. С. Алавердян, А. В. Феофанов, С. П. Громов, А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, М. В. Алфимов, *Оптика и спектроскопия*, 2004, **97**, 589 [*Opt. Spectrosc.*, 2004, **97**, 560 (Engl. Transl.)].
24. А. И. Vedernikov, L. G. Kuz'mina, N. A. Lobova, E. N. Ushakov, J. A. K. Howard, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, *Mendeleev Commun.*, 2007, **17**, 151.
25. E. N. Ushakov, V. A. Nadtochenko, S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, N. A. Lobova, M. V. Alfimov, F. E. Gostev, A. N. Petrukhin, O. M. Sarkisov, *Chem. Phys.*, 2004, **298**, 251.

Поступила в редакцию 18 октября 2007;  
после доработки — 16 января 2008