

## Обзоры

УДК 541.127.4:541.49

### Молекулярный конструктор светочувствительных и светоизлучающих наноразмерных систем на основе неопределенных и макроциклических соединений

С. П. Громов

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

Представлен анализ результатов разработки универсального подхода к молекулярному конструированию светочувствительных и светоизлучающих наноразмерных систем с заданными свойствами на основе неопределенных и макроциклических соединений. В рамках одного класса соединений с использованием ограниченного количества структурных фрагментов удалось построить разнообразные наноразмерные системы, в которых можно реализовать все основные типы фотопроцессов: флуоресценцию, фотодиссоциацию, фотоизомеризацию, фотоциклоприсоединение, фотоэлектроциклизацию, образование эксимера, комплекса с переносом заряда, скрученного состояния с переносом заряда (ПСТ-состояние), перенос электрона. Обсуждено использование фотоструктурных превращений для управления реакциями комплексообразования и механического перемещения в молекулярных устройствах и машинах. Рассмотрены перспективы применения новой методологии на примере создания неопределенных ранее типов молекулярных переключателей, оптических хемосенсорных материалов, сред для записи и хранения оптической информации, фотопереключаемых молекулярных устройств и фотоуправляемых молекулярных машин.

**Ключевые слова:** *транс–цис*-фотоизомеризация, [2+2]-фотоциклоприсоединение, перенос заряда, фотоиндуцированный перенос электрона, неопределенные соединения, краун-соединения, кукурбитурилы, молекулярные устройства, молекулярные машины, молекулярный конструктор.

#### Введение

Конструирование «снизу вверх», также известное как молекулярное конструирование или молекулярная сборка, считается одним из ключевых направлений исследований в нанотехнологии<sup>1</sup>. Важными за-

дачами нанотехнологии являются прогнозирование свойств соединений в наноразмерных системах и разработка направленных способов их сборки. В настоящее время формируется новое научно-техническое направление — молекулярная инженерия, призванное создавать молекулярные устройства и машины

различного назначения. Способность к молекулярной сборке «снизу вверх» с селективным образованием наноразмерных структур, а также наличие светочувствительных фрагментов являются необходимыми условиями создания управляемых с помощью света молекулярных устройств и машин.

Молекулярными устройствами называют структурно организованные и функционально интегрированные молекулярные системы<sup>2–6</sup>, способные выполнять определенные задачи для достижения полезных результатов. К молекулярным машинам обычно относят устройства, в которых реализация функции происходит в результате механического перемещения компонентов относительно друг друга<sup>3,7–12</sup>. Для этого они не должны быть соединены прочными химическими связями. Наноразмерные системы этих типов могут быть использованы для создания молекулярных механизмов и машин для генерации, преобразования и передачи энергии и движения на наноразмерах, а также для создания наноинструмента для контроля, диагностики нанокolicеств материалов и веществ. Перечисленные направления представляют значительный интерес с точки зрения их применения в супрамолекулярной технологии и нанотехнологии<sup>3,13–15</sup>. В России они отнесены к «критическим» технологиям, т.е. синтез и исследование новых классов соединений, обладающих перспективными для указанного назначения физико-химическими характеристиками, а также создание методологии их поиска становятся актуальными задачами.

Наиболее удобным способом управления молекулярными устройствами и машинами является свет, который можно легко регулировать как по длине волны, так и по количеству<sup>16–21</sup>.

Светочувствительные системы, которые можно рассматривать в качестве прототипов молекулярных устройств и машин, играют очень важную роль в живой природе. Так, они обеспечивают фотосинтез, зрение, фототропизм растений и фототаксис бактерий. Природная светочувствительная система состоит из двух основных блоков: фотоантенны, поглощающей квант света, и функционального блока, который воспринимает изменения, произошедшие в фотоантенне после поглощения кванта света. Поэтому в природной светочувствительной системе свет выполняет роль пускового механизма, приводящего в действие целый ряд жизненно важных процессов<sup>22,23</sup>.

Искусственные светочувствительные системы строятся приблизительно по такому же принципу. В качестве фотоантенн изучали фотохромные производные бисантраценов<sup>24</sup> и спиросоединений<sup>25</sup>, но чаще всего использовали производные азобензола<sup>26</sup>. Однако последние обладают одним принципиальным недостатком — они способны вступать только в реакции *транс*–*цис*- и *цис*–*транс*-фотоизомеризации (схема 1)<sup>27</sup>.

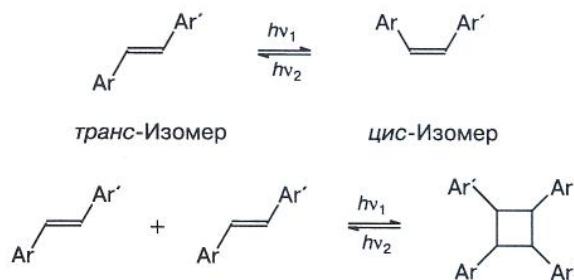
В этом отношении соединения, содержащие углерод-углеродную двойную связь, имеют ряд преимуществ, главное из которых заключается в способности вступать не только в реакцию фотоизомеризации,

Схема 1



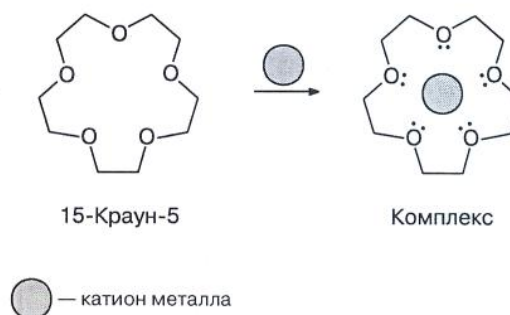
но и, например, в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием производных циклобутана (схема 2)<sup>28–31</sup>.

Схема 2



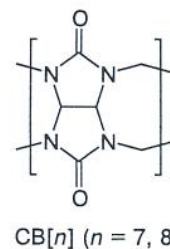
В качестве функционального блока в искусственных светочувствительных системах чаще всего используют краун-соединения. Это макроциклические соединения, содержащие гетероатомы с неподеленными электронными парами, которые способны к образованию координационных связей с ионом металла. Одним из фундаментальных свойств этих молекул является их способность к самосборке в растворах вместе с ионами или другими молекулами в системы более высокой степени сложности<sup>32,33</sup> (схема 3).

Схема 3



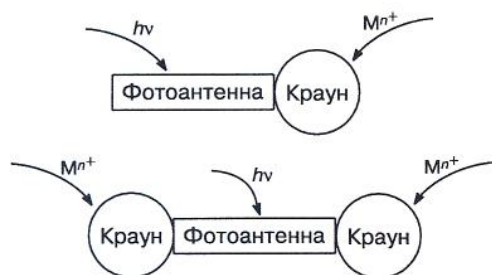
Комплексообразующие свойства сравнительно нового класса макроциклических соединений — кукурбит[*n*]урилов (CB[*n*]), имеющих гидрофобную электронодонорную полость, — интенсивно исследуются в последнее время<sup>34,35</sup>. Особый интерес вызывает способность CB[*n*] образовывать в водной среде прочные комплексы с положительно заряженными органическими молекулами.

Таким образом, фотопереключаемые молекулярные устройства на основе соединений, способных

CB[*n*] (*n* = 7, 8)

к фотоструктурным (фотохромным) превращениям, и краун-соединений можно представить следующим образом: это гибридные молекулы, которые должны содержать в качестве фотоантенны фрагмент неопределенного соединения, поглощающий квант света, и один или два краун-эфирных фрагмента, способных связывать ионы металла (схема 4).

Схема 4



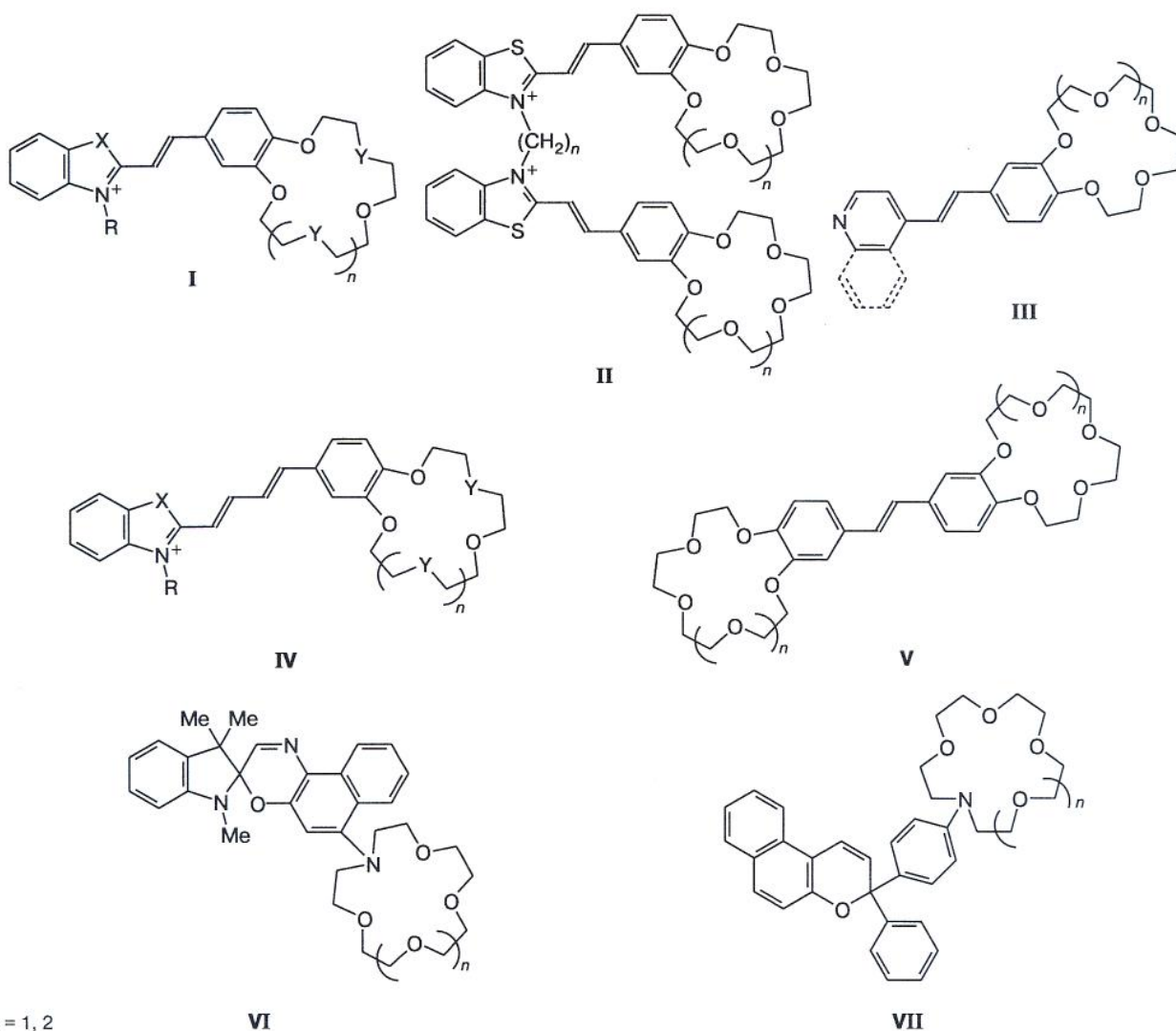
Если связать ковалентными связями фрагменты краун-соединения и фотохромного соединения таким образом, чтобы по крайней мере один гетероатом макроцикла находился в сопряжении с хромофором,

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.

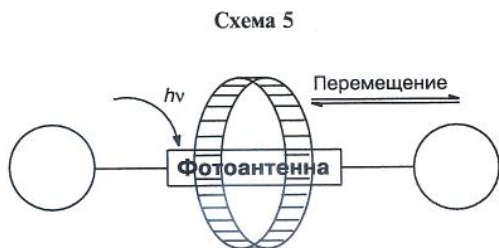
Прототипами фотоуправляемых молекулярных машин (схема 5) могут служить ротаксановые и псевдоротаксановые комплексы неопределенных соединений и кукурбитурилов.

Этим условиям удовлетворяют новые типы искусственных светочувствительных систем на основе неопределенных ранее краунсодержащих и несодержащих краун-эфирный фрагмент стироловых, бисстириловых и бутадииенильных красителей, гетарилфенилэтиленов, дигетарилэтиленов, стильбенов, имеющих фотопереключаемую двойную углерод-углеродную связь, а также спиронафтооксазинов и нафтопиранов, способных к фотоиндуцированной электроциклической реакции.

В системах первого типа — краунсодержащих стироловых красителях I — мы варьировали гетероциклический остаток, заместители при атоме азота гетероциклического остатка, размер и природу краун-



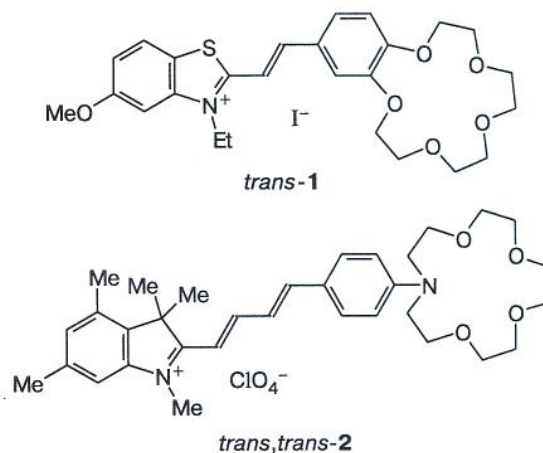
$n = 1, 2$



эфирного фрагмента. Второй тип изучаемых систем — бискраунсодержащие стироловые красители II, в которых два фрагмента красителя соединены ковалентным мостиком. В этом случае оба краун-эфирных фрагмента способны одновременно участвовать в комплексообразовании. Третий тип светочувствительных систем — краунсодержащие гетарилфенилэтилены III, в которых использованы различные гетероциклические остатки и краун-эфирные фрагменты. Четвертый тип — краунсодержащие бутаденильные красители IV, в которых варьировали гетероциклический остаток, заместитель при атоме азота и краун-эфирный фрагмент. В бискраунсодержащих стильбенах V, спиронафтооксазинах VI и нафтопиранах VII мы меняли размер краун-эфирных фрагментов.

#### Строение непредельных красителей

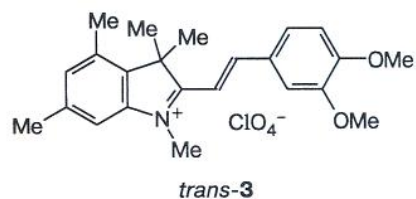
В результате выполнения РСА для большой серии соединений обнаружено, что непредельные красители изучаемого типа обладают двумя характерными особенностями. Расстояние между отдельными группами и атомами фрагмента красителя меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, что указывает на значительные стерические напряжения в хромофорной системе (например, стиролового красителя 1 (рис. 1))<sup>36</sup>. Несмотря на это хромофорная система остается плоской из-за высокой степени сопряжения между различными непредельными фрагментами красителя, что продемонстрировано на примере бутаденильного красителя 2 (рис. 2)<sup>37</sup>.



Пространственное строение краун-эфирного фрагмента представляет собой искаженную корону (см. рис. 1 и 2).

#### Реакция комплексообразования

На первом этапе наших исследований мы изучили самосборку краунсодержащих стироловых красителей с участием ионов металлов. Различие между несодержащим краун-эфирный фрагмент красителем 3 и содержащим этот фрагмент красителем 4 обнаружилось при добавлении в раствор ионов металлов<sup>38</sup>.



В случае краунсодержащего красителя 4 в спектрах поглощения наблюдали значительные гипсохромные (коротковолновые) сдвиги длинноволнового максимума поглощения<sup>38</sup> (схема 6).

Эти гипсохромные сдвиги зависели от природы добавленного иона металла<sup>38–46</sup>. Для данного

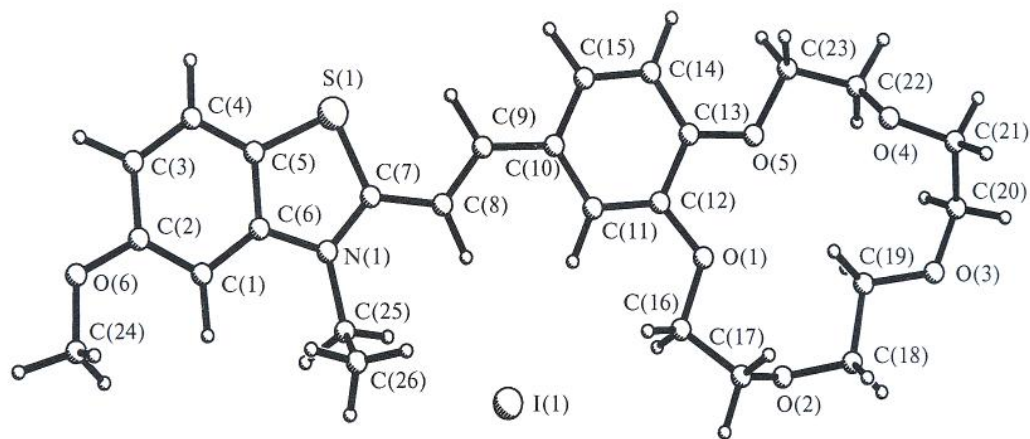


Рис. 1. Строение стиролового красителя *trans*-1 в проекции на плоскость наименьшего перекрытия.

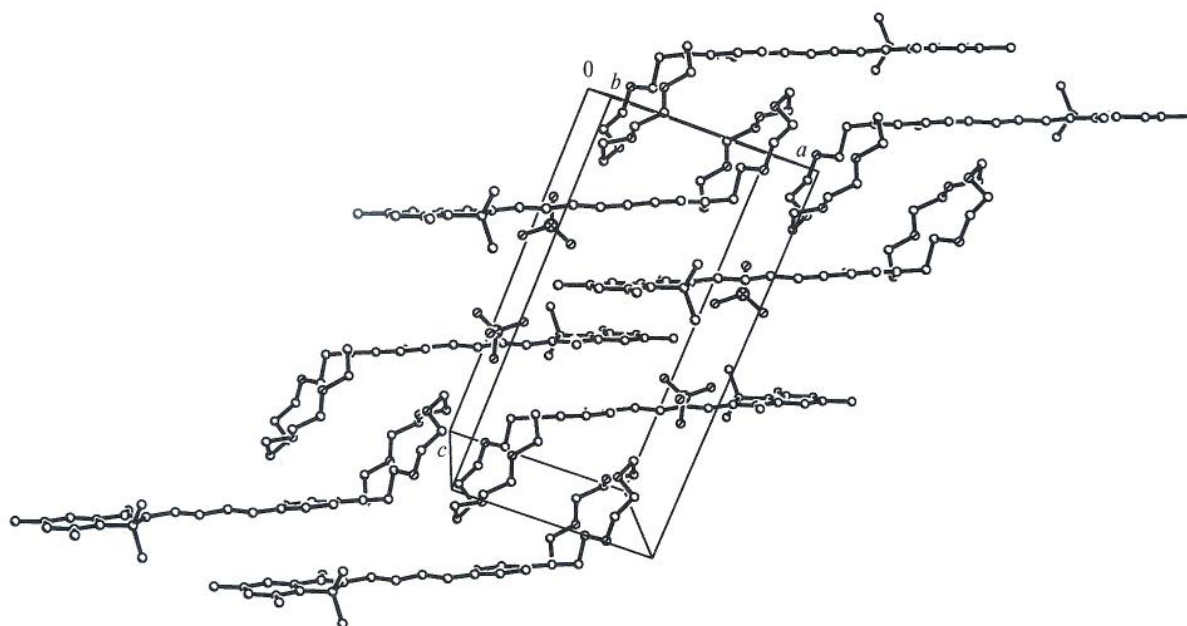
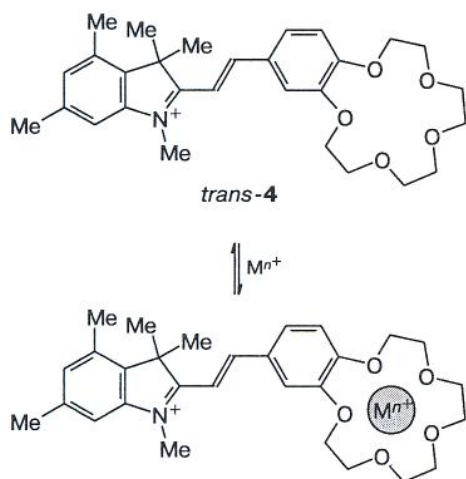


Рис. 2. Упаковка структурных единиц бутадиенильного красителя *trans,trans*-2 в кристалле.

Схема 6



Супрамолекулярный комплекс

красителя максимальный сдвиг наблюдался в случае ионов магния, а наименьший — в случае ионов бария (рис. 3)<sup>38</sup>.

Более обстоятельное изучение этого эффекта для двух краунсодержащих красителей, **4** и **5**, и ряда однозарядных, двухзарядных и трехзарядных катионов металлов показало, что максимальные сдвиги наблюдались в случае наиболее высокой поверхностной плотности заряда, т.е. для трехзарядных катионов (табл. 1). В ряду катионов с одинаковым зарядом максимальный сдвиг отмечался тогда, когда диаметр иона металла наилучшим образом соответствовал размеру полости краун-эфирного фрагмента. Так, для красителя **4** максимальный сдвиг имел место в случае иона магния, а для красителя **5** — в случае иона европия. Интересно, что второй краситель при комплексообраз-

ровании с ионом магния практически не давал гипсохромного сдвига<sup>41</sup>.

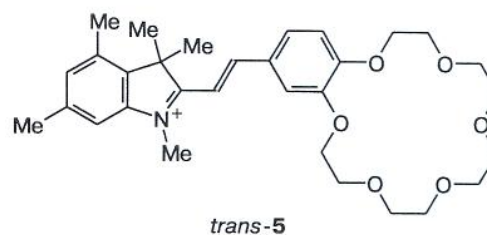


Таблица 1. Изменения положений максимумов длинноволновых полос поглощения ( $\Delta\lambda$ ) краунсодержащих красителей *trans*-4 и *trans*-5 при комплексообразовании с ионами различных металлов в MeCN и MeOH

$M^{n+}(X^-)_n$	$\Delta\lambda^*/\text{нм}$		
	<i>trans</i> -4 MeCN	<i>trans</i> -5 MeCN    MeOH	
LiClO <sub>4</sub>	15	1	0
NaClO <sub>4</sub>	11	8	8
KClO <sub>4</sub>	8	13	2
KSCN	3	11	3
CsClO <sub>4</sub>	3	5	4
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	4	13	4
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	42	1	2
Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	39	26	4
Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	33	29	23
Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	28	27	27
Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2	44	3
Tb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1	34	2

\*  $\Delta\lambda = \lambda_L - \lambda_{LM}$  ( $\lambda_L$  и  $\lambda_{LM}$  — максимумы длинноволновых полос поглощения красителя и его комплекса с ионом металла соответственно).

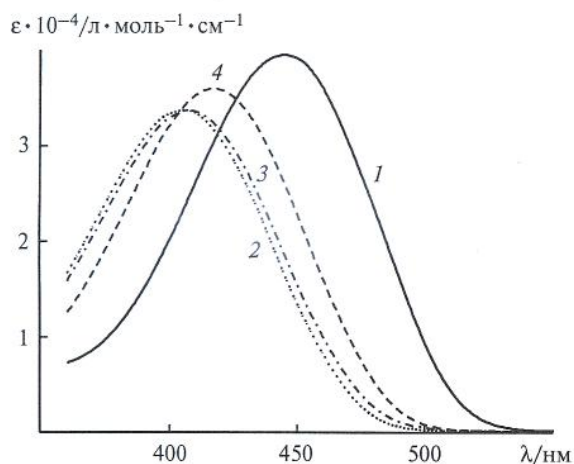


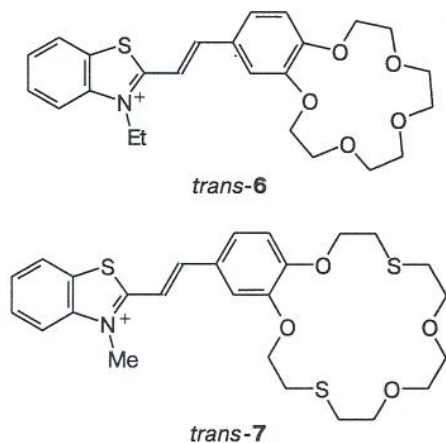
Рис. 3. Спектры поглощения краунсодержащего красителя *trans*-4 (1) и его комплексов с катионами магния (2), кальция (3) и бария (4) в MeCN.

Мы предположили, что величина гипсохромного сдвига зависит от эффективности связывания иона металла красителем, количественной мерой которой, как известно, является константа устойчивости. Измерение констант устойчивости комплексов целого ряда полученных нами краунсодержащих стироловых красителей с ионами металлов показало, что изменения этих констант симбатны изменениям величин гипсохромных сдвигов<sup>47</sup>. Это продемонстрировано на примере красителя *trans*-6, для которого ниже представлены константы устойчивости комплексов ( $K_1$ ) и изменения положений максимумов длинноволновых полос поглощения ( $\Delta\lambda$ ) при комплексообразовании с перхлоратами различных металлов.

$M^{2+}$	$\lg K_1$	$\Delta\lambda/\text{нм}$
$Mg^{2+}$	4.5	39
$Ca^{2+}$	4.0	36
$Ba^{2+}$	3.7	28

Таким образом, величина гипсохромного сдвига является хорошей качественной характеристикой эффективности связывания иона металла красителем.

Однако это утверждение несправедливо по отношению к красителям, содержащим другие гетероатомы в макроцикле помимо атомов кислорода. В качестве примера можно привести дитиакраунсодержащий стироловый краситель 7.



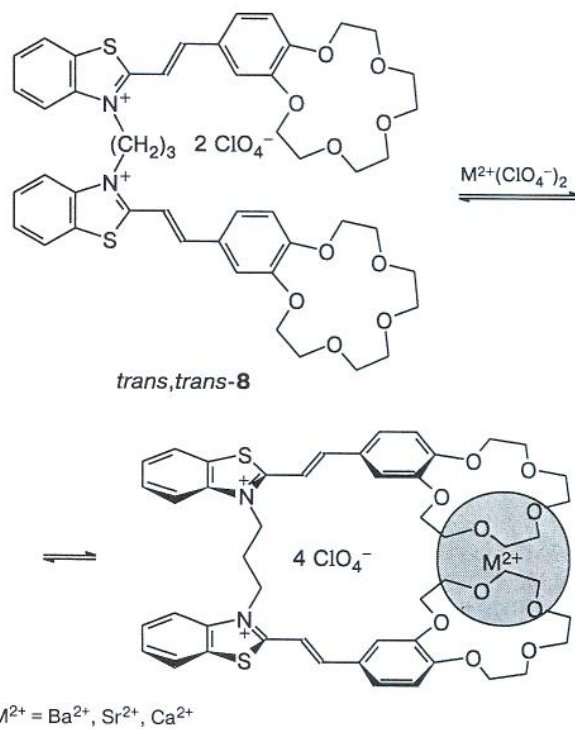
В случае этого красителя величина гипсохромного сдвига при добавлении ионов ртути составляет 25 нм, в то время как константа устойчивости очень велика ( $\lg K = 18$ )<sup>45,48</sup>.

### Флуоресценция и образование эксимера

Краунсодержащие стироловые красители имеют глубокую и интенсивную окраску, связанную с присутствием в *para*-положении к двойной связи атома кислорода или азота краун-эфирного фрагмента и обусловленную сопряжением их с хромофором<sup>43</sup>. Они слабо флуоресцируют в растворе при комнатной температуре (квантовый выход флуоресценции  $\phi_f = 0.002-0.1$ )<sup>49,50</sup>. В отличие от этого, *cis*-изомеры стироловых красителей не флуоресцируют совсем. Интенсивность флуоресценции красителей значительно возрастает в вязких растворах или полимерной матрице и при понижении температуры (до  $\phi_f = 0.6$  при 173 К)<sup>49</sup>.

Интересные результаты получены нами при исследовании комплексообразования 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<sup>51,52</sup> (схема 7).

Схема 7



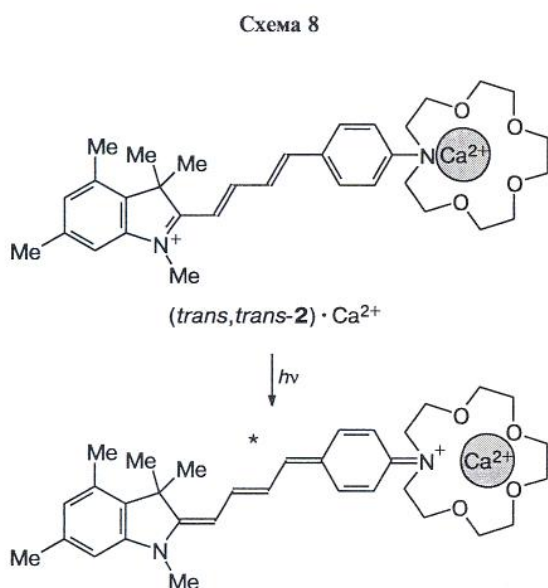
Такие молекулы называют «молекулярными пинцетами». Отметим, что в литературе отсутствуют сведения о сэндвичевых комплексах, в которых краун-эфирные фрагменты связаны с хромофорами. Следует также обратить внимание на то, что хромофорные

системы в нашем сэндвичевом комплексе находятся друг над другом. Это приводит к их взаимодействию, что отражается на спектрах поглощения. Поэтому величины гипсохромных сдвигов при комплексообразовании здесь аномально большие.

В случае сэндвичевого комплекса **8** с ионом  $\text{Ca}^{2+}$  также наблюдается двухкомпонентная флуоресценция. Спектральные свойства быстрой компоненты указывают на то, что она обусловлена излучательной дезактивацией возбужденного состояния одного из двух хромофорных фрагментов комплекса. Долгоживущая компонента относится к внутримолекулярному эксимеру, образуемому при взаимодействии двух хромофорных фрагментов сэндвичевого комплекса — возбужденного и находящегося в основном состоянии<sup>52</sup>.

### Реакция рекоординации

В ряду бутадиенильных красителей мы обнаружили пример фотоуправляемого молекулярного устройства с временем переключения 20 пс. В комплексе красителя **2** ион кальция имеет координационные связи со всеми гетероатомами (схема 8), однако при облучении светом связь  $\text{Ca}-\text{N}$  разрывается в результате реакции фотодиссоциации и вновь образуется при переходе из возбужденного состояния в основное.



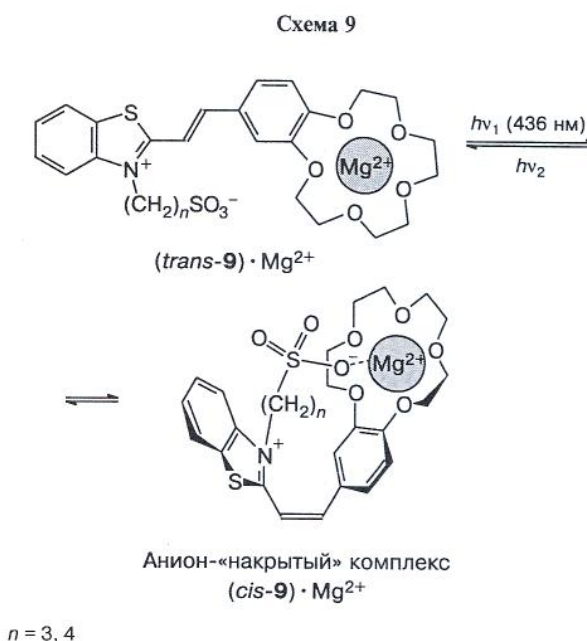
Таким образом, в этом фотоперключаемом молекулярном устройстве управляемой является функция образования связи  $\text{Ca}-\text{N}$ <sup>37,53–56</sup>.

### Реакция *транс*—*цис*-фотоизомеризации

**Анион-«накрытые» комплексы.** На первом этапе наших исследований мы сравнили способность к молекулярному фотоперключению краунсодержащего красителя и красителя, содержащего две метокси-группы, донорный эффект которых воспроизводит

донорный эффект краун-эфирного фрагмента. Отметим, что фотохромные характеристики стироловых красителей не были описаны. Нами показано, что оба стироловых красителя являются эффективными молекулярными фотоперключателями. Прямая и обратная реакции протекают с выходами, близкими к теоретическим ( $\phi_{\text{ic}} = 0.5$ )<sup>57</sup>. Только в некоторых случаях геометрическая изомеризация сопровождается конкурентным образованием скрученного состояния с переносом заряда (ГІСТ-состояния), которое можно эффективно подавить комплексообразованием<sup>58</sup>. Обнаружено также, что длинноволновые максимумы поглощения *транс*- и *цис*-форм различаются всего на 10–15 нм. Из этого следует, что при облучении мы всегда имеем дело с фотостабилизированным состоянием<sup>38</sup>. Однако этот недостаток нам удалось преодолеть.

В случае стиролового красителя **9**, при атоме азота которого находится заместитель с терминальной сульфогруппой, обладающей лигандными свойствами, мы наблюдали очень интересное поведение. Эта группа в *транс*-форме красителя не способна «дотянуться» до иона металла, находящегося в краун-эфирной полости, однако в *цис*-форме образует достаточно прочную координационную связь с ионом металла. Такой анион-«накрытый» комплекс стабилен при комнатной температуре<sup>59</sup> (схема 9).



При этом длинноволновые максимумы поглощения *транс*- и *цис*-формы различаются очень сильно — почти на 70 нм (рис. 4), что позволяет осуществлять полное молекулярное фотоперключение из *транс*-формы в *цис*-форму и обратно с высокими квантовыми выходами ( $\phi = 0.5$ )<sup>59</sup>.

Еще одно интересное свойство этого красителя заключается в том, что его *цис*-форма способна связывать ион металла в 500 раз прочнее, чем *транс*-форма. В результате с помощью света можно управлять реакцией комплексообразования, кото-

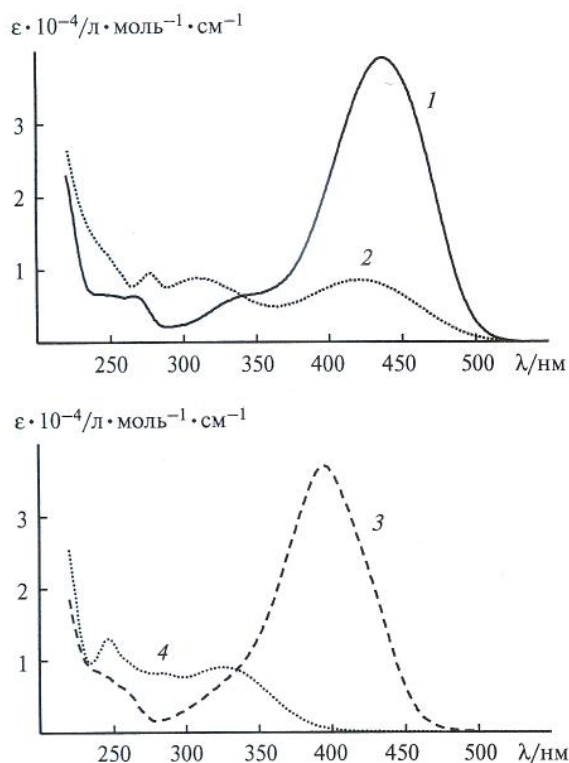


Рис. 4. Спектры поглощения красителей *trans*-9 (1), *cis*-9 (2) и их комплексов с катионом магния — (*trans*-9)·Mg<sup>2+</sup> (3) и (*cis*-9)·Mg<sup>2+</sup> (4) в MeCN (*n* = 3).

рая сама по себе не является фоточувствительной. Такие супрамолекулы принято называть фотоуправляемыми или фотопереключаемыми молекулярными устройствами. Таким образом, нами впервые на основе краунсодержащих стироловых красителей получены фотопереключаемые молекулярные устройства<sup>57,60–65</sup>.

Варьируя структуру красителя, можно управлять характеристиками фотопереключаемых молекулярных устройств<sup>47,66–69</sup>, например, изменяя длину и природу заместителя при атоме азота, можно влиять на стабильность анион-«накрытого» комплекса. Следует отметить, что образование анион-«накрытых» комплексов является ион-селективной реакцией. Так, краситель **10** образует прочный анион-«накрытый» комплекс с ионом кальция (схема 10), но не образует такой комплекс с ионом магния<sup>70</sup>; дитиа-краунсодержащий краситель **11** дает анион-«накрытый» комплекс с ионом ртути, но не дает комплекса с близким по размеру ионом кальция<sup>48,71</sup>.

Особенно впечатляющий результат получен нами на примере азакраунсодержащего стиролового красителя **12**. В этом случае константа комплексообразования при переходе из *транс*-формы в *цис*-форму возрастала более чем на 3 порядка, а изменение положения длинноволнового максимума поглощения достигало 160 нм (схема 11)<sup>72,73</sup>.

Более детальное исследование поведения краунсодержащих стироловых красителей в присутствии ионов металлов и при облучении показало, что процессы, происходящие в растворе, достаточно сложны (схема 12). В присутствии ионов металлов красители самопроизвольно собираются 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 можно вновь превратить в *транс*-форму при облучении светом с более короткой длиной волны<sup>18–20,47</sup>.

На втором этапе исследований мы изучили самосборку наноразмерных систем из краунсодержащих стироловых красителей с помощью водородных связей.

Схема 10

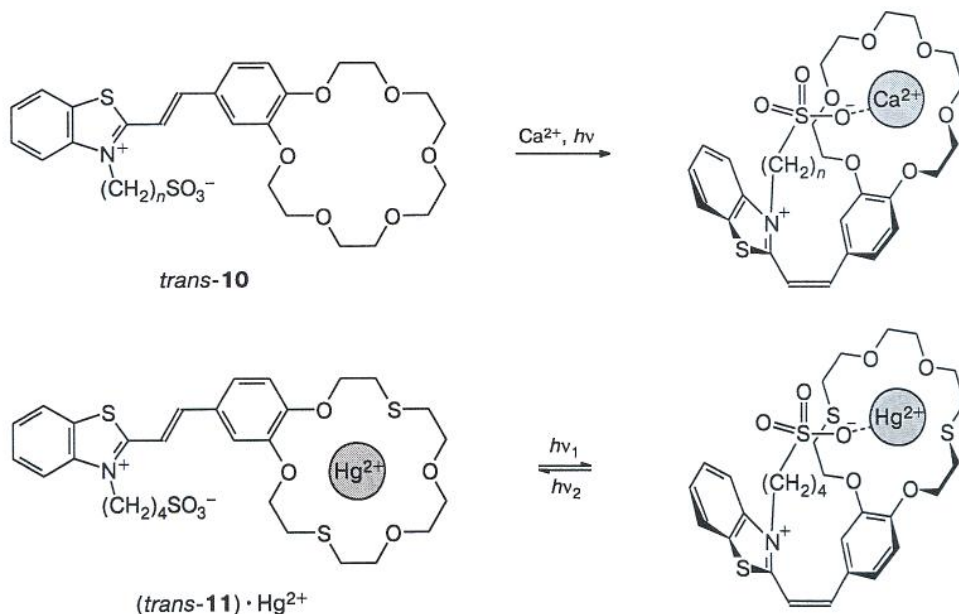




Схема 11

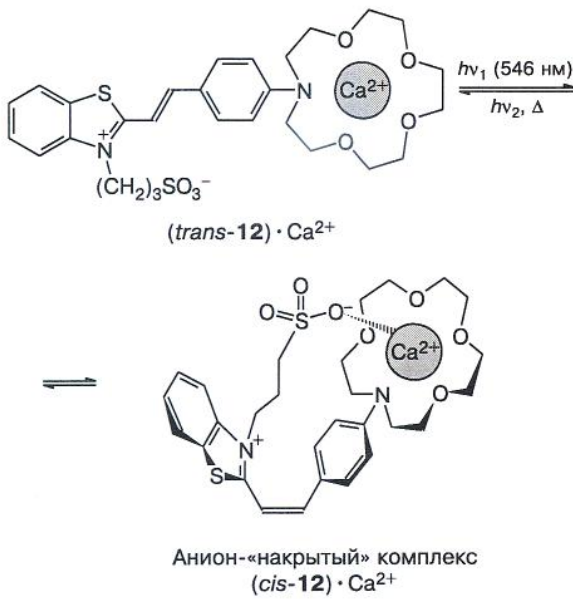


Схема 13

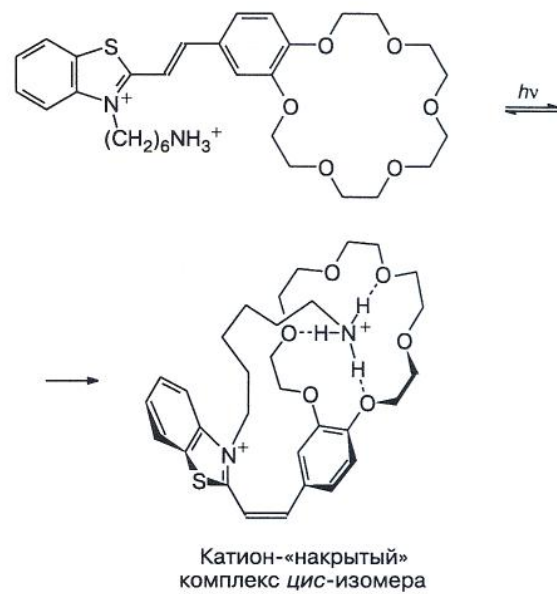
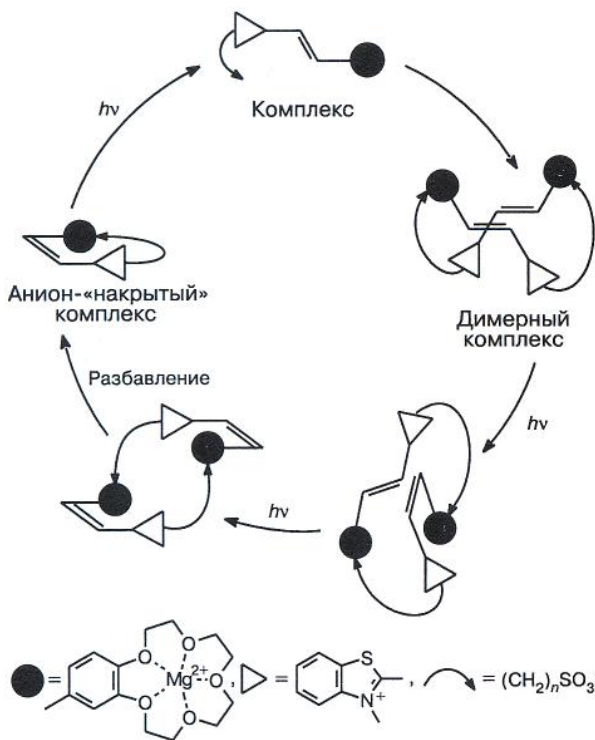


Схема 12

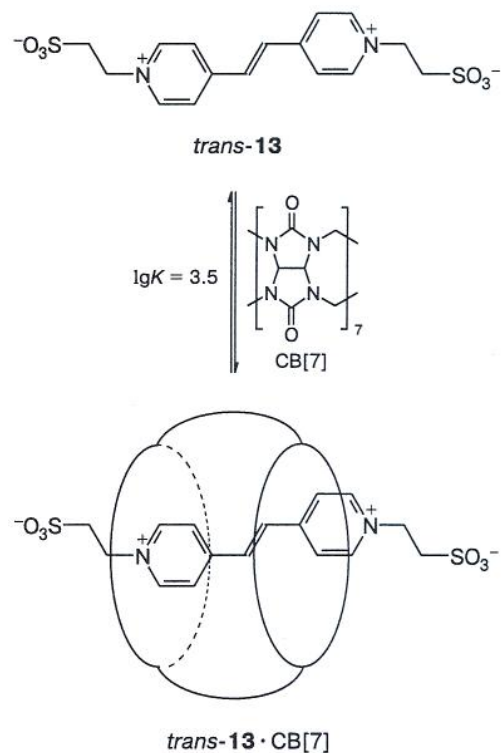


n = 3, 4

**Катион-«накрытые» комплексы.** Известно, что крэн-эфиры связывают первичные ионы аммония путем образования трех водородных связей с аммонийной группой. Введение длинного аммонийалкильного заместителя к атому азота гетероциклического остатка стирилового красителя дает возможность получить в растворе устойчивые катион-«накрытые» комплексы в результате внутримолекулярного комплексобразования с участием водородных связей и в отсутствие ионов металлов (схема 13)<sup>74</sup>.

**Псевдоротахсановые комплексы.** Новым направлением наших исследований стала самосборка фотоуправляемых молекулярных машин на основе непереленных и макроциклических соединений. Прототипами таких молекулярных машин могут служить псевдоротахсановые комплексы кукурбитурилов и непереленных аналогов виологена. Оказалось, что кукурбитурилы образуют с ними достаточно устойчивые комплексы (схема 14)<sup>75</sup>.

Схема 14



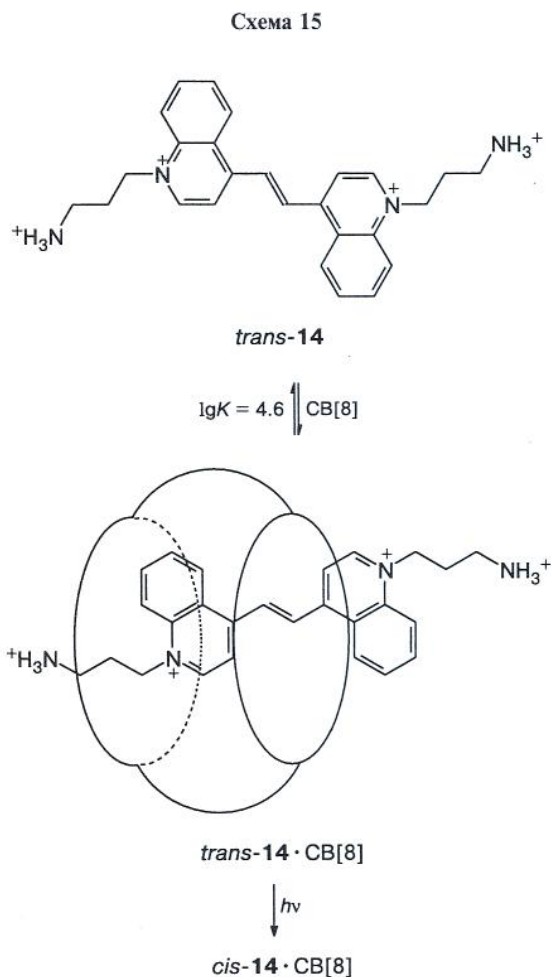
Нам удалось исследовать пространственное строение такого псевдоротацанового комплекса методом РСА (рис. 5). Следует обратить внимание на возможность механического перемещения макроцикла вдоль оси молекулы гостя<sup>75</sup>. Представляло интерес исследовать возможность фотоуправления такими механическими движениями. Это удалось осуществить на примере псевдоротацанового комплекса кукурбитурила и производного дихинолилэтилена. В этом случае облучение светом приводит к комплексу *цис*-формы неопределенно соединения с кукурбитурилом — *cis*-14·CB[8] (схема 15)<sup>76</sup>.

Анализ его пространственного строения методом РСА (рис. 6) показывает, что такое механическое перемещение в полости макроцикла может быть легко осуществимо<sup>76</sup>.

#### Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения

**Димерные и псевдодимерные комплексы.** Поскольку в растворе комплексы *транс*-изомеров красителей существуют в виде димеров<sup>62,77</sup>, мы предположили, что двойные связи в них могут располагаться достаточно близко друг к другу. Это позволяло рассчитывать на протекание при фотооблучении реакции [2+2]-циклоприсоединения. Действительно, при длительном облучении мы получили фотопродукт, который по данным ЯМР представлял собой производное циклобутана (схема 16). УФ-спектр производного циклобутана, полученного при фотоллизе комплекса *транс*-9 с катионом Mg<sup>2+</sup>, представлен на рисунке 7. При этом образовывался единственный изомер из одиннадцати теоретически возможных, т.е. реакция протекала строго стереоспецифично<sup>78,79</sup>.

Обнаружено также, что при фотооблучении производного циклобутана светом с более короткой дли-



ной волны он вновь количественно превращается в исходный димерный комплекс. Кроме того, найдено, что константа комплексообразования циклобутанового производного с ионом металла намного превосходит константу комплексообразования

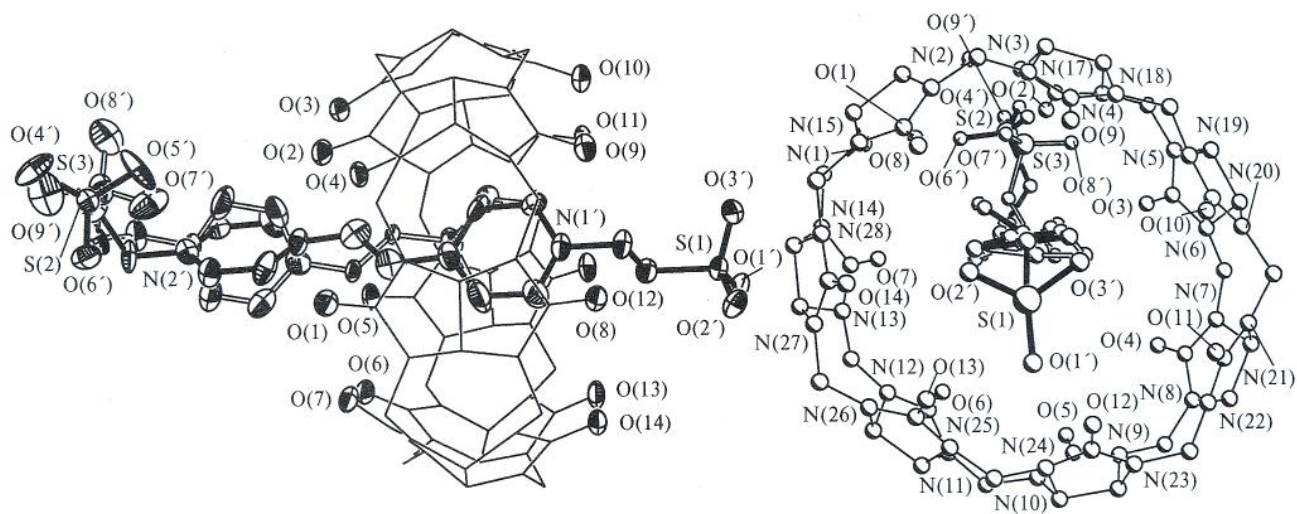


Рис. 5. Строение комплекса *транс*-13·CB[7] в двух проекциях (молекула 13 неупорядочена по двум положениям).

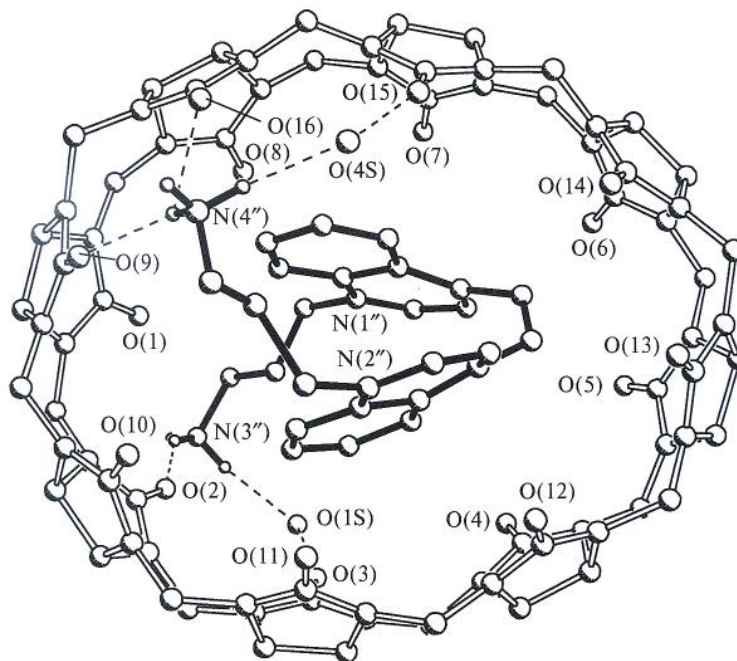
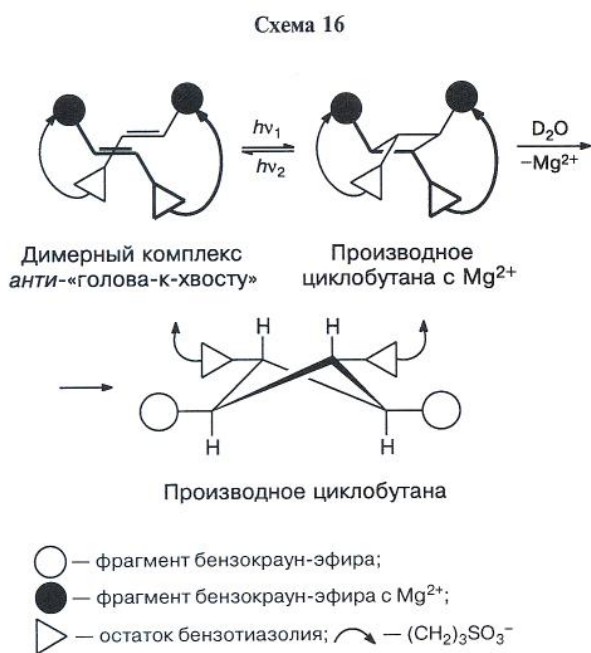


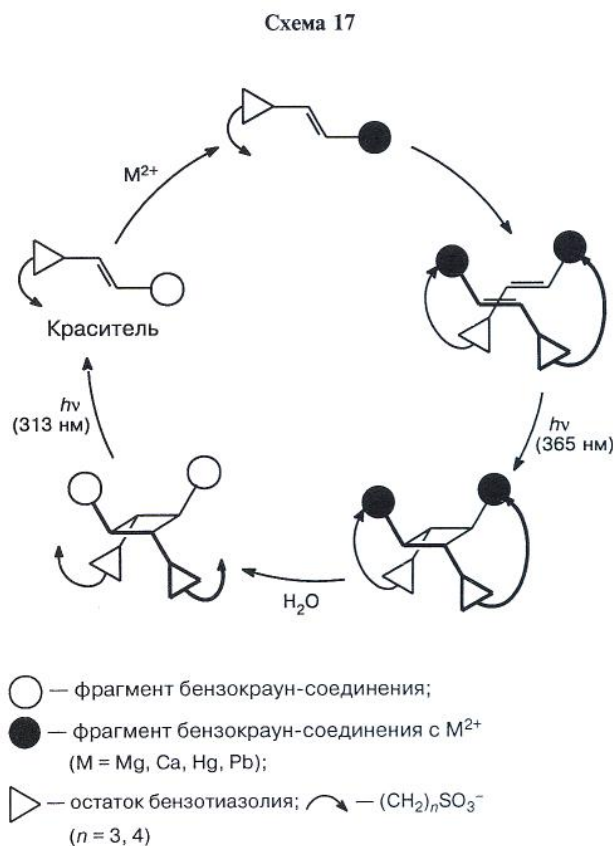
Рис. 6. Строение комплекса *cis*-14·CB[8].



*транс*-изомера красителя. Таким образом, и в этом случае мы управляем комплексообразованием с помощью света, т.е. димерный комплекс также представляет собой фотоперключаемое молекулярное устройство, у которого управляемой является функция комплексообразования. В отличие от анион-«накрытого» комплекса, образовавшееся производное циклобутана — новый тип молекул-хозяев, обладающих дитопными свойствами.

Весь цикл превращений в растворе с участием производных циклобутана представлен на схеме 17. Таким образом, с помощью ионов металла мы можем собирать димерные комплексы, проводить в этих

комплексах реакцию ФЦП и при необходимости разбирать наноразмерные системы на исходные компоненты<sup>18–20,80,81</sup>.



Представляет интерес тот факт, что реакция образования производных циклобутана очень чувстви-

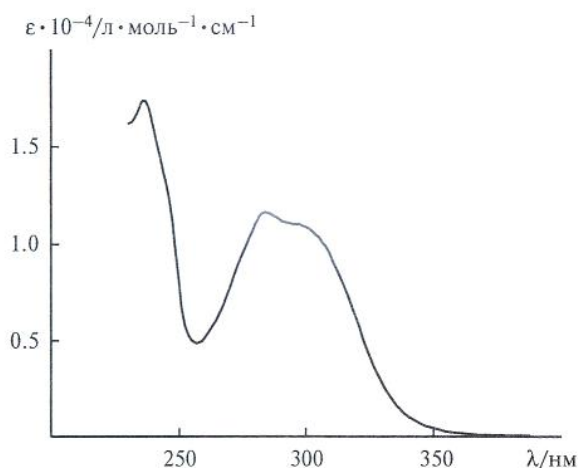


Рис. 7. Спектр поглощения циклобутанового производного, полученного при фотолизе светом с  $\lambda = 365$  нм комплекса *trans*-9 ( $n = 3$ ) с катионом магния в MeCN.

тельна к малейшим изменениям структуры исходных красителей (схема 18)<sup>70</sup>.

Значения квантовых выходов реакции ФЦП для комплексов стироловых красителей с катионом  $\text{Ca}^{2+}$  (см. схему 18) приведены ниже.

$n$	$m$	$\Phi$	$n$	$m$	$\Phi$
3	1	0.001	3	2	0.0004
4	1	0.01	4	2	0.06

Видно, что изменение длины заместителя при атоме азота гетероциклического остатка всего лишь на одно метиленовое звено приводит к изменению квантового выхода реакции ФЦП в 150 раз<sup>70</sup>.

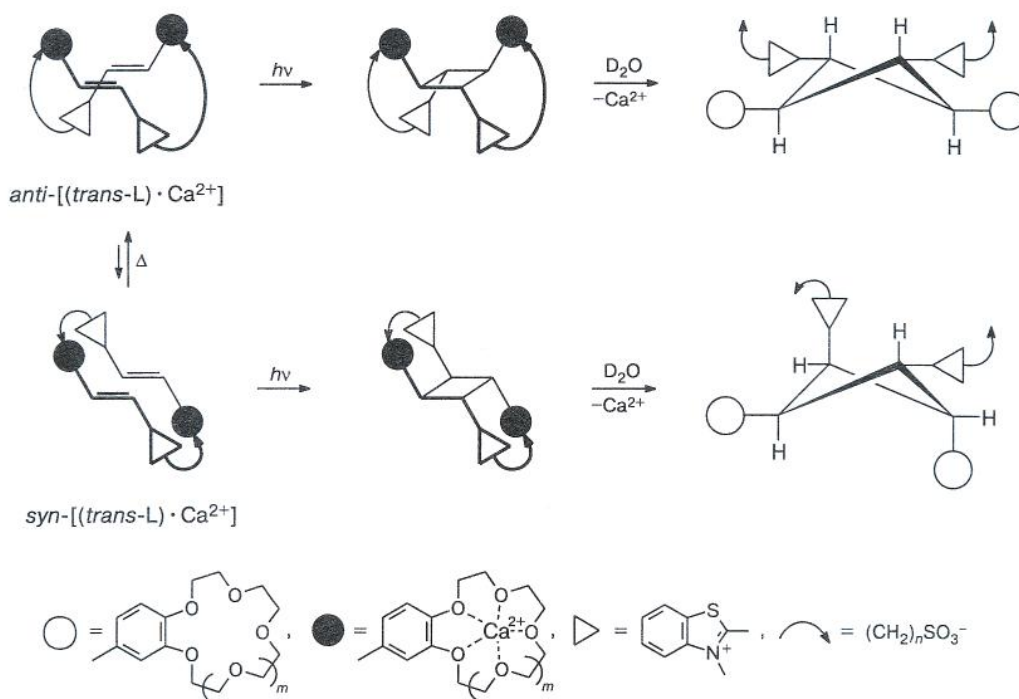
Таким образом, для эффективного протекания реакции циклоприсоединения необходима очень тонкая юстировка положения одной молекулы красителя относительно другой в наноразмерной системе.

С точки зрения использования стироловых красителей в молекулярной электронике чрезвычайно важно, чтобы соединения могли вступать в различные типы фотохимических превращений, т.е. обладали мультифотохромными свойствами. Нами синтезированы и исследованы такие молекулы<sup>68,69</sup>. Краситель 15, способный образовывать анион-«накрытый» комплекс, а также вступать в реакцию ФЦП, и краситель 16, способный давать только анион-«накрытый» комплекс, представлены на схеме 19.

Нами исследованы краунсодежащие стироловые красители 17, образующие при фотооблучении лишь продукт циклоприсоединения и не образующие анион-«накрытый» комплекс (схема 20)<sup>58,82</sup>. Оказалось, что эти красители дают единственное производное циклобутана из одиннадцати теоретически возможных, т.е. реакции протекают стереоспецифически, однако пространственное строение этих циклобутанов было иным, чем в предыдущих случаях. Мы попытались разобраться в причине такого поведения. При исследовании реакционной смеси методом ЯМР обнаружено, что на самом деле в ней присутствуют оба вида димерных комплексов — *син*-«голова-к-хвосту» и *анти*-«голова-к-хвосту», однако только первый из них дает при фотооблучении циклоаддукт.

Исследование пространственного строения этих димерных комплексов методами молекулярной механики показало, что только в первом из них двойные

Схема 18



$m = 1, 2; n = 3, 4$

Схема 19

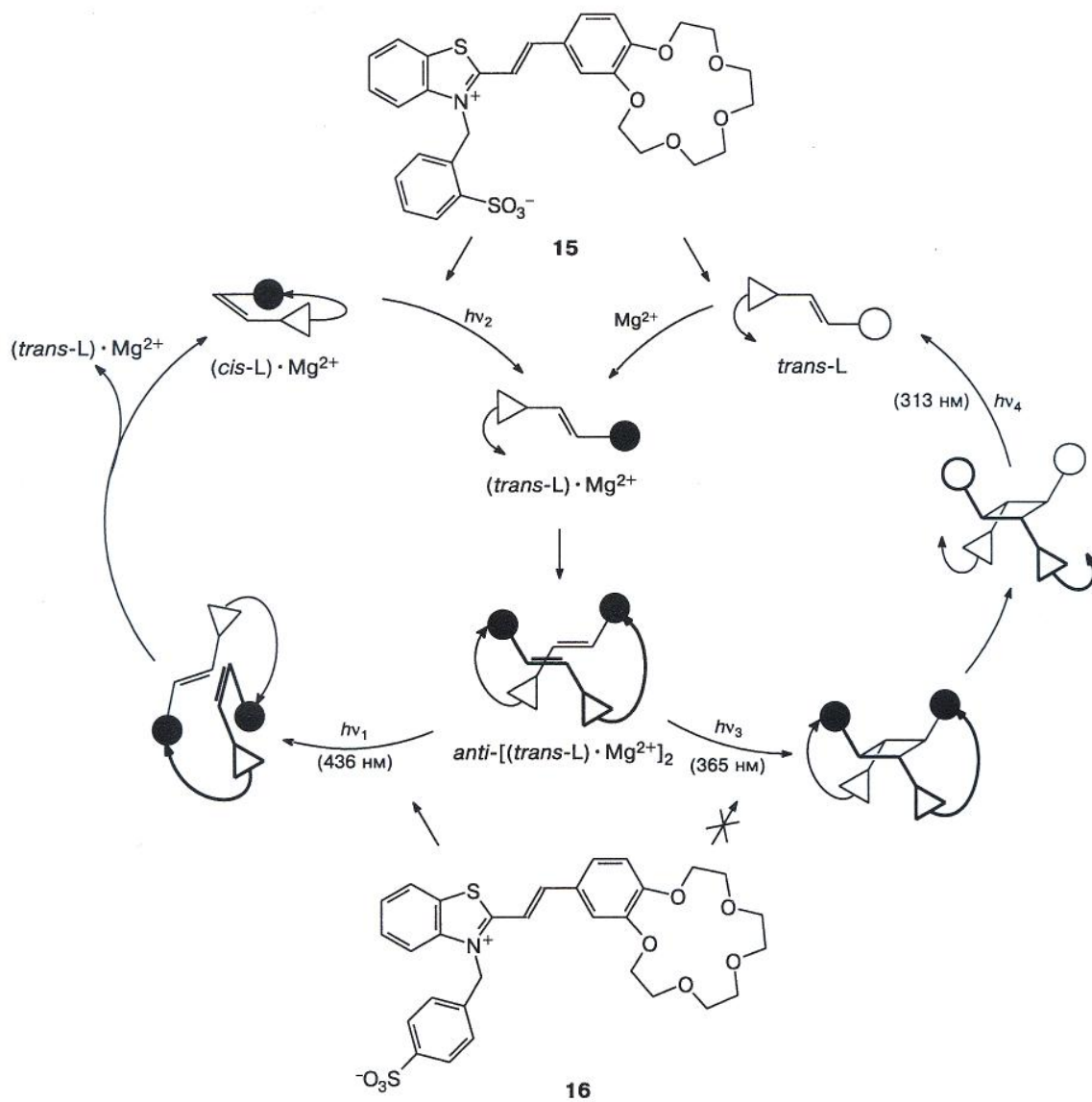
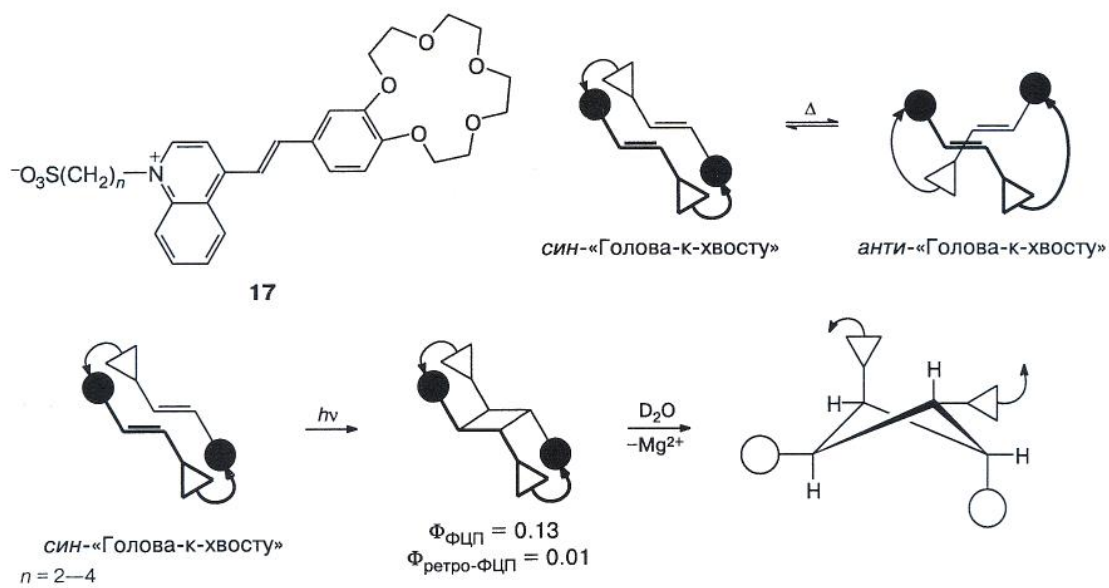
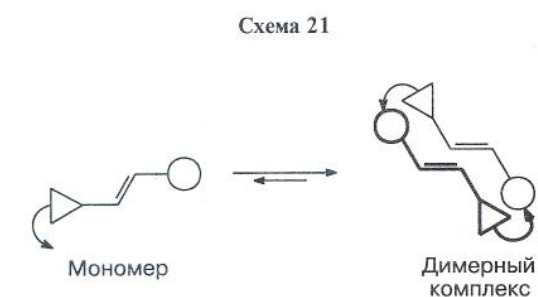


Схема 20



связи расположены наиболее благоприятно относительно друг друга. Во втором димере взаимно перпендикулярны не только двойные связи, но и плоскости красителей, т.е. в этом случае реакция [2+2]-циклоприсоединения невозможна по стерическим причинам<sup>79,83</sup>.

Введение аммонийалкильного заместителя к атому азота гетероциклического остатка стирилового красителя дает возможность получить димерные комплексы в отсутствие ионов металлов в результате спонтанной самосборки молекул красителя в растворе (схема 21)<sup>84,85</sup>.



Структура димерного комплекса подтверждается данными ЯМР. При образовании димеров почти все сигналы протонов двойных связей и ароматических фрагментов красителя сдвигаются в сильное поле. Это возможно только при 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<sup>84,85</sup>.

Мы исследовали пространственное строение димерных комплексов методом РСА. Следует обратить внимание на близкое и практически параллельное расположение сопряженных фрагментов красителя, а также на благоприятную для протекания реакции ФЦП ориентацию двойных связей молекул. В качестве примера на рисунке 8 представлен<sup>84</sup> димерный комплекс красителя 18.

Не удивительно, что в случае этого красителя и его ближайших структурных аналогов удалось осуществить в растворе стереоспецифическую реакцию

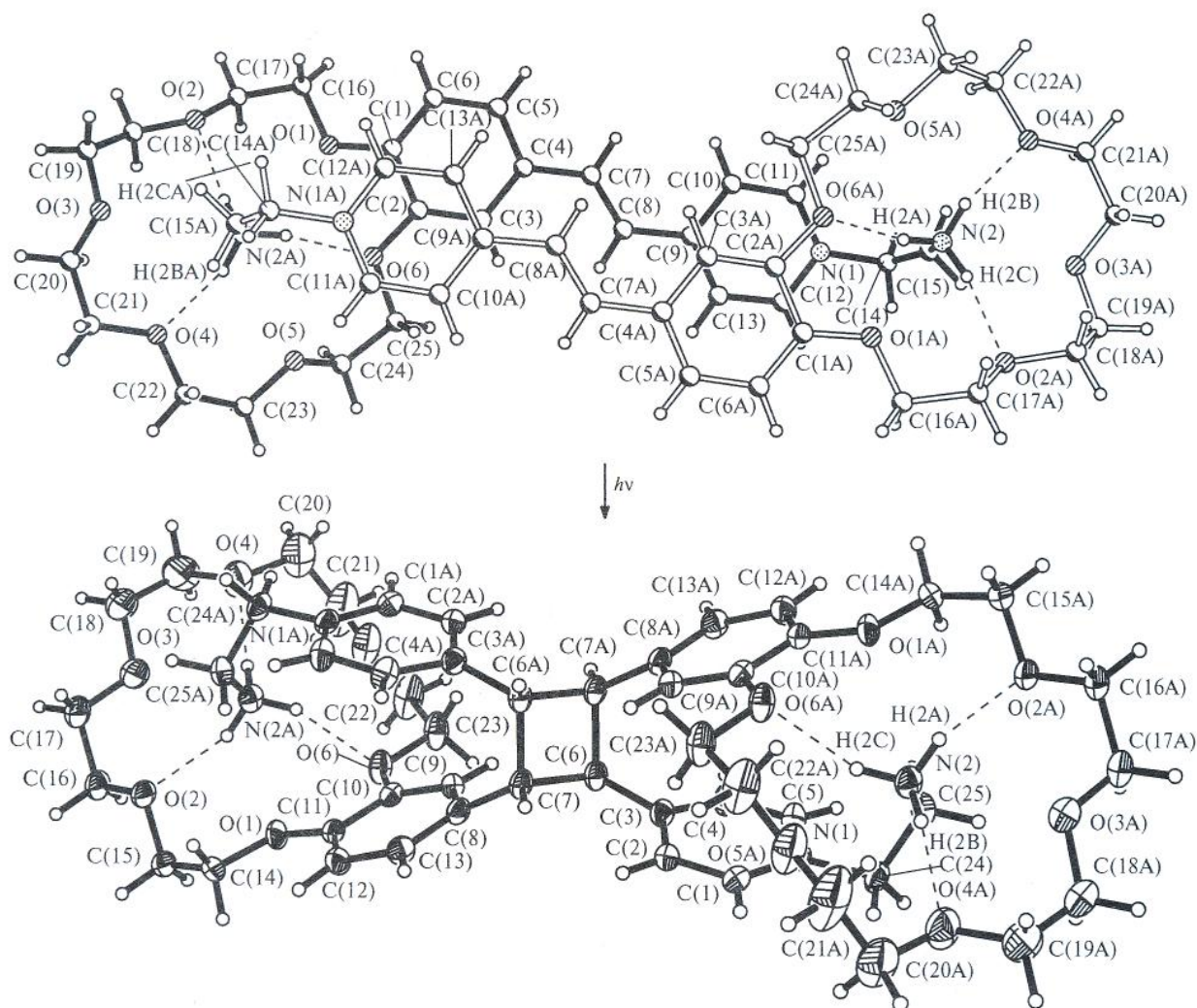
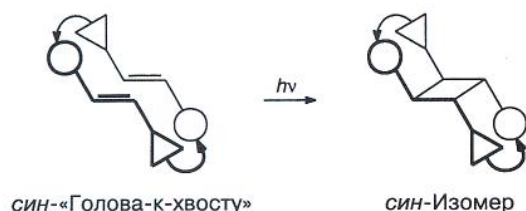


Рис. 8. Строение димерного комплекса 18 и производного циклобутана, образовавшегося из него в результате топохимической реакции.

ФЦП (схема 22). В результате наших исследований 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)<sup>84,85</sup>.

Схема 22

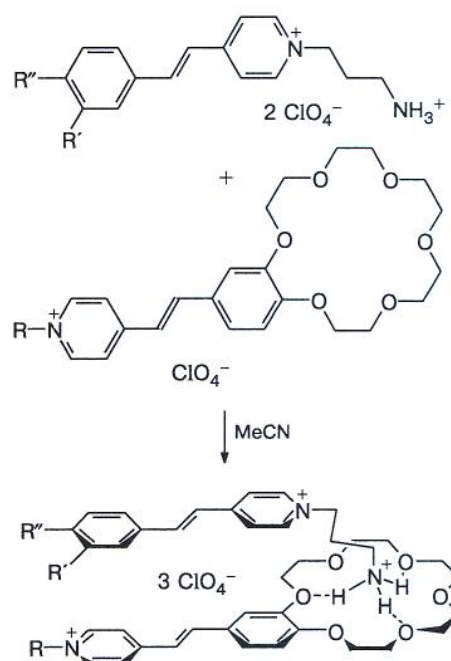


Облучение монокристалла димерного комплекса **18** позволило осуществить реакцию ФЦП без его разрушения, что является достаточно редким случаем для топохимических реакций. По-видимому, это связано с тем, что пространство, занимаемое исходным димерным комплексом, достаточно велико по объему и подходит по форме для образования циклобутана (см. рис. 8). Обнаруженное свойство позволяет рассчитывать на использование кристаллов этих новых фоточувствительных наноразмерных систем для записи и хранения информации<sup>84,86</sup>.

Мы предположили, что для построения наноразмерных систем, подходящих для осуществления в них реакции ФЦП, достаточно того, чтобы только один компонент комплекса имел аммонийалкильный заместитель. Возможно, стэкинг-взаимодействия в таких псевдодимерных комплексах будут благоприятно ориентировать неопределенные фрагменты компонентов для их взаимодействия по схеме ФЦП.

Действительно, добавление одного компонента к другому приводило к заметному сдвигу практически всех сигналов протонов двойных связей и ароматических фрагментов в спектрах ЯМР красителей в сильные поля, что свидетельствовало о взаимном расположении компонентов в комплексе один над другим (схема 23)<sup>85,87</sup>.

Схема 23



Измерения констант устойчивости псевдодимерных комплексов показали, что они мало зависят от природы заместителей в бензольном цикле аммонийпропильного производного стирилового краси-

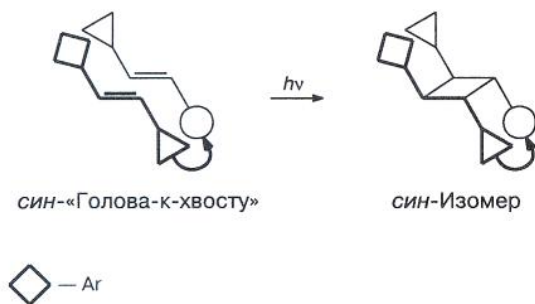
Таблица 2. Выходы производных циклобутана при облучении некоторых красителей в MeCN (продолжительность облучения 4 ч)

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

теля. Константы достаточно высоки для успешного осуществления реакции ФЦП.

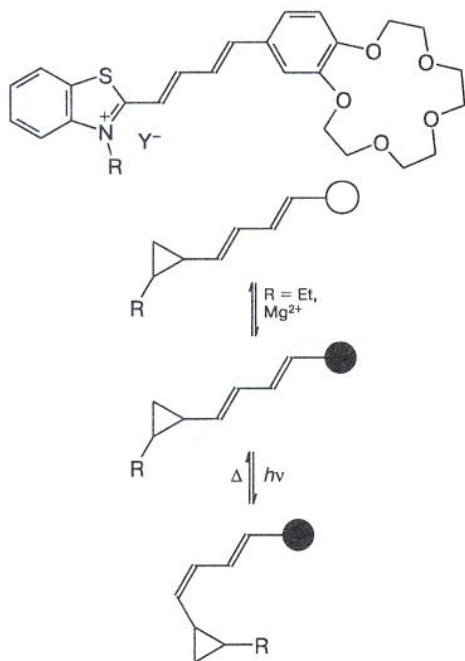
Облучение псевдодимерных комплексов приводило к производным циклобутана, причем во всех случаях наблюдалось образование одного из многих возможных изомеров (схема 24), что указывает на решающую роль супрамолекулярной предорганизации для стереоспецифического протекания этой фотохимической реакции.

Схема 24



Представляло интерес исследовать, как влияет вторая связь С=C в краунсодержащих бутаденильных красителях на их способность к комплексообразованию и фотохимические свойства. При добавлении к этим красителям ионов магния образуются комплексы, при облучении которых светом протекает реакция *транс*—*цис*-изомеризации (схема 25)<sup>88,89</sup>. Методом ЯМР установлено, что фотоизомеризации подвергается двойная связь, расположенная рядом с гетероциклическим остатком.

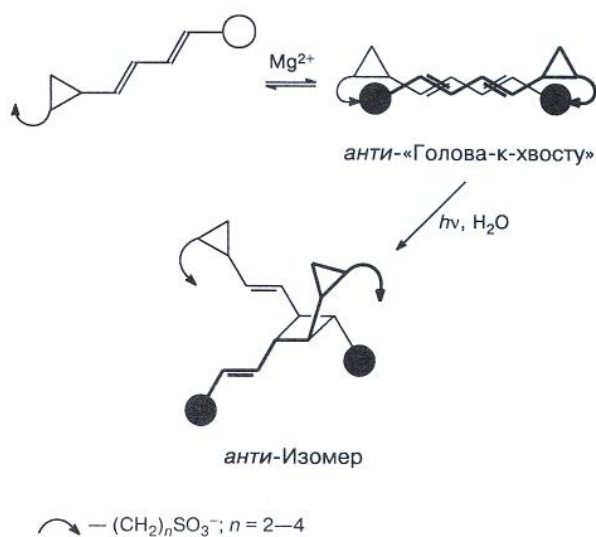
Схема 25



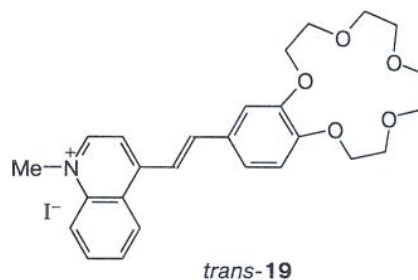
Если при атоме азота бензотиазольного фрагмента бутаденильного красителя находится заместитель

с терминальной сульфогруппой, добавление ионов магния вызывает образование димерного комплекса. Облучение светом этого комплекса приводит к регио- и стереоспецифической реакции ФЦП (схема 26). Она идет с участием только одной двойной связи бутаденильного красителя. При этом образуется единственный из многих возможных изомеров циклобутана. Реакция протекает с квантовыми выходами, достигающими 0.35, что значительно выше, чем в случае стироловых красителей<sup>90</sup>.

Схема 26



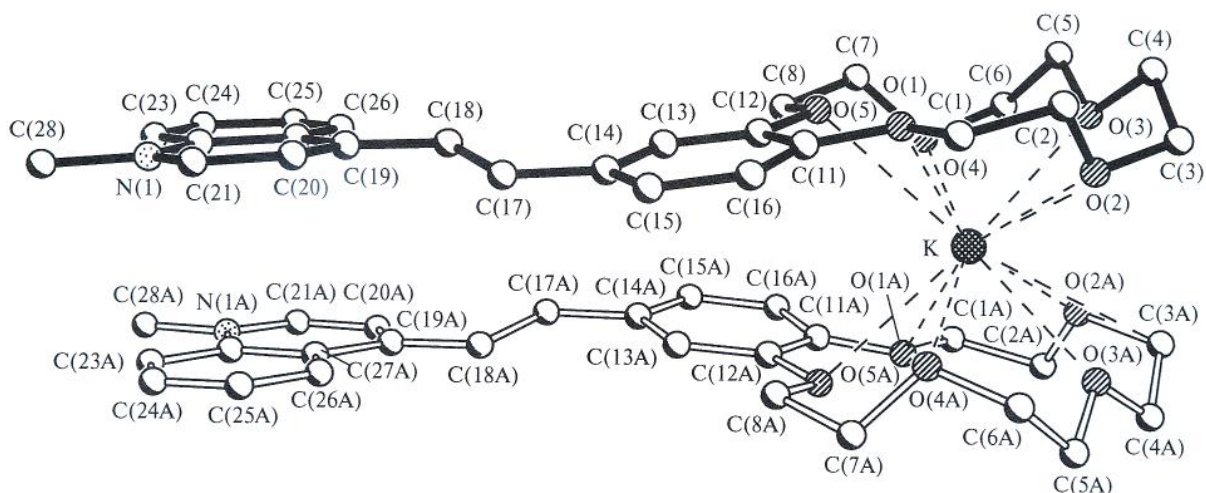
**Сэндвичевые, биссэндвичевые и псевдосэндвичевые комплексы.** Интересные результаты получены нами при исследовании сэндвичевых комплексов бискраунсодержащих красителей и их фотохимических реакций. Нам удалось выполнить РСА сэндвичевого комплекса краунсодержащего стиролового красителя **19** с ионом калия (рис. 9).



Сопряженные фрагменты этого комплекса благодаря стэкинг-взаимодействиям располагаются один над другим<sup>91</sup>, что должно благоприятствовать протеканию реакции ФЦП.

Действительно, облучение комплекса бискраунсодержащего стиролового красителя **8** с ионом бария приводит к двум изомерным циклобутанам, а также к увеличению прочности связывания иона металла (схема 27). При этом «молекулярный пинцет» превращался в «молекулярный капкан», а при фотооблучении в максимуме поглощения циклобутановых




 Рис. 9. Фронтальная проекция комплекса *trans*-19 с KI.

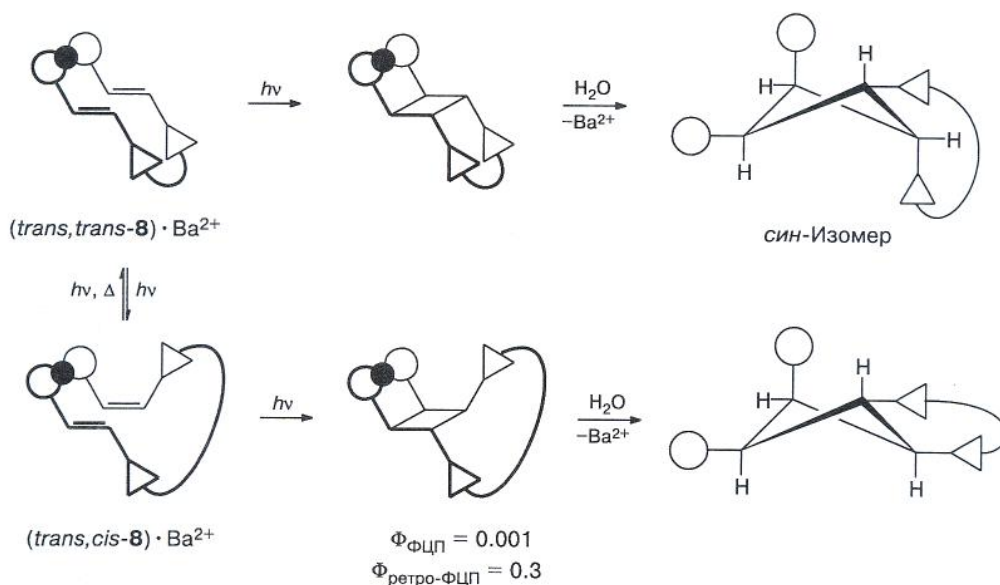
производных протекала обратная реакция с образованием исходного сэндвичевого комплекса. Квантовый выход обратной реакции ( $\Phi_{\text{ретро-ФЦП}} = 0.3$ ) оказался намного выше выхода прямой реакции ( $\Phi_{\text{ФЦП}} = 0.001$ ), что, возможно, связано со стерическими напряжениями в образующихся циклобутанах<sup>51</sup>.

Установлено, что наличие ковалентного мостика, связывающего два неопределяемых фрагмента соединения, не является необходимым условием протекания реакции ФЦП. При добавлении ионов большого ионного радиуса к гетарилфенилэтиленам также образуются сэндвичевые комплексы с преобладающей конформацией (схема 28). Облучение их светом с высоким квантовым выходом приводит к смеси двух циклобутанов, содержащей больше *син*-изомера. На соотношение изомеров циклобутанов в смеси можно эффективно влиять, добавляя в исходный раствор

двухосновные кислоты, что существенно увеличивает содержание *син*-изомера. Наблюдаемый эффект связан, по-видимому, с дополнительной стабилизацией конформации сэндвичевого комплекса, благоприятной для реакции ФЦП, молекулой кислоты посредством образования двух водородных связей<sup>92</sup>.

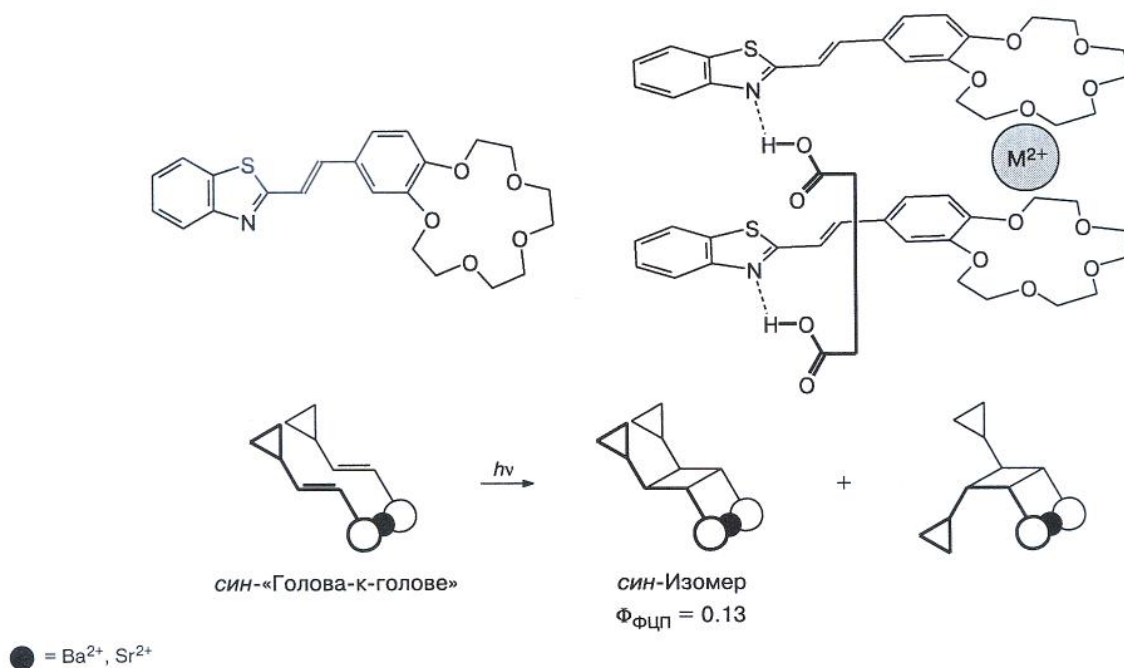
Новые возможности самосборки светочувствительных наноразмерных систем появляются при исследовании комплексообразования бискраунсодержащего стильбена **20**. Взаимодействие с ионами магния и кальция приводит к комплексам стехиометрии 1 : 1 и 1 : 2. С ионами большого ионного радиуса образуются, по-видимому, двойные сэндвичевые комплексы (схема 29). Исследование методом ЯМР позволяет сделать предположение о структуре таких комплексов. При образовании комплексов сигналы протонов двойных связей и ароматических фрагмен-

Схема 27



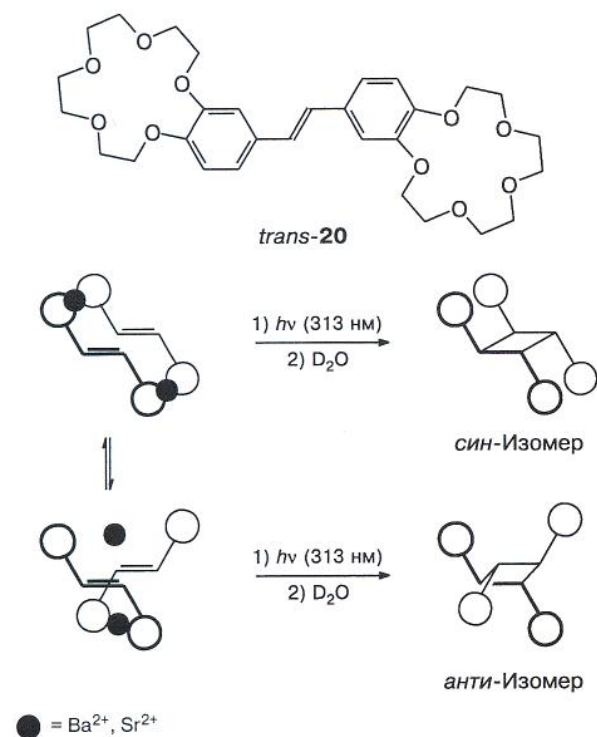
● — Ba<sup>2+</sup>

Схема 28



тов стильбена в основном сдвигаются в сильное поле. 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<sup>93</sup>.

Схема 29



Дополнительные данные о структуре комплексов этого типа получены при исследовании реакции

[2+2]-циклоприсоединения бискраунсодержащего стильбена **20**. При облучении светом комплексов стильбена с ионами большого ионного радиуса образуются два изомерных циклобутана со значительным преобладанием в продуктах реакции *син*-изомера<sup>93</sup>.

При исследовании бискраунсодержащих стироловых красителей возникают перспективные возможности для самосборки светочувствительных наноразмерных систем с участием водородных связей<sup>94,95</sup>. Так, добавление перхлората пропандиаммония к красителю этого типа приводит к появлению псевдосэндвичевого комплекса за счет формирования водородных связей с двумя краун-эфирными фрагментами. Облучение этого псевдосэндвичевого комплекса дает единственное производное циклобутана, которое по данным ЯМР имеет строение *син*-изомера (схема 30)<sup>95</sup>.

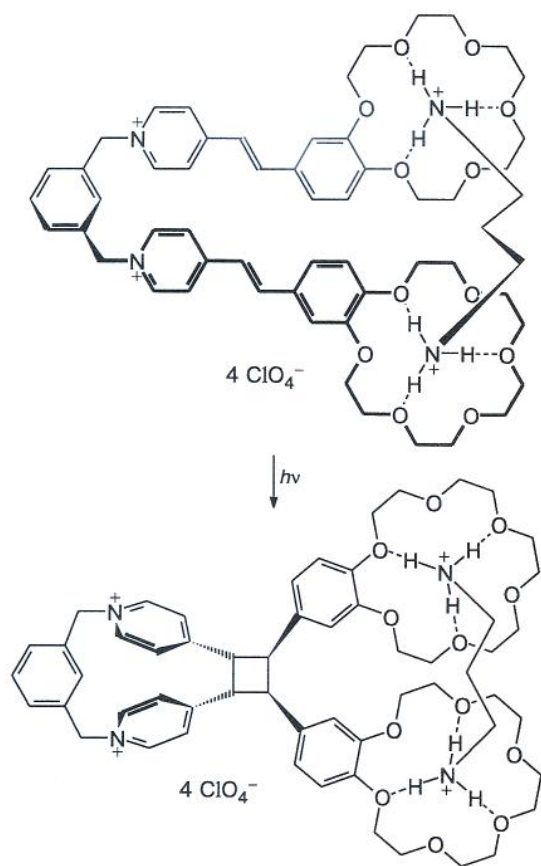
**Тримолекулярные псевдоротахсановые комплексы.** Оказалось, что в полости кукурбитурила СВ[8] могут разместиться две молекулы стиролового красителя **21**. Это позволяет осуществить между ними реакцию [2+2]-циклоприсоединения при облучении (схема 31).

Определение констант устойчивости комплексов включения (табл. 3) показало, что образовавшийся циклобутан связан с кукурбитурилом более проч-

Таблица 3. Константы устойчивости псевдоротахсановых комплексов красителей **21** ( $K$ ) и их циклобутановых производных ( $K_{\text{cycl}}$ ) с СВ[8]

R	$\lg K_{1:1}$	$\lg K_{2:1}$	$\lg K_{\text{cycl}}$
Et	4.9	4.1	4.3
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5.0	4.4	4.8
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.0	2.6	3.2

Схема 30



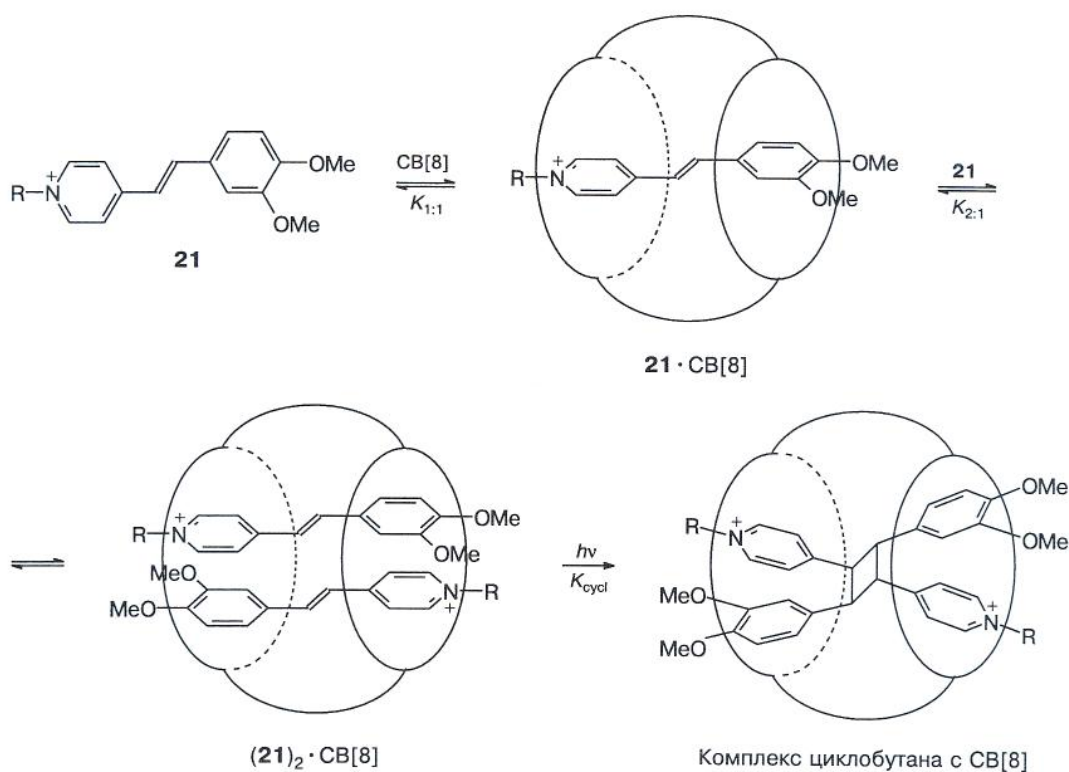
но, чем исходные компоненты. Таким образом, мы имеем возможность управлять не только механическими перемещениями внутри макроцикла молекулярной машины, но и прочностью связывания компонентов<sup>96</sup>.

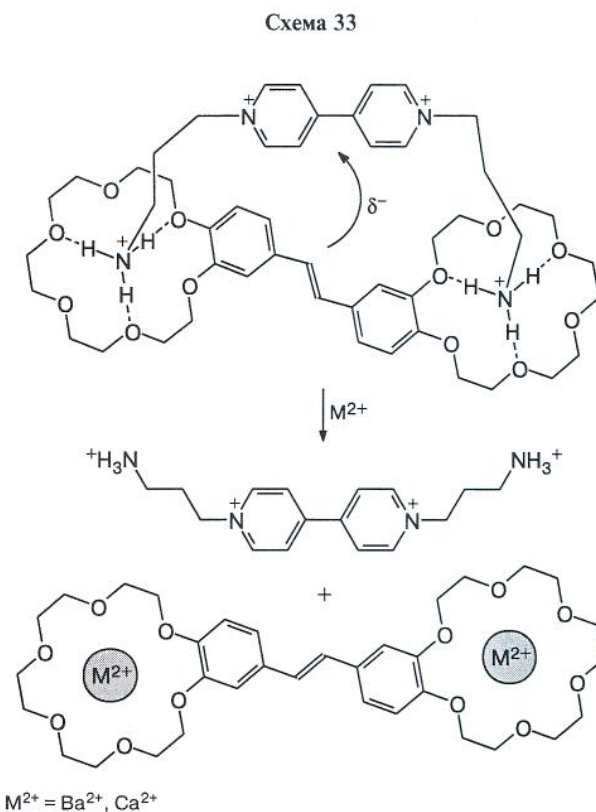
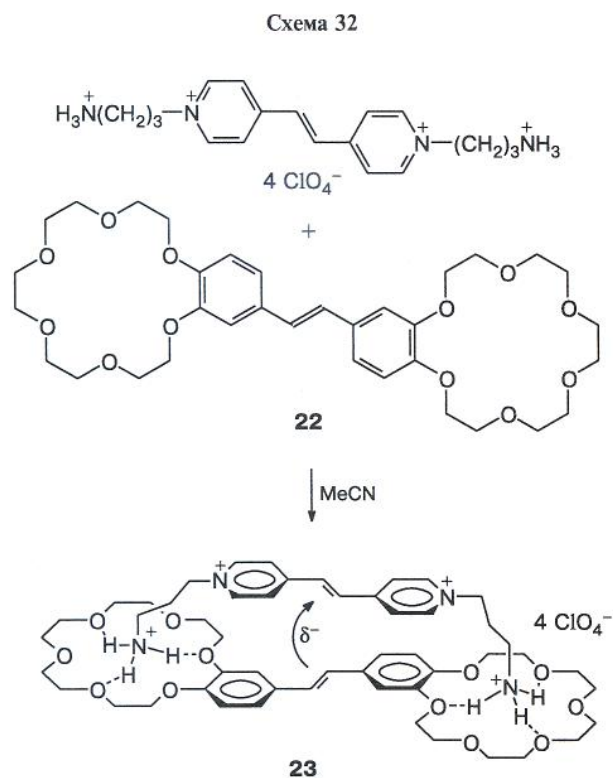
**Перенос заряда и фотоиндуцированный перенос электрона**

**Бимолекулярные и тримолекулярные комплексы с переносом заряда.** Мы предположили, что образование водородных связей можно использовать для значительного увеличения устойчивости комплексов с переносом заряда (КТЗ) и пространственной предорганизации компонентов комплекса для более эффективного взаимодействия<sup>97,98</sup>. В качестве акцепторных компонентов выбрали производные аналогов виологена<sup>99</sup>, содержащие аммонийные группы, которые, как известно, образуют прочные комплексы с краун-эфирами посредством водородных связей<sup>100</sup>. В качестве донорного компонента выбрали бискраунсодержащий стильбен 22, способный к дитопному комплексообразованию. При смешивании их бесцветных растворов возникает глубокая темно-коричневая окраска, указывающая на взаимодействие компонентов с образованием КТЗ 23 (схема 32)<sup>97,101–103</sup>.

Действительно, в спектре поглощения появляется характерная интенсивная полоса переноса заряда при 500 нм (рис. 10).

Схема 31





Спектры ЯМР позволяют определить структуру полученных КПЗ. При образовании комплексов сигналы протонов двойных связей и ароматических фрагментов сдвигаются в сильное поле. Это может происходить только в том 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 КПЗ приводит к вытеснению акцепторного компонента и образованию комплексов краунсодержащего стильбена с ионами металлов (схема 33). Этот процесс сопровождается исчезновением длинноволновой полосы переноса заряда. Наиболее интересные изменения при этом происходят в спектрах флуоресцен-

ции. Исходный КПЗ не флуоресцирует, однако добавление ионов бария или кальция приводит к сильному разгоранию флуоресценции, которое обусловлено образованием комплексов стильбена с ионами металлов. Поскольку эта реакция ион-селективная, КПЗ можно использовать в качестве флуоресцентных молекулярных сенсоров при определении ионов бария и кальция<sup>104</sup>.

Эффект стабилизации с помощью водородных связей столь велик, что позволяет получать достаточно экзотические тримолекулярные КПЗ (схема 34). Действительно, при добавлении к комплексу 23 краунсодержащего стильбена 22 мы наблюдали значительное увеличение интенсивности длинноволновой полосы переноса заряда в области 500 нм.<sup>104</sup> В одном случае нам удалось расшифровать пространственную структуру тримолекулярного КПЗ с помощью РСА. Полученные результаты подтвердили высказанное ранее<sup>105</sup> предположение о координации аммонийных групп акцепторной компоненты с краун-эфирными фрагментами двух молекул стильбенов.

Нами изучена динамика возбужденных состояний бимолекулярного (23) и тримолекулярного КПЗ с помощью фемтосекундной спектроскопии<sup>106</sup>. Возбуждение в полосе поглощения КПЗ состава 1 : 1 ведет к самому низкому возбужденному состоянию с переносом электрона. После очень быстрой внутренней колебательной релаксации возбужденное 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 проис-

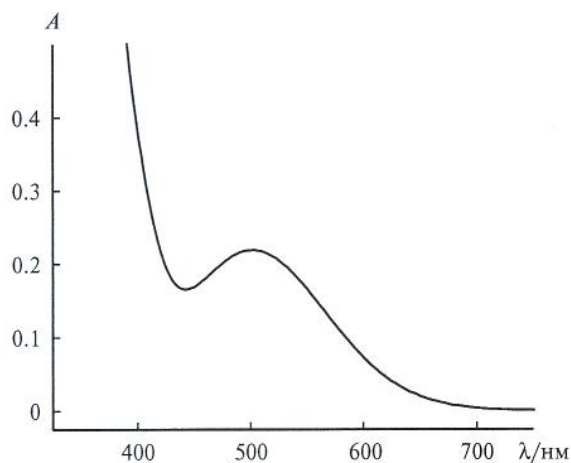
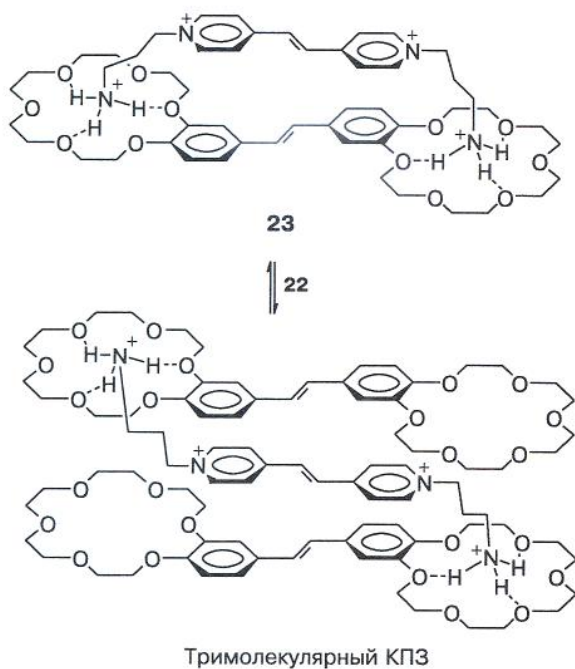


Рис. 10. Спектр поглощения комплекса с переносом заряда 23 в MeCN.

Схема 34



ходит в 2 раза медленнее, что, вероятно, связано с большей делокализацией электрона.

#### Фотоиндуцированная электроциклическая реакция

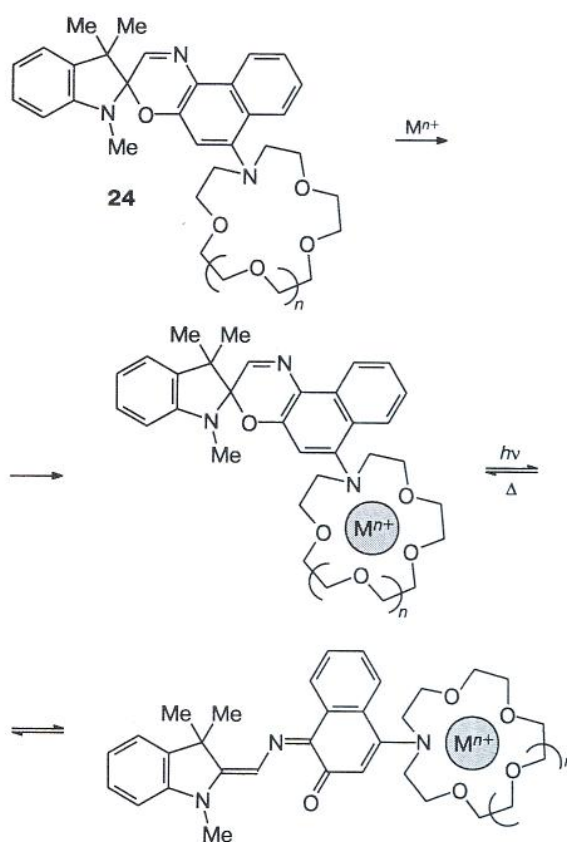
**Комплексы мероцианиновых и открытых форм.** Известно<sup>107,108</sup>, что спиронафтооксазины обладают выраженными фотохромными свойствами и высокой устойчивостью к фотодеградации, что сделало их перспективными для практического применения. Можно было ожидать, что краунсодержащие спиронафтооксазины, которые претерпевают фотоиндуцированную изомеризацию между электрически нейтральной спироформой и цвиттер-ионной мероцианиновой формой (схема 35), будут изменять при этом свою комплексообразующую способность.

Схема 35



Представляют интерес спиронафтооксазины, содержащие сопряженный с хромофором краун-эфирный фрагмент (**24**), поскольку в этом случае следует ожидать наибольшего влияния на их спектральные и фотохимические свойства. Добавление к ним катионов щелочных и щелочноземельных металлов приводит к образованию комплексов по краун-эфирному фрагменту (схема 36). При облучении светом происходит их фотоизомеризация из спироформы в мероцианиновую, которая характеризуется уменьшением скорости обратного термического превращения в спироформу, т.е. комплексообразование стабилизирует мероцианиновую форму<sup>109</sup>.

Схема 36

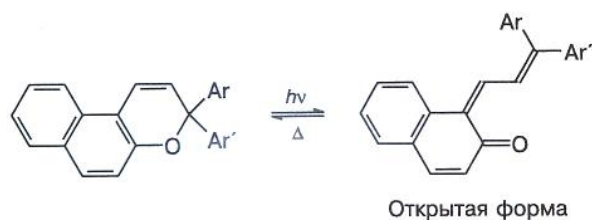


$n = 1, 2$

При этом константы устойчивости комплексов мероцианиновой формы оказались ниже соответствующих констант для спироформы. Таким образом, фотоизомеризация соединения **24** приводит к уменьшению их способности связывать катионы металлов.

Нафтопираны в последние годы вызывают большой интерес благодаря их применению в фотохромных оптических линзах и перспективных материалах для записи и хранения информации<sup>110</sup>. Как и в случае спиронафтооксазинов, фотохромизм нафтопиранов включает в себя разрыв связи O—C пиранового кольца в результате электроциклической реакции (схема 37).

Схема 37



Среди краунсодержащих нафтопиранов наибольший интерес представляют соединения, у которых краун-эфирный фрагмент находится в арильной группе, так как в этом случае в результате облучения образуется открытая форма, включающая сопряженный краун-эфирный фрагмент на наиболее близком расстоянии от хромофора. Добавление катионов кальция к нафтопирану **25** приводит к связыванию краун-эфирным фрагментом. При облучении образуется окрашенная открытая форма комплекса (схема 38), при этом константа скорости темнового обесцвечивания уменьшается<sup>111</sup>.

Нами измерена константа комплексообразования открытой формы с катионом кальция. Она оказалась почти на порядок меньше, чем у исходного нафтопирана **25**.

Итак, как и в случае спироафтооксазина, фотоизомеризация нафтопирана приводит к уменьшению его способности к связыванию катиона металла.

### Заключение

Таким образом, уникальный комплекс характеристик, необходимых для построения светочувствительных и светоизлучающих наноразмерных систем, обнаружен у ранее неизученных гибридных структур на основе непереломных и макроциклических соединений, которые обладают: 1) доступностью с точки зрения органического синтеза; 2) способностью к молекулярному фотопереключению с высокой эффективностью; 3) свойством в зависимости от структуры претерпевать различные типы фотохимических пре-

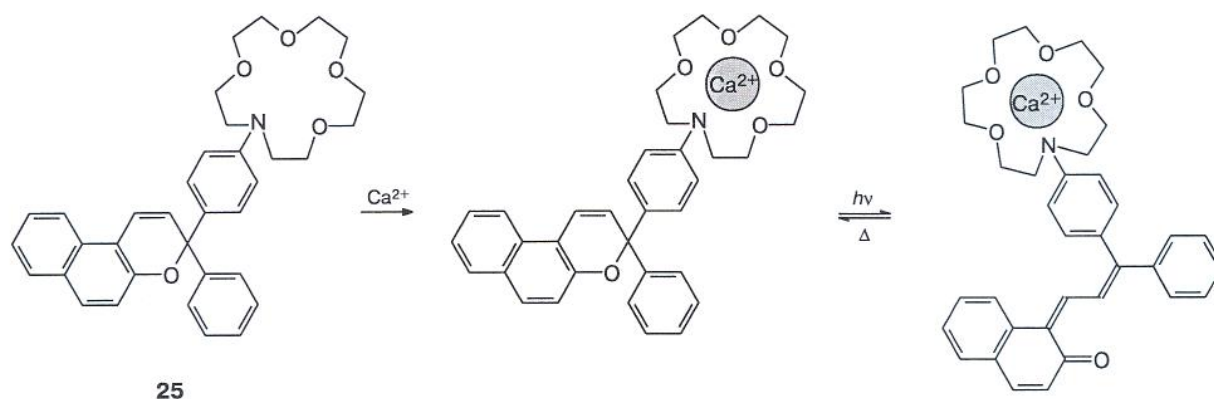
вращений; 4) склонностью к самопроизвольной организации в разнообразные наноразмерные архитектуры. Все это позволяет утверждать о создании на их основе *молекулярного конструктора*, дающего возможность собирать светочувствительные и светоизлучающие наноразмерные системы, фотопереклюцаемые молекулярные устройства и фотоуправляемые молекулярные машины с заданными свойствами.

Полученные нами результаты позволяют рассчитывать на достаточно широкое практическое использование краунсодержащих непереломных соединений и их комплексов: в качестве селективных хромо- и флуороионофоров<sup>18–20,38,41,43,46</sup>, связывающих небольшие органические молекулы и катионы металлов; при создании фотохромных и фотофлуоресцентных материалов<sup>18–20,80,84</sup>; в качестве фотохромных ионофоров в фотоуправляемом транспорте ионов через мембраны<sup>112</sup>; в полимерных<sup>42,113</sup> и фотопереклюцаемых пленках Ленгмюра—Блуджетт<sup>114–119</sup>; для оптической записи и хранения информации<sup>18–20,84</sup>; для фотоуправляемой экстракции ионов металлов из воды; в молекулярной электронике при создании фотопереклюцаемых молекулярных устройств<sup>18–20,80</sup>; в качестве лазерных красителей<sup>53</sup>; в качестве фотопереклюцаемых искусственных ферментов в фотодинамической терапии рака; в нанотехнологии при создании фотоуправляемых молекулярных машин<sup>75,76,96</sup>.

Автор выражает признательность Российской академии наук за присуждение в 2007 г. премии им. А. М. Бутлерова за представленный в обзоре цикл работ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, Министерства образования и науки Российской Федерации, Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Москвы, Международного научного фонда (ISF), INTAS, фонда CRDF, Немецкого научно-исследовательского общества (DFG), Королевского химического общества (Великобритания) и CNRS (Франция).

Схема 38



## Список литературы

1. Э. Ландре, *Российские нанотехнологии*, 2007, 2, 8.
2. Ж.-М. Лен, *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*, Наука, Новосибирск, 1998, 111 [J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995].
3. Дж. В. Сид, Дж. Л. Этвуд, *Супрамолекулярная химия*, Академкнига, Москва, 2007, т. 1, 2 [J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, J. Wiley and Sons, Chichester, 2000, Vol. 1, 2].
4. J. S. Lindsey, *New J. Chem.*, 1991, 15, 153.
5. A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature*, 1993, 364, 42.
6. M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.*, 1999, 32, 201.
7. V. Balzani, M. Gómez-López, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, 1998, 31, 405.
8. J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, 1998, 31, 611.
9. R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 445.
10. J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M. C. Jimenez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 477.
11. K. Kinbara, T. Aida, *Chem. Rev.*, 2005, 105, 1377.
12. *Topics in Current Chemistry*, Ed. T. R. Kelly, Springer, Berlin, 2005, 262.
13. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований*, под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливисатоса, Мир, Москва, 2002 [*Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report. Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade*, Eds M. C. Roco, R. S. Williams, P. Alivisatos, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 2000].
14. Ч. Пул, Ф. Оуэнс, *Мир материалов и технологий. Нанотехнологии*, Техносфера, Москва, 2004 [C. P. Poole, F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, J. Wiley and Sons, New York, 2003].
15. Н. Кобаяси, *Введение в нанотехнологию*, Бином, Москва, 2005.
16. V. Balzani, F. Scandola, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. J.-M. Lehn, Pergamon Press, New York, 1996, 10, 687.
17. K. Kimura, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, 148, 41.
18. С. П. Громов, *Российская наука: выстоять и возродиться*, Наука, Москва, 1997, 187.
19. С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1997, 641 [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, 46, 611 (Engl. Transl.)].
20. С. П. Громов, *Рос. хим. журн.*, 2001, 45, 116 [*Mendeleev Chem. J.*, 2001, 45 (Engl. Transl.)].
21. С. П. Громов, *Российские нанотехнологии*, 2006, 1, 29.
22. Д. Метцлер, *Биохимия. Химические реакции в живой клетке*, Мир, Москва, 1980, 3, 5 [D. E. Metzler, *Biochemistry. The Chemical Reactions of Living Cells*, Academic Press, New York, 1977, 3].
23. Р. Уэйн, *Основы и применения фотохимии*, Мир, Москва, 1991, 228 [R. P. Wayne, *Principles and Applications of Photochemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1988].
24. H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, R. Larouyade, *Chem. Soc. Rev.*, 2001, 30, 248.
25. K. Kimura, H. Sakamoto, M. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, 76, 225.
26. S. Shinkai, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. J.-M. Lehn, Pergamon Press, New York, 1996, 1, 671.
27. *Органические фотохромы*, под ред. А. В. Ельцова, Химия, Ленинград, 1982, 120.
28. Дж. Барлтроп, Дж. Койл, *Возбужденные состояния в органической химии*, Мир, Москва, 1978 [J. A. Barltrop, J. D. Coyle, *Excited States in Organic Chemistry*, J. Wiley and Sons, London, 1975].
29. *Photochromism: Molecules and Systems*, Eds H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 1990.
30. В. Ф. Разумов, М. В. Алфимов, *Журн. науч. и прикл. фотографии*, 2003, 48, 28.
31. *Molecular Switches*, Ed. B. L. Feringa, Wiley—VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
32. *Cation Binding by Macrocycles*, Eds Y. Inoue, G. W. Gokel, Marcel Dekker, New York, 1990.
33. *Химия комплексов «гость—хозяин». Синтез, структуры и применения*, под ред. Ф. Фегтле, Э. М. Вебера, Мир, Москва, 1998 [*Host Guest Complex Chemistry Macrocycles. Synthesis, Structure, Applications*, Eds F. Vögtle, E. Weber, Springer-Verlag, Berlin, 1985].
34. K. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, 31, 96.
35. J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim, K. Kim, *Acc. Chem. Res.*, 2003, 36, 621.
36. С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, В. В. Ткачев, Л. О. Атовмян, *Докл. АН СССР*, 1991, 319, 1141 [*Dokl. Chem.*, 1991 (Engl. Transl.)].
37. С. П. Громов, С. А. Сергеев, С. И. Дружинин, М. В. Русалов, Б. М. Ужинов, Л. Г. Кузьмина, А. В. Чураков, Дж. А. К. Ховард, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1999, 530 [*Russ. Chem. Bull.*, 1999, 48, 525 (Engl. Transl.)].
38. С. П. Громов, М. В. Фомина, Е. Н. Ушаков, И. К. Леднев, М. В. Алфимов, *Докл. АН СССР*, 1990, 314, 1135 [*Dokl. Chem.*, 1990 (Engl. Transl.)].
39. С. П. Громов, М. В. Фомина, Г. К. Чудинова, В. А. Барачевский, М. В. Алфимов, *Докл. АН СССР*, 1991, 321, 739 [*Dokl. Chem.*, 1991 (Engl. Transl.)].
40. K. Lednev, M. V. Fomina, S. P. Gromov, O. B. Stanislavsky, M. V. Alfimov, J. N. Moore, R. E. Hester, *Spectrochim. Acta*, 1992, 48A, 931.
41. С. П. Громов, М. В. Фомина, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1993, 1625 [*Russ. Chem. Bull.*, 1993, 42, 1561 (Engl. Transl.)].
42. М. В. Алфимов, С. П. Громов, В. Б. Назаров, О. М. Пилюгина, М. В. Фомина, *Докл. АН*, 1993, 330, 453 [*Dokl. Chem.*, 1993 (Engl. Transl.)].
43. С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Фомина, М. В. Алфимов, Пат. РФ 2012574; *Бюл. изобрет.*, 1994, № 9.
44. С. П. Громов, Д. Э. Левин, К. Я. Бурштейн, В. А. Красновский, С. Н. Дмитриева, А. А. Голосов, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1997, 999 [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, 46, 959 (Engl. Transl.)].
45. С. П. Громов, О. А. Федорова, А. И. Ведерников, Ю. В. Федоров, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1997, 1007 [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, 46, 967 (Engl. Transl.)].
46. С. П. Громов, О. А. Федорова, А. И. Ведерников, О. В. Ешеулова, Ю. В. Федоров, М. В. Алфимов, Пат. РФ 2176256; *Бюл. изобрет.*, 2001, № 33.
47. О. Б. Станиславский, Е. Н. Ушаков, С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1996, 605 [*Russ. Chem. Bull.*, 1996, 45, 564 (Engl. Transl.)].
48. M. V. Alfimov, S. P. Gromov, Yu. V. Fedorov, O. A. Fedorova, A. I. Vedernikov, A. V. Churakov, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, S. Bossmann, A. Braun, M. Woerner, D. F. Sears, J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 4992.
49. С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, С. И. Дружинин, М. В. Русалов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1995, 2003 [*Russ. Chem. Bull.*, 1995, 44, 1922 (Engl. Transl.)].
50. S. I. Druzhinin, M. V. Rusalov, B. M. Uzhinov, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, O. A. Fedorova, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1995, 107, 721.

51. S. P. Gromov, O. A. Fedorova, E. N. Ushakov, A. V. Buevich, I. I. Baskin, Y. V. Pershina, B. Eliasson, U. Edlund, M. V. Alfimov, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 1323.
52. E. N. Ushakov, S. P. Gromov, O. A. Fedorova, Y. V. Pershina, M. V. Alfimov, F. Barigelletti, L. Flamigni, V. Balzani, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 11188.
53. S. I. Druzhinin, M. V. Rusalov, B. M. Uzhinov, S. P. Gromov, S. A. Sergeev, M. V. Alfimov, *J. Fluorescence*, 1999, **9**, 33.
54. А. Я. Фрейдзон, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2003, 2505 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2003, **52**, 2646].
55. А. Я. Фрейдзон, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Int. J. Quantum Chem.*, 2004, **100**, 617.
56. А. Я. Фрейдзон, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, 1981 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2005, **54**, 2042].
57. M. V. Alfimov, S. P. Gromov, in *Supramolecular Chemistry*, Eds V. Balzani, L. De Cola, NATO ASI Ser. C, 1992, 343.
58. S. P. Gromov, E. N. Ushakov, O. A. Fedorova, I. I. Baskin, A. V. Buevich, E. N. Andryukhina, M. V. Alfimov, D. Johnels, U. G. Edlund, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 6115.
59. M. V. Alfimov, S. P. Gromov, I. K. Lednev, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **185**, 455.
60. С. П. Громов, О. А. Федорова, Е. Н. Ушаков, О. Б. Станиславский, И. К. Леднев, М. В. Алфимов, *Докл. АН СССР*, 1991, **317**, 1134 [*Dokl. Chem.*, 1991 (Engl. Transl.)].
61. K. Lednev, S. P. Gromov, E. N. Ushakov, M. V. Alfimov, J. N. Moore, R. E. Hester, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1992, **48**, 799.
62. А. В. Барзыкин, М. А. Фокс, Е. Н. Ушаков, О. В. Станиславский, С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6381.
63. И. И. Баскин, К. Я. Бурштейн, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Докл. АН*, 1992, **325**, 306 [*Dokl. Chem.*, 1992 (Engl. Transl.)].
64. I. I. Baskin, K. Ya. Burstein, A. A. Bagatur'yants, S. P. Gromov, M. V. Alfimov, *J. Mol. Struct.*, 1992, **274**, 93.
65. И. И. Баскин, К. Я. Бурштейн, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Журн. структур. химии*, 1993, **34**, 39 [*Russ. J. Struct. Chem.*, 1993, **34**, 208 (Engl. Transl.)].
66. С. П. Громов, О. А. Федорова, Е. Н. Ушаков, О. Б. Станиславский, М. В. Алфимов, *Докл. АН СССР*, 1991, **321**, 104 [*Dokl. Chem.*, 1991 (Engl. Transl.)].
67. С. П. Громов, А. А. Голосов, О. А. Федорова, Д. Э. Левин, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1995, 129 [*Russ. Chem. Bull.*, 1995, **44**, 124 (Engl. Transl.)].
68. С. П. Громов, О. А. Федорова, Е. Н. Ушаков, И. И. Баскин, А. В. Линдеман, Е. В. Малышева, Т. А. Балашова, А. С. Арсеньев, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1998, 99 [*Russ. Chem. Bull.*, 1998, **47**, 97 (Engl. Transl.)].
69. E. N. Ushakov, S. P. Gromov, A. V. Buevich, I. I. Baskin, O. A. Fedorova, A. I. Vedernikov, M. V. Alfimov, B. Eliasson, U. Edlund, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 601.
70. С. П. Громов, Е. Н. Ушаков, О. А. Федорова, А. В. Бувич, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1996, 693 [*Russ. Chem. Bull.*, 1996, **45**, 654 (Engl. Transl.)].
71. М. В. Алфимов, А. И. Ведерников, С. П. Громов, Ю. В. Федоров, О. А. Федорова, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1997, 2213 [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, **46**, 2099 (Engl. Transl.)].
72. Е. Н. Ушаков, С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1997, 484 [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, **46**, 463 (Engl. Transl.)].
73. С. П. Громов, Е. Н. Ушаков, О. А. Федорова, В. А. Солдатенкова, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1997, 1192 [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, **46**, 1143 (Engl. Transl.)].
74. A. I. Vedernikov, D. V. Kondratuk, N. A. Lobova, T. M. Valova, V. A. Barachevsky, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, *Mendeleev Commun.*, 2007, **17**, 264.
75. А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, Л. Г. Кузьмина, Ю. А. Стреленко, Дж. А. К. Ховард, М. В. Алфимов, С. П. Громов, *Российские нанотехнологии*, 2007, **2**, 56.
76. L. G. Kuz'mina, A. I. Vedernikov, N. A. Lobova, J. A. K. Howard, Y. A. Strelenko, V. P. Fedin, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, *New J. Chem.*, 2006, **30**, 458.
77. Е. Н. Ушаков, О. Б. Станиславский, С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, *Докл. АН*, 1992, **323**, 702 [*Dokl. Chem.*, 1992 (Engl. Transl.)].
78. М. В. Алфимов, С. П. Громов, О. Б. Станиславский, Е. Н. Ушаков, О. А. Федорова, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1993, 1449 [*Russ. Chem. Bull.*, 1993, **42**, 1385 (Engl. Transl.)].
79. И. И. Баскин, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Докл. АН*, 1994, **335**, 313 [*Dokl. Chem.*, 1994 (Engl. Transl.)].
80. M. V. Alfimov, S. P. Gromov, *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology, and Medicine*, Eds W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, H. Seifert, Springer-Verlag, Berlin, 1999, 161.
81. О. А. Федорова, Ю. В. Федоров, А. И. Ведерников, С. П. Громов, О. В. Ясчелулова, М. В. Алфимов, М. Woerner, S. Bossmann, A. Braun, J. Saltiel, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 6213.
82. С. П. Громов, О. А. Федорова, Е. Н. Ушаков, А. В. Бувич, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1995, 2225 [*Russ. Chem. Bull.*, 1995, **44**, 2131 (Engl. Transl.)].
83. А. Я. Фрейдзон, И. И. Баскин, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1998, 2185 [*Russ. Chem. Bull.*, 1998, **47**, 2117 (Engl. Transl.)].
84. С. П. Громов, А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, Л. Г. Кузьмина, С. Н. Дмитриева, О. В. Тихонова, М. В. Алфимов, Пат. РФ 2278134; *Бюл. изобрет.*, 2006, № 17.
85. A. I. Vedernikov, S. P. Gromov, N. A. Lobova, S. N. Dmitrieva, S. K. Sazonov, O. V. Tikhonova, P. S. Loginov, E. N. Ushakov, M. V. Alfimov, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, *XXX Int. Symp. on Macrocyclic Chemistry (July 17–21, 2005, Drezden, Germany)*, Drezden, 2005, **A33**, 113.
86. А. И. Ведерников, С. П. Громов, Н. А. Лобова, Л. Г. Кузьмина, Ю. А. Стреленко, Дж. А. К. Ховард, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, 1896 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2005, **54**, 1954].
87. А. И. Ведерников, С. К. Сазонов, Р. С. Loginov, N. A. Lobova, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, *Mendeleev Commun.*, 2007, **17**, 29.
88. S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, E. N. Ushakov, L. G. Kuz'mina, A. V. Feofanov, V. G. Avakyan, A. V. Churakov, Yu. S. Alaverdyan, E. V. Malysheva, M. V. Alfimov, J. A. K. Howard, B. Eliasson, U. G. Edlund, *Helv. Chim. Acta*, 2002, **85**, 60.
89. Е. Н. Ушаков, С. П. Громов, Л. Г. Кузьмина, А. И. Ведерников, В. Г. Авакян, Дж. А. К. Ховард, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2004, 1491 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004, **53**, 1549].
90. A. I. Vedernikov, E. N. Ushakov, L. G. Kuz'mina, S. Yu. Zaitsev, M. S. Kapichnikova, Yu. A. Strelenko, M. V. Alfimov, A. V. Churakov, T. I. Sergeeva, J. A. K. Howard, D. Johnels, U. G. Edlund, K. Gloe, S. P. Gromov, *XVII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (September 21–26, 2003, Kazan)*, Kazan, 2003, 45.
91. Л. Г. Кузьмина, А. В. Чураков, Дж. А. К. Ховард, О. А. Федорова, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Кристаллография*, 2003, **48**, 664 [*Crystallogr. Repts.*, 2003, **48**, 613 (Engl. Transl.)].
92. С. П. Громов, А. И. Ведерников, Ю. В. Федоров, О. А. Федорова, Е. Н. Андриухина, Н. Э. Шепель, Ю. А. Стре-



- ленко, Д. Джонелс, У. Эдлунд, Ж. Салтиэл, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, 1524 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2005, **54**, 1569].
93. S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, N. A. Lobova, S. S. Basok, Yu. P. Strokach, L. G. Kuz'mina, T. M. Valova, E. I. Ivanov, J. A. K. Howard, M. V. Alfimov, *XXX Int. Symp. on Macrocyclic Chemistry (July 17–21, 2005, Drezden, Germany)*, Drezden, 2005, A34, 114.
94. А. И. Ведерников, Е. Н. Ушаков, Н. А. Лобова, А. А. Киселев, М. В. Алфимов, С. П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, 656 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2005, **54**, 666].
95. A. I. Vedernikov, N. A. Lobova, E. N. Ushakov, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, *Mendeleev Commun.*, 2005, **15**, 173.
96. A. I. Vedernikov, S. K. Sazonov, N. A. Lobova, A. A. Botsmanova, L. G. Kuz'mina, Yu. A. Strelenko, J. A. K. Howard, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, *XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (23–28 September, 2007, Moscow)*, Moscow, 2007, 2265.
97. S. P. Gromov, E. N. Ushakov, A. I. Vedernikov, N. A. Lobova, M. V. Alfimov, Y. A. Strelenko, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 1697.
98. 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.
99. 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.)].
100. А. И. Ведерников, С. С. Басок, С. П. Громов, Л. Г. Кузьмина, В. Г. Авакян, Н. А. Лобова, 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.)].
101. 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.
102. 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.)].
103. К. Р. Бутин, А. А. Моисеева, С. П. Громов, А. И. Ведерников, А. А. Ботсманова, Е. Н. Ушаков, М. В. Алфимов, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **547**, 93.
104. 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, Y. A. Strelenko, M. V. Alfimov, E. I. Ivanov, J. A. K. Howard, D. Johnels, U. G. Edlund, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 881.
105. A. I. 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.
106. 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.
107. С. М. Алдошин, *Успехи химии*, 1990, **59**, 1144 [*Russ. Chem. Rev.*, 1990, **59** (Engl. Transl.)].
108. В. А. Локшин, А. Сама, А. В. Метелица, *Успехи химии*, 2002, **71**, 1015 [*Russ. Chem. Rev.*, 2002, **71** (Engl. Transl.)].
109. Ю. П. Строкач, О. А. Федорова, С. П. Громов, А. В. Кошкин, Т. М. Валова, В. А. Бараचेvский, М. В. Алфимов, В. А. Локшин, А. Самат, Р. Гуглиелметти, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2002, 56 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2002, **51**, 58].
110. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Eds J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, Plenum Press, New York, 1999, 1.
111. E. N. Ushakov, V. B. Nazarov, O. A. Fedorova, S. P. Gromov, A. V. Chebun'kova, M. V. Alfimov, F. Barigelletti, *J. Phys. Org. Chem.*, 2003, **16**, 306.
112. В. П. Цыбышев, В. А. Лившиц, Б. Б. Мешков, О. А. Федорова, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1997, 1296 [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, **46**, 1239 (Engl. Transl.)].
113. И. Р. Насимова, Е. Н. Ушаков, Е. Е. Махаева, О. А. Федорова, С. П. Громов, М. В. Алфимов, А. Р. Хохлов, *Высокомолекуляр. соединения, Сер. А*, 2002, **44**, 2171 [*Polym. Sci., Ser. A*, 2002, **44**, 1313 (Engl. Transl.)].
114. Т. I. Sergeeva, S. Yu. Zaitsev, M. S. Tsarkova, S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, M. S. Kapichnikova, M. V. Alfimov, T. S. Druzhinina, D. Möbius, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **265**, 77.
115. S. Yu. Zaitsev, T. I. Sergeeva, D. Möbius, A. I. Vedernikov, M. S. Kapichnikova, S. P. Gromov, M. V. Alfimov, *Mendeleev Commun.*, 2004, **14**, 199.
116. А. А. Туршатов, М. Л. Босси, Д. Мёбиус, С. В. Хелл, А. И. Ведерников, С. П. Громов, Н. А. Лобова, М. В. Алфимов, С. Ю. Зайцев, *Thin Solid Films*, 2005, **476**, 336.
117. Т. I. Sergeeva, S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, M. S. Kapichnikova, M. V. Alfimov, V. T. Lieu, D. Möbius, M. S. Tsarkova, S. Yu. Zaitsev, *Colloids Surf. A*, 2005, **255**, 201.
118. Т. I. Sergeeva, S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, M. S. Kapichnikova, M. V. Alfimov, D. Möbius, S. Yu. Zaitsev, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **246**, 377.
119. Т. I. Sergeeva, S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, M. S. Kapichnikova, M. V. Alfimov, D. Möbius, S. Yu. Zaitsev, *Colloids Surf. A*, 2005, **264**, 207.

Поступила в редакцию 18 января 2008;  
после доработки — 21 апреля 2008