

УДК 541.127.4:541.49

## САМОСБОРКА И [2 + 2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ ЦИКЛОБУТАНОВ НЕНАСЫЩЕННЫХ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2011 г. С. П. Громов<sup>#</sup>

Центр фотохимии Российской Академии наук, Россия, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7А

Поступила в редакцию 17.05.2010 г.

Принята к печати 07.07.2010 г.

Влияние комплексообразования с краун-соединениями и кукурбитурилами на фотохимическое поведение стироловых, бисстириловых и бутаденильных красителей, содержащих различные гетероциклические остатки и *N*-заместители, было изучено методами электронной, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. В растворах эти красители и макроциклические соединения способны к самопроизвольной сборке в высокоустойчивые димерные, псевдодимерные, сэндвичевые, биссэндвичевые, псевдосэндвичевые, биспсевдосэндвичевые, би- и тримолекулярные псевдоротахсановые комплексы. Молекулы красителя в таком супрамолекулярном комплексе могут претерпевать две конкурирующие фотореакции – стереоселективную реакцию [2 + 2]-циклоприсоединения с образованием циклобутана и геометрическую *транс-цис*-изомеризацию. Целенаправленная модификация *N*-заместителя, содержащего терминальную функциональную группу, позволяет влиять на направление фотохимического превращения ненасыщенного красителя и квантовые выходы двух конкурирующих фотореакций. Рассматривается прикладной потенциал проведенных исследований, которые позволили предложить новую методологию построения материалов для нанофотоники.

**Ключевые слова:** [2 + 2]-фотоциклоприсоединение, *транс-цис*-фотоизомеризация, ненасыщенные соединения, краун-соединения, кукурбитурилы, молекулярные устройства, молекулярные машины.

### Оглавление

1. Введение
2. Строение ненасыщенных красителей
3. Самосборка краунсодержащих ненасыщенных соединений в супрамолекулярные системы с участием катионов металлов
4. Самосборка краунсодержащих ненасыщенных соединений в супрамолекулярные системы с участием водородных связей
5. Самосборка ненасыщенных соединений в супрамолекулярные системы с участием кукурбитурилов
6. Заключение

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Фотохимические превращения *транс*-изомеров органических соединений в *цис*-изомеры (*транс-цис*-изомеризация) широко известны. В силу малого отличия электронных структур исходных и конечных продуктов спектральные изменения в случае *транс-цис*-изомеризации в сравнении с другими фотохромными процессами, как правило, менее значительны. В этом отношении реакция [2 + 2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) существенно более перспективна, поскольку образование производных циклобутана сопровождается разрушением  $\pi$ -электронных систем ненасыщенных молекул с образованием двух новых  $\sigma$ -связей [1–3] (схема 1).

<sup>#</sup> Автор для связи (тел.: +7(495) 935-01-16; факс: +7(495) 936-12-55; эл. почта: spgromov@mail.ru)

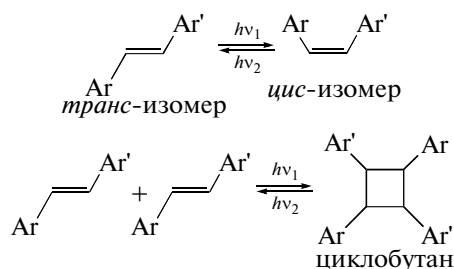


Схема 1.

Однако ненасыщенные соединения обычно не вступают в реакцию ФЦП в растворах из-за короткого времени жизни возбужденных состояний. Например, только облучение жидкого неразбавленного этилового эфира коричной кислоты приводит к образованию циклоаддуктов. При этом реакция протекает нестереоспецифически. Среди продуктов реакции было идентифицировано шесть из одиннадцати возможных производных циклобутана. В кристаллической фазе, в которой пространственная близость и взаимная ориентация молекул предопределяет их реакционную способность (так называемый топохимический контроль) циклоаддукты могут образовываться стереоспецифически и с высокими выходами. Классическим примером служит *транс*-коричная кислота, у которой к стереоспецифической реакции ФЦП способны ее  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации, а  $\gamma$ -модификация, у которой расстояние между реагирующими атомами углерода превышает 4 Å, в реакцию циклоприсоединения не вступает [4–7] (схема 2).

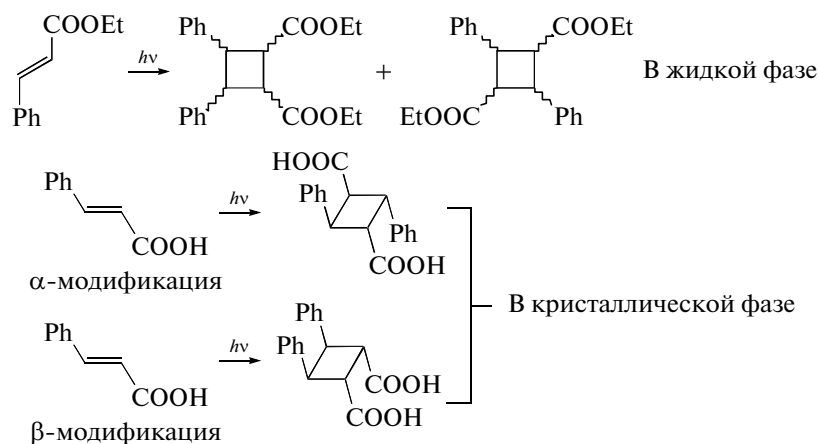


Схема 2.

Краун-соединения – это макроциклические соединения, содержащие гетероатомы с неподеленными электронными парами, которые способны предоставляться на образование координационных связей с ионом металла (схема 3). Одним из фундаментальных свойств этих молекул является их способность вместе с ионами или другими молекулами к самосборке в растворах в системы более высокой степени сложности [7–12].

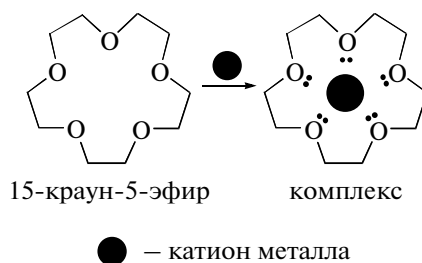


Схема 3.

В случае наличия ненасыщенного фрагмента в краунсодержащей молекуле самосборка в растворах в супрамолекулярные структуры позволит изменять спектральные и фотохимические характеристики ненасыщенного фрагмента молекулы, а с помощью света в свою очередь можно будет управлять самосборкой таких краунсодержащих молекул [13–15] (схема 4).

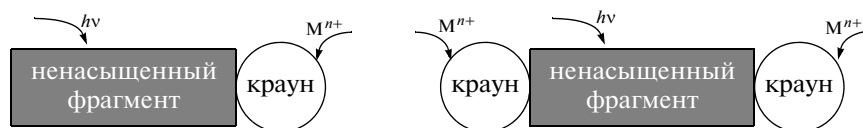


Схема 4.

Этому условию удовлетворяют новые типы светочувствительных супрамолекулярных систем на основе неописанных ранее краунсодержащих стироловых, бисстироловых и бутадиевильных красителей, гетарилфенилэтиленов и стильбенов, содержащих фотопереклюцаемую двойную углерод-углеродную связь, а также один или два краун-эфирных фрагмента.

В системах первого типа – в краунсодержащих стироловых красителях (**I**) – мы варьировали гетероциклический остаток, заместители при атоме азота гетероциклического остатка, размер и природу краун-эфирного фрагмента (схема 5). Второй изученный тип 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.

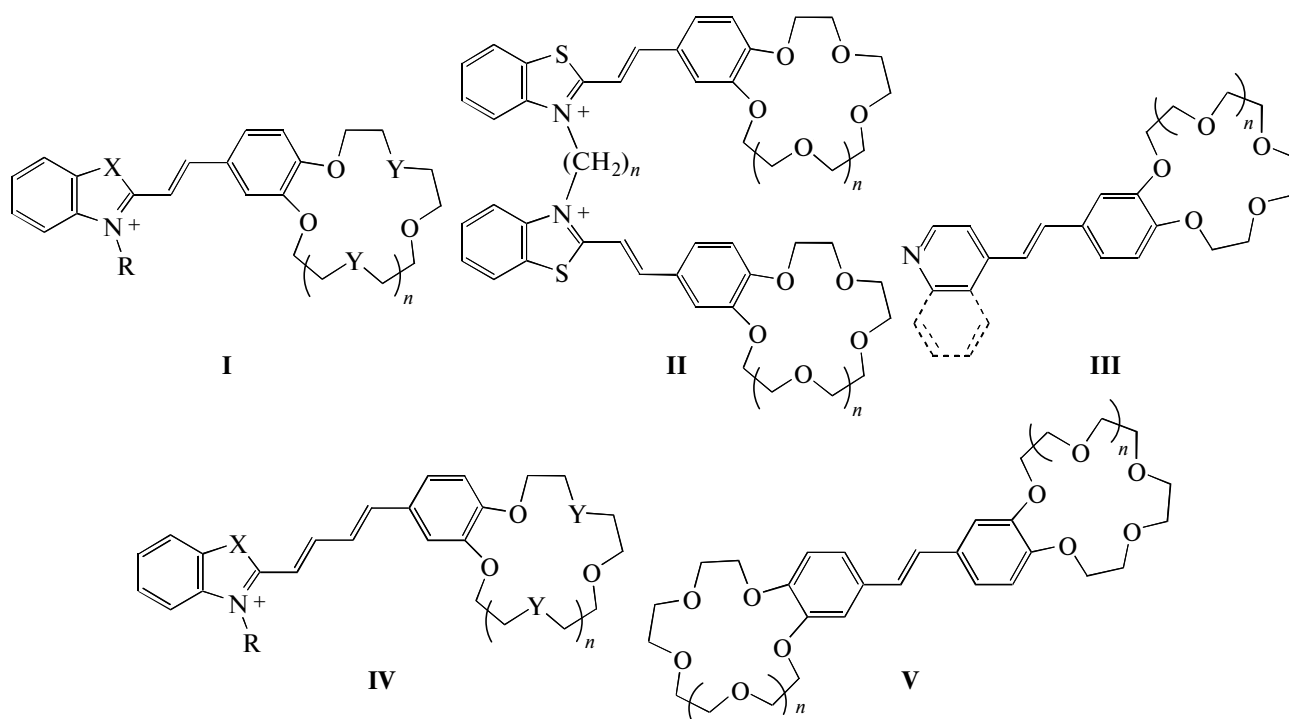


Схема 5.

Третий тип светочувствительных систем – краунсодержащие гетарилфенилэтилены (**III**), в которых использовались различные гетероциклические остатки и краун-эфирные фрагменты. Четвертый тип – краунсодержащие бутадиевильные красители (**IV**), в которых варьировались гетероциклический остаток, заместитель у атома азота и краун-эфирный фрагмент. В бискраунсодержащих стильбенах (**V**) мы варьировали размер краун-эфирных фрагментов.

## 2. СТРОЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

В результате выполнения рентгеноструктурного анализа большой серии соединений было 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 (см., например, стироловый краситель **1** на рис. 1) [16] (схема 6).

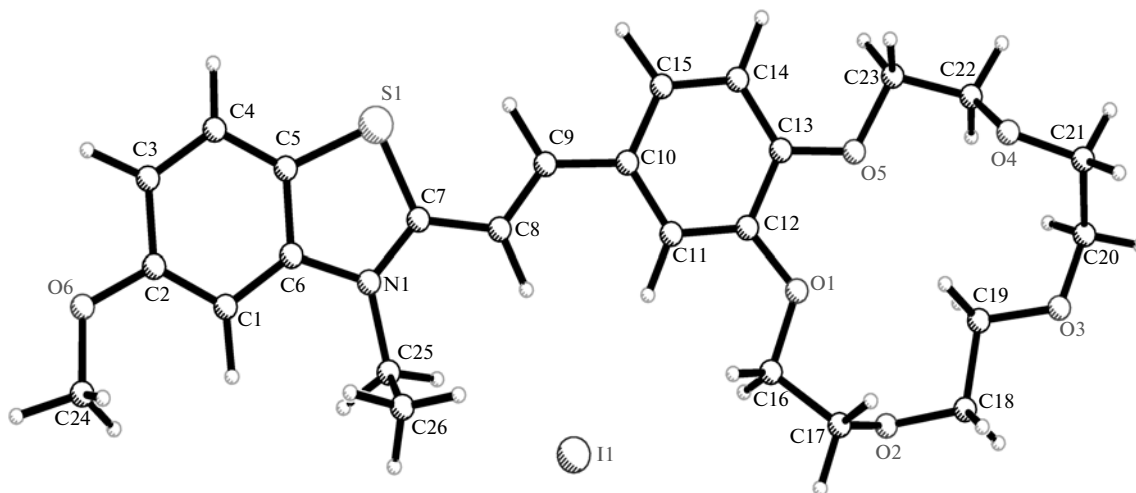
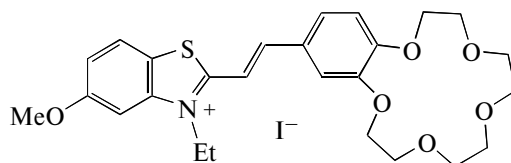


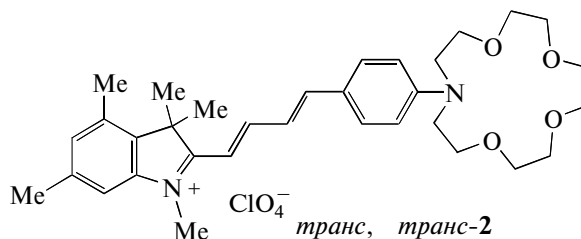
Рис. 1. Строение *транс-1* в проекции на плоскость наименьшего перекрытия.



*транс-1*

Схема 6.

Несмотря на это хромофорная система остается плоской из-за высокой степени сопряжения между различными непредельными фрагментами красителя (см. бутаденильный краситель **2** на рис. 2) [17] (схема 7).



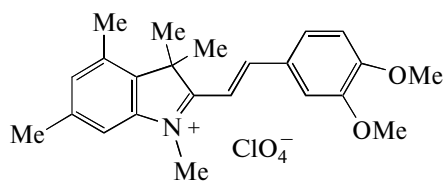
*транс-2*

Схема 7.

Конформация краун-эфирного фрагмента представляет собой искаженную корону (рис. 1, 2).

### 3. САМОСБОРКА КРАУНСОДЕРЖАЩИХ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ С УЧАСТИЕМ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

На первом этапе наших исследований мы изучили самосборку краунсодержащих стироловых красителей с участием ионов металлов. Различие между несодержащим (3) и содержащим краун-эфирный фрагмент (4) красителями обнаружилось при добавлении в раствор ионов металлов [18] (схема 8).



*транс-3*

Схема 8.

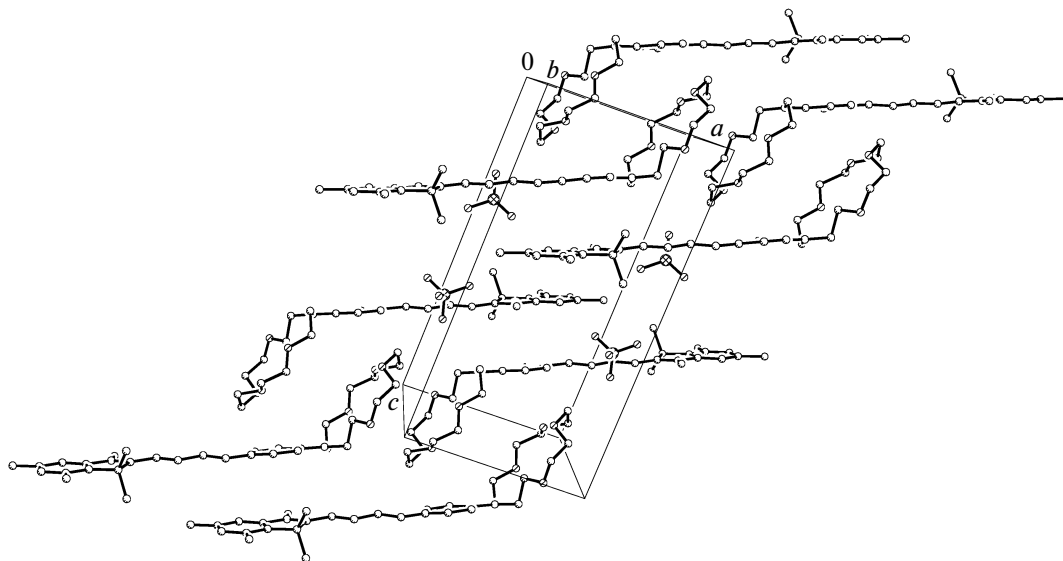


Рис. 2. Упаковка структурных единиц *транс,транс-2* в кристалле.

В случае краунсодержащего красителя (**4**) в спектрах поглощения наблюдались значительные гипсохромные (коротковолновые) сдвиги длинноволнового максимума поглощения [18] (схема 9).

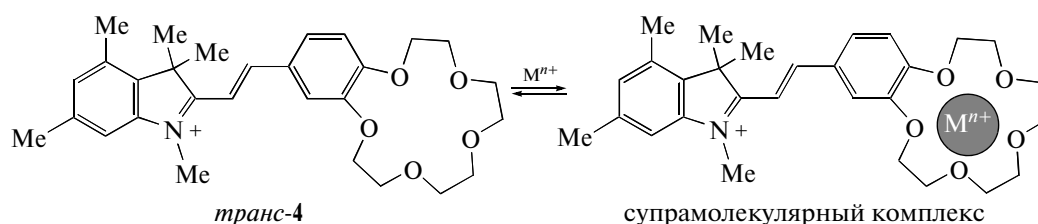


Схема 9.

Эти гипсохромные сдвиги зависели от природы добавленного иона металла [18–23]. Для данного красителя максимальный сдвиг наблюдался в случае ионов магния и наименьший в случае ионов бария (рис. 3) [18].

В случае стирилового красителя (**5**,  $n = 3$ ), у атома азота которого находится заместитель с терминальной сульфогруппой, обладающей лигандными свойствами, мы наблюдали очень интересное поведение. Эта группа в *транс*-форме красителя не способна дотягиваться до иона металла, находящегося в краун-эфирной полости, однако в *цис*-форме образуется достаточно прочная координационная связь с ионом металла. Такой анион-“накрытый” комплекс при комнатной температуре стабилен [24] (схема 10).

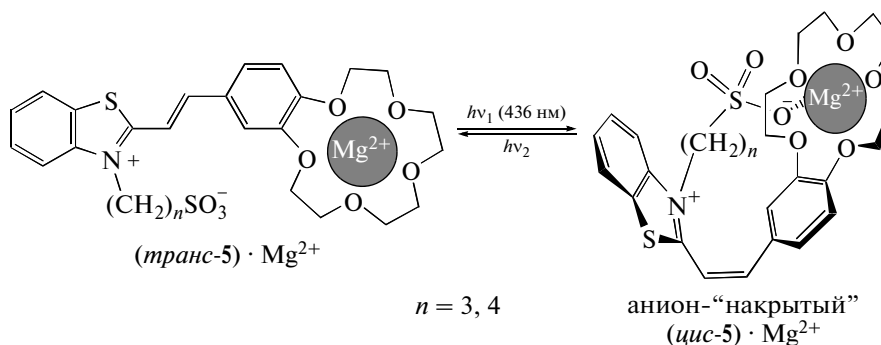


Схема 10.

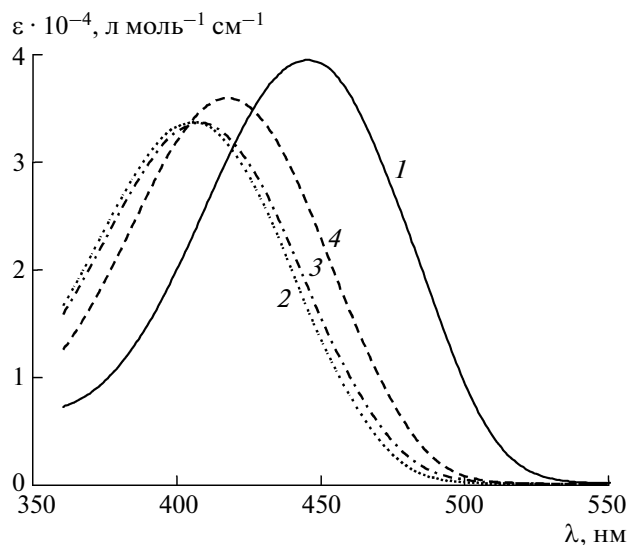


Рис. 3. Спектры поглощения *транс*-4 (1) и его комплексов с катионами магния (2), кальция (3) и бария (4) в MeCN.

При этом длинноволновые максимумы поглощения *транс*- и *цис*-формы отличаются очень сильно, почти на 70 нм (рис. 4), что позволяет осуществлять полное молекулярное фотопереключение из *транс*- в *цис*-форму и обратно с высокими квантовыми выходами ( $\phi \sim 0.5$ ) [24].

Еще одним интересным свойством красителя было то, что его *цис*-форма способна связывать ион металла в 500 раз более прочно, чем *транс*-форма. В результате с помощью света мы можем управлять реакцией комплексообразования, которая сама по себе не является фоточувствительной. Такие супрамолекулы принято называть фотоуправляемыми или фотопереключаемыми молекулярными устрой-

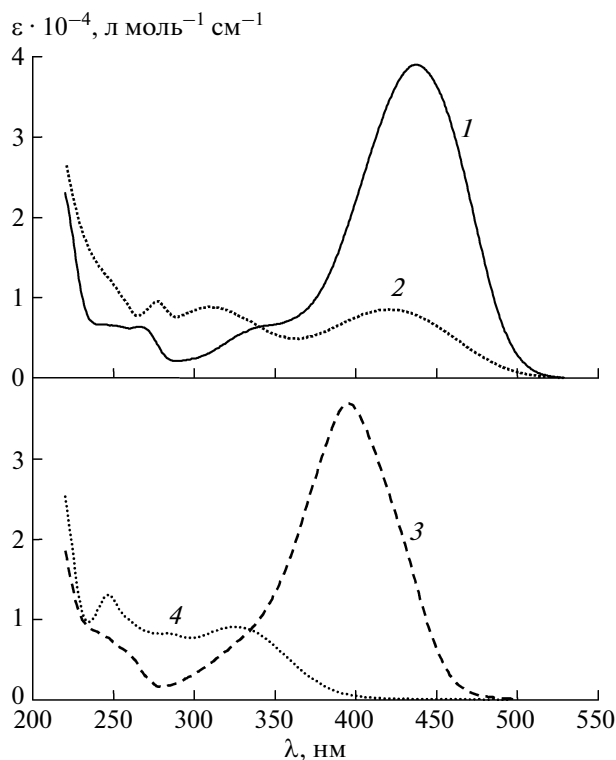


Рис. 4. Спектры поглощения *транс*-5 ( $n = 3$ ) (1), *цис*-5 (2) и их комплексов с катионом магния (3 – (*транс*-5) ·  $Mg^{2+}$ , 4 – (*цис*-5) ·  $Mg^{2+}$ ) в MeCN.

ствами [11, 12]. Таким образом, нами впервые были получены на основе краунсодержащих стироловых красителей фотопереключаемые молекулярные устройства [25–30].

Более детальные исследования поведения краунсодержащих стироловых красителей в присутствии ионов металлов и при облучении показали, что процессы, происходящие в растворе, достаточно сложны. В присутствии ионов металлов красители собираются самопроизвольно в димерные комплексы, в которых протекает фотоизомеризация стироловых красителей. Образующийся анион-“накрытый” комплекс может быть вновь превращен в *транс*-форму при облучении светом с более короткой длиной волны [6, 31] (схема 11).

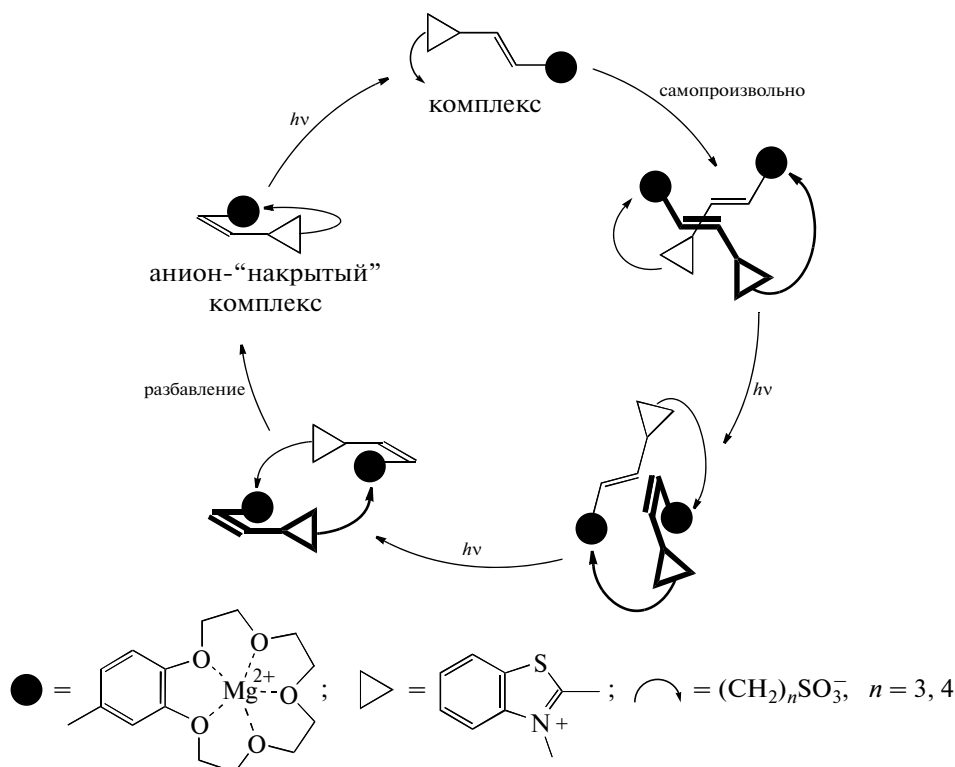


Схема 11.

Поскольку в растворе комплексы *транс*-изомеров красителей существуют в виде димерных комплексов [32, 27], 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 12). На рис. 5 представлен УФ-спектр полученного циклобутана. Причем образовывался единственный изомер из одиннадцати теоретически возможных. То есть реакция протекала строго стереоспецифически [33, 34].

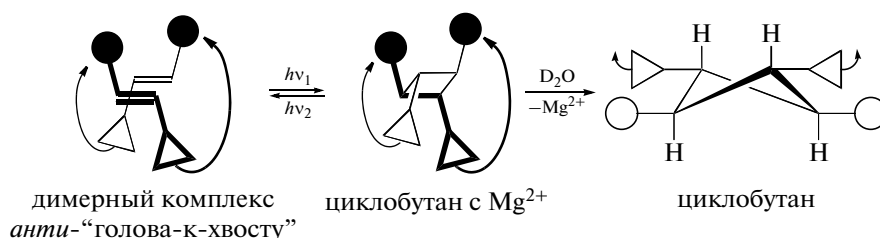
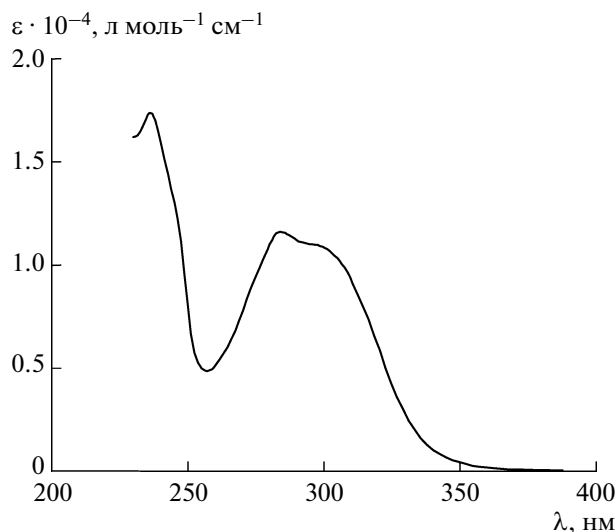


Схема 12.

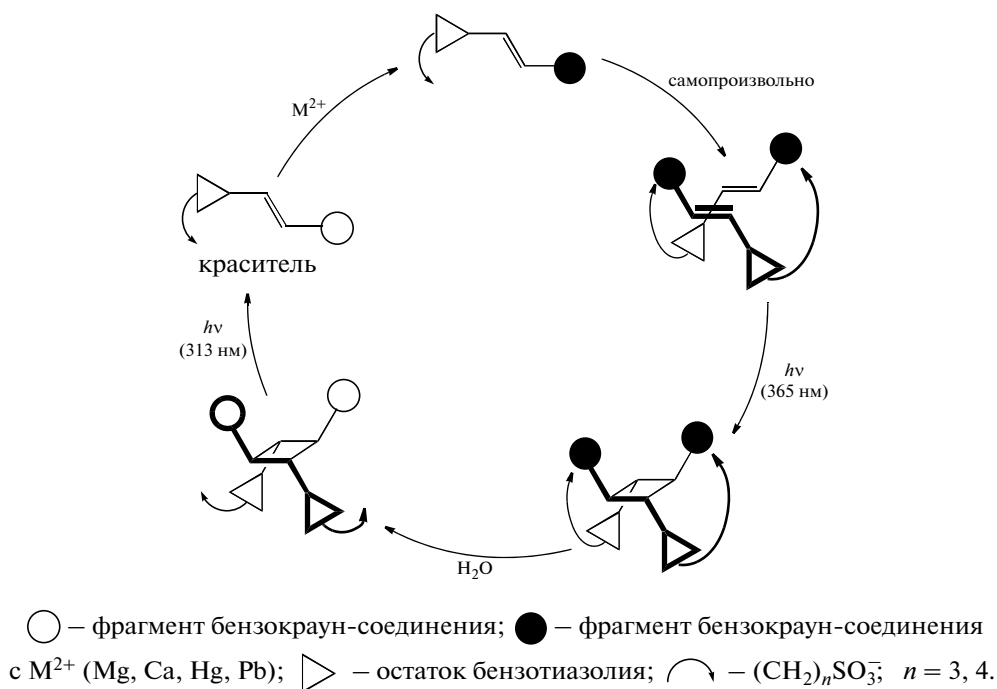
Обнаружилось также, что при фотооблучении циклобутана светом с более короткой длиной волны он вновь мог количественно превращаться в исходный димерный комплекс. Кроме того было найдено, что константа комплексообразования циклобутана с ионом металла намного превосходит константу комплексообразования *транс*-изомера красителя. Таким образом, и в этом случае мы управля-



**Рис. 5.** Спектр поглощения циклобутана, полученного при фотолизе светом с  $\lambda = 365$  нм комплекса *транс-5* ( $n = 3$ ) с катионом магния в MeCN.

ем комплексообразованием с помощью света. То есть димерный комплекс также представляет собой фотоперключаемое молекулярное устройство, у которого управляемой является функция комплексообразования. В отличие от анион-“накрытого” комплекса образовавшийся циклобутан — новый тип молекул-хозяев, обладающих дитопными свойствами.

Весь цикл превращений в растворе с участием циклобутанов представлен на схеме. Таким образом, с помощью ионов металла мы можем собирать димерные комплексы, проводить в этих комплексах реакцию ФЦП, вновь разбирать при необходимости наноразмерные системы на исходные компоненты [6, 35, 36] (схема 13).



**Схема 13.**



Представляет интерес тот факт, что реакция образования циклобутанов очень чувствительна к малейшим изменениям структуры исходных красителей [37] (схема 14).

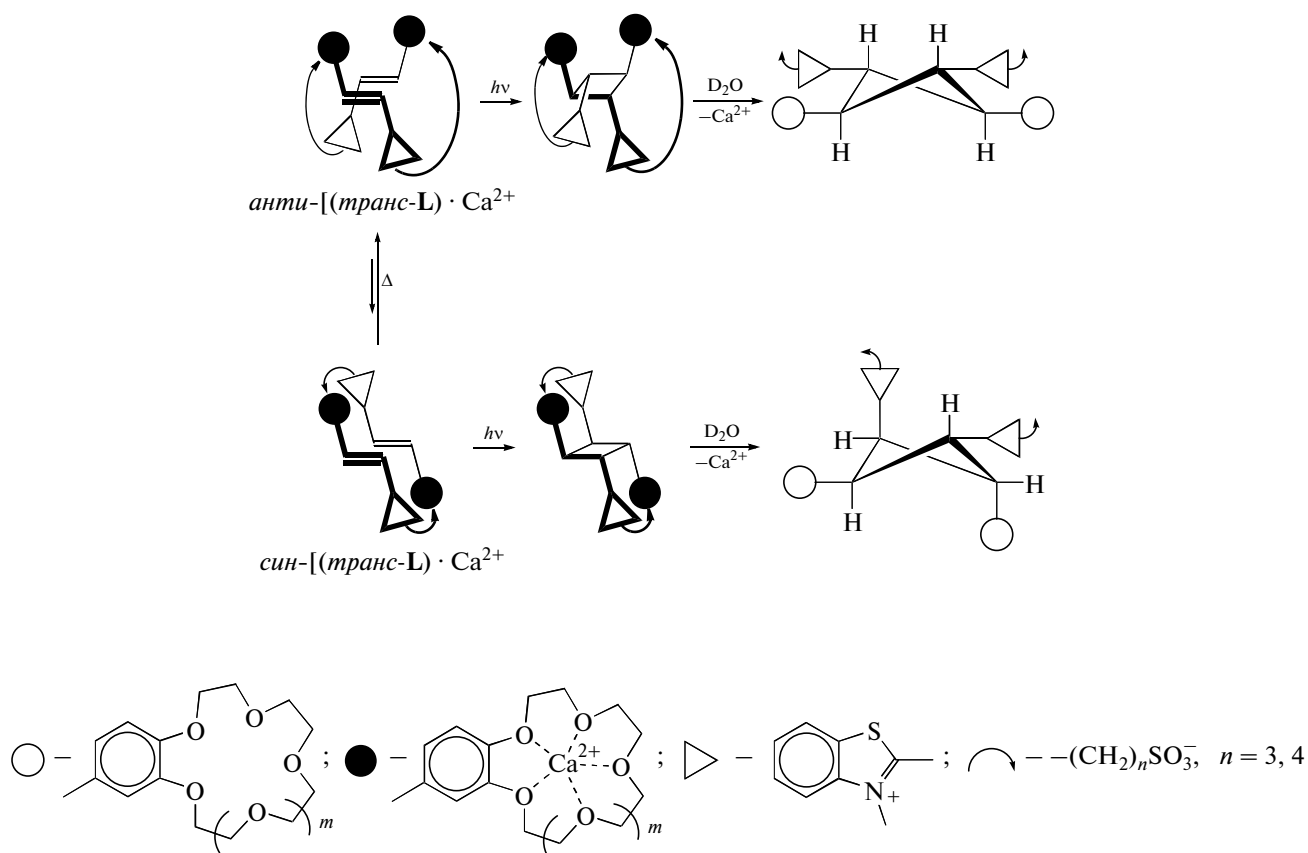


Схема 14.

Из данных табл. 1 следует, что изменение длины заместителя при атоме азота гетероциклического остатка всего лишь на одно метиленовое звено приводит к изменению квантового выхода реакции циклоприсоединения в 150 раз [37].

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 нанотехнологии “снизу вверх” важно, чтобы соединения могли вступать в различные типы фотохимических превращений, т.е. обладали мультифотохромными свойствами. Такие молекулы мы синтезировали и исследовали [38, 39]. На схеме 15 представлен краситель (6), способный образовывать как анион-“накрытый” комплекс, так и вступать в реакцию ФЦП, а также изомерный краситель (7), способный давать только анион-“накрытый” комплекс.

Таблица 1. Значения квантовых выходов реакции ФЦП для комплексов стироловых красителей (L) с Ca<sup>2+</sup>

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

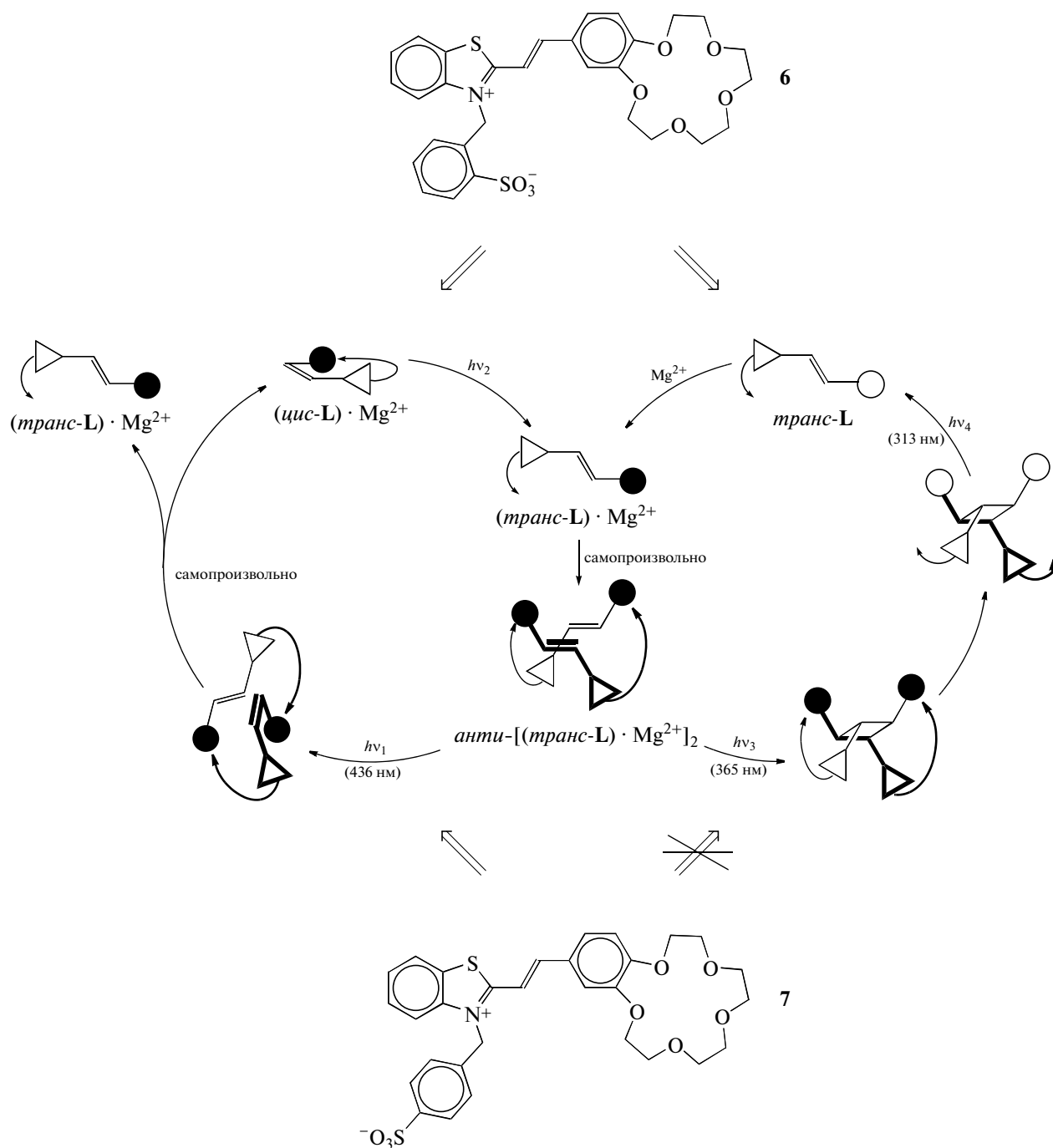


Схема 15.

Нами были исследованы краунсодержащие стироловые красители (**8**), способные давать при фотооблучении только продукт ФЦП и не образовывать анион-“накрытый” комплекс [40, 41]. Оказалось, что эти красители также дают единственный циклобутан из одиннадцати теоретически возможных, т.е. реакции протекали стереоспецифически, однако пространственное строение этих циклобутанов было иное, чем в предыдущих случаях. Мы попытались разобраться в причине такого поведения красителя. При исследовании методом ЯМР реакционной смеси обнаружилось, что на самом деле в ней присутствуют оба вида димерных комплексов: *син*-“голова-к-хвосту” и *анти*-“голова-к-хвосту”. Однако только первый комплекс дает при фотооблучении циклоаддукт (схема 16).

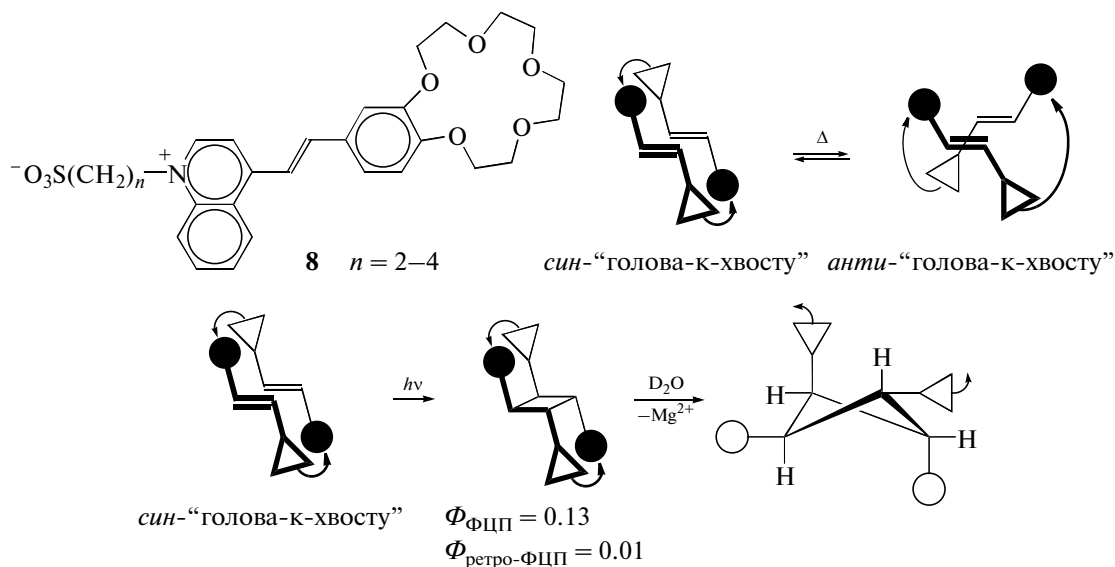


Схема 16.

Исследование пространственного строения этих димерных комплексов методами молекулярной механики показало, что только в первом комплексе двойные связи расположены наиболее благоприятно относительно друг друга. Во втором димерном комплексе не только двойные связи располагаются перпендикулярно друг другу, но и плоскости красителей взаимно перпендикулярны. То есть во втором димерном комплексе реакция ФЦП не может протекать по стерическим причинам [34, 42].

Представляло интерес исследовать, как влияет вторая двойная связь С=С в краунсодержащих бутадиенильных красителях на их способность к комплексообразованию и фотохимические свойства.

При добавлении к краунсодержащим бутадиенильным красителям ионов магния наблюдается образование комплексов, при облучении которых светом протекает реакция *транс-цис*-изомеризации [43, 44] (схема 17). Методом ЯМР было установлено, что фотоизомеризации подвергается двойная связь, расположенная рядом с гетероциклическим остатком.

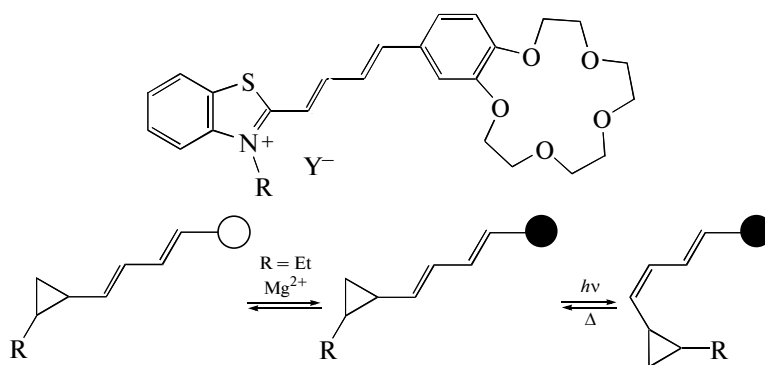


Схема 17.

Если у атома азота остатка бензотиазолия бутадиенильного красителя находится заместитель с терминальной сульфогруппой, добавление ионов магния вызывает образование димерного комплекса. Облучение светом этого комплекса приводит к регио- и стереоспецифической реакции ФЦП. Она идет с участием только одной двойной связи бутадиенильного красителя. При этом образуется единственный из многих возможных изомеров циклобутана (схема 18). Реакция протекает с квантовыми выходами, достигающими 0.35, существенно более высокими, чем в случае стироловых красителей [45].

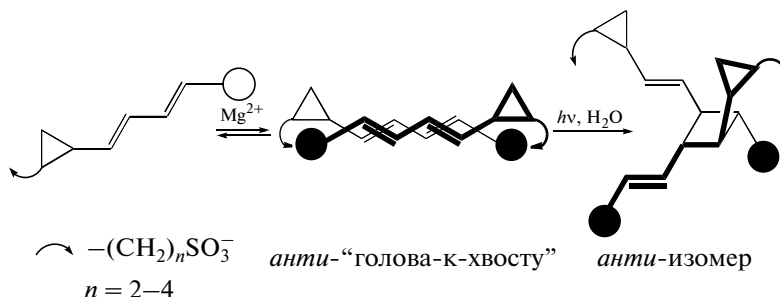


Схема 18.

Интересные результаты были нами получены при исследовании комплексообразования бискраун-содержащих 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 [46, 47] (схема 19). Такие молекулы называют “молекулярными пинцетами”.

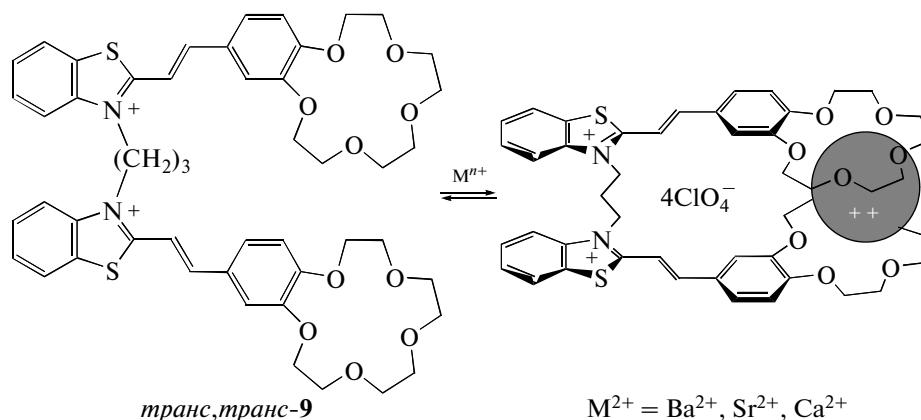


Схема 19.

Нам удалось сделать рентгеноструктурный анализ сэндвичевого комплекса краунсодержащего стирилового красителя **10** (схема 20) с ионом калия (рис. 6).

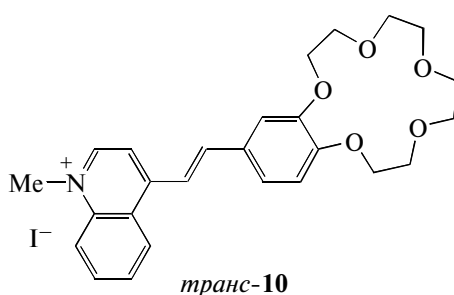
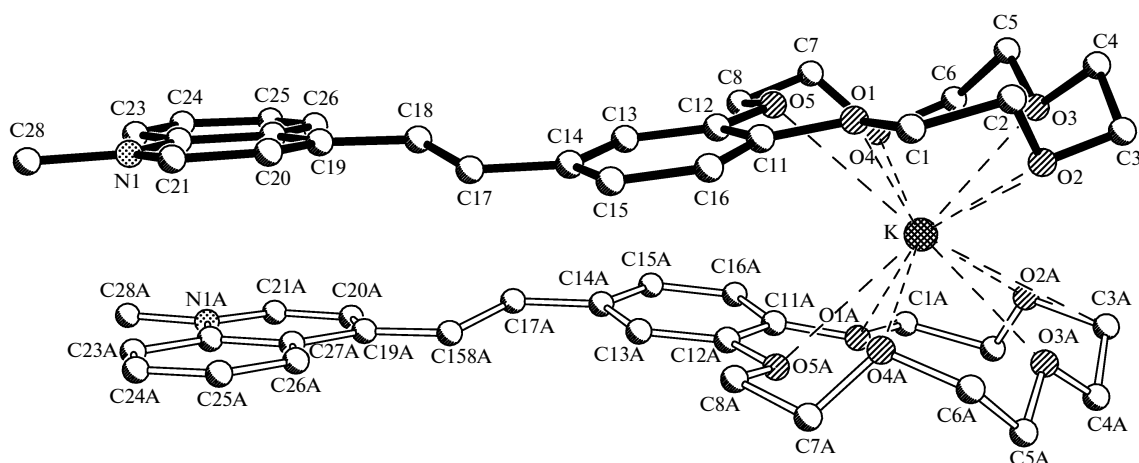


Схема 20.

Сопряженные фрагменты этого комплекса благодаря стэкинг-взаимодействиям располагаются один над другим [48], что должно благоприятствовать протеканию реакции ФЦП в сэндвичевых комплексах.

Действительно, облучение комплекса с ионом бария бискраунсодержащего стирилового красителя (**9**) приводит к образованию двух изомерных циклобутанов, а также к увеличению прочности связывания иона металла. При этом “молекулярный пинцет” превращался в “молекулярный капкан”, а при фотооблучении в максимуме поглощения циклобутанов протекала обратная реакция с образованием исходного сэндвичевого комплекса. Квантовый выход обратной реакции был намного выше, чем пря-

Рис. 6. Фронтальная проекция комплекса *транс*-10 с KI.

мой реакции, что, возможно, связано со стерическими напряжениями в образующихся циклобутанах [46] (схема 21).

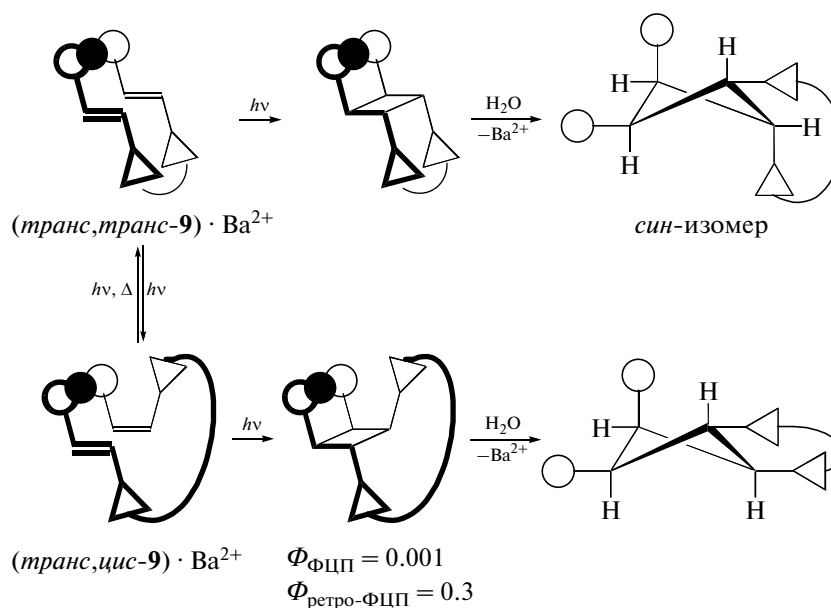


Схема 21.

Было установлено, что присутствие ковалентного мостика, связывающего два непредельных фрагмента соединения, не является необходимым условием протекания реакции ФЦП. При добавлении ионов большого ионного радиуса к гетарилфенилэтиленам также образуются сэндвичевые комплексы с преобладающей конформацией, представленной на схеме. Облучение их светом приводило к образованию с высоким квантовым выходом смеси двух циклобутанов, содержащей больше *син*-изомера (схема 22). 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 [49].

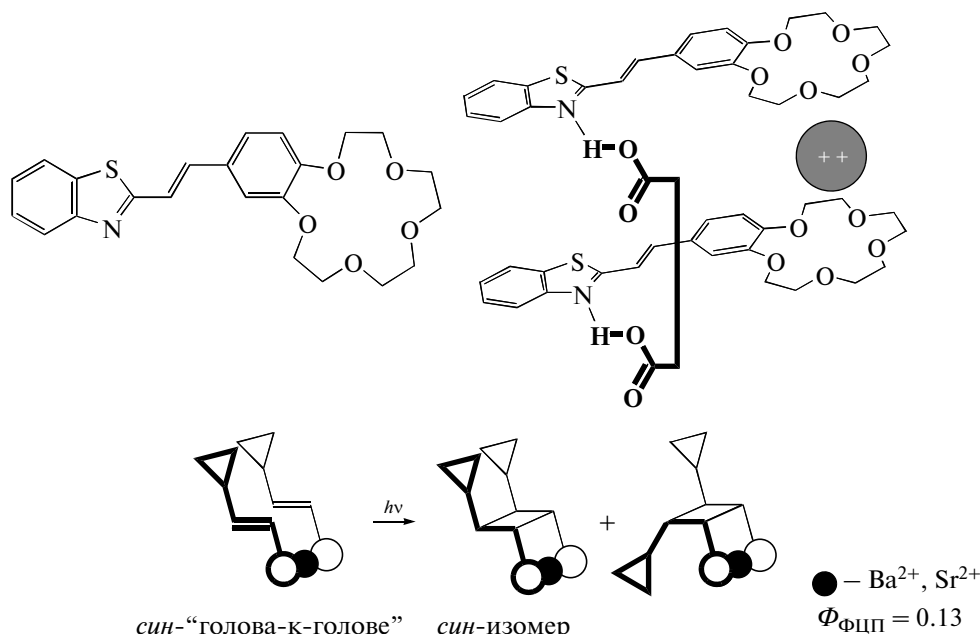


Схема 22.

Новые возможности самосборки светочувствительных наноразмерных систем появляются при исследовании комплексообразования бискраунсодержащего стильбена (**11**). Взаимодействие с ионами магния и кальция приводит к образованию комплексов стехиометрии 1 : 1 и 1 : 2. С ионами большого ионного радиуса образуются, по-видимому, двойные сэндвичевые комплексы. Исследование методом ЯМР позволяет сделать предположение о структуре таких комплексов. При образовании комплексов сигналы протонов двойных связей и ароматических фрагментов стильбена в основном сдвигаются в сильные поля. Это может происходить только в случае, если протоны одного компонента попадают в конуса экранирования другого компонента, т.е. при их взаимном расположении один над другим [50] (схема 23).

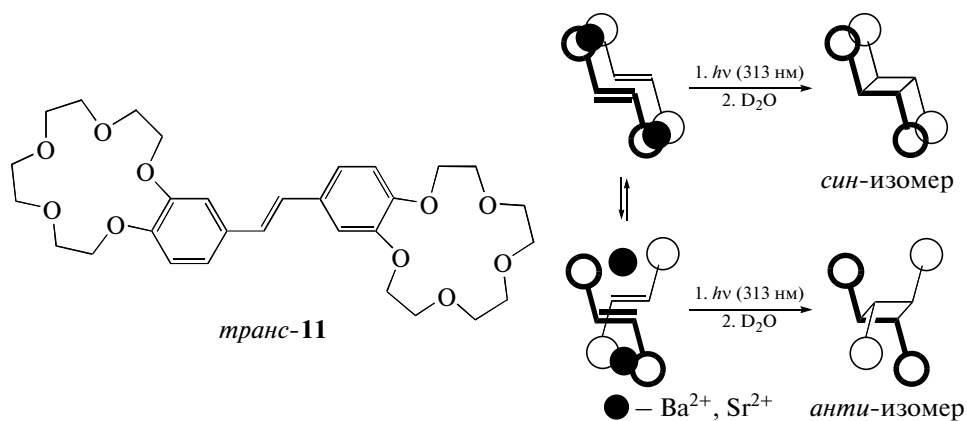


Схема 23.

Дополнительные данные о структуре комплексов этого типа были получены при исследовании реакции [2 + 2]-циклоприсоединения бискраунсодержащего стильбена (**11**). Облучение светом комплексов стильбена с ионами большого ионного радиуса привело к образованию двух изомерных циклобутанов со значительным преобладанием в продуктах реакции *снн*-изомера [50].

#### 4. САМОСБОРКА КРАУНСОДЕРЖАЩИХ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Известно, что краун-эфиры связывают первичные ионы аммония путем образования трех водородных связей с аммонийной группой. Введение длинного аммонийалкильного заместителя к атому азота гетероциклического остатка стирилового красителя дало возможность получить в растворе устойчи-

вые катион-“накрытые” комплексы в результате внутримолекулярного комплексообразования с участием водородных связей и в отсутствие ионов металлов [51, 52] (схема 24).

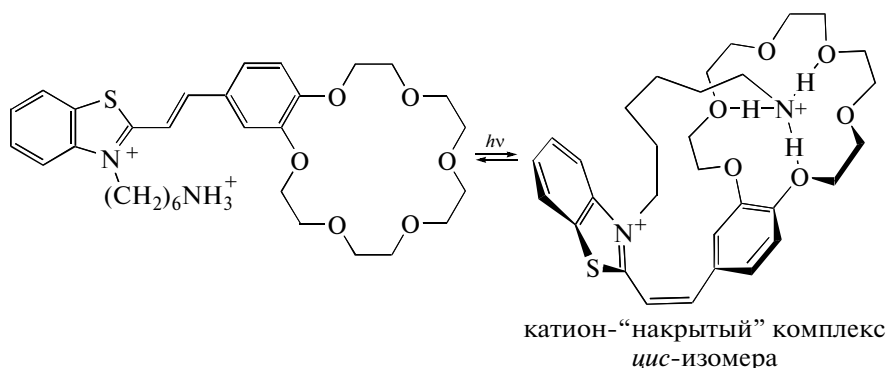


Схема 24.

Введение более короткого аммонийалкильного заместителя к атому азота гетероциклического остатка стирилового красителя дало возможность получить в растворе димерные комплексы в отсутствие ионов металлов в результате спонтанной самосборки молекул красителя [53, 54] (схема 25).



Схема 25.

Структуры димерных комплексов подтверждаются данными ЯМР. При образовании димерных комплексов почти все сигналы протонов двойных связей и ароматических фрагментов красителя сдвигаются в сильные поля. Это может иметь место только при взаимном расположении фрагментов красителей один над другим. Использование метода конкурентного титрования позволило установить, что в ацетонитриле все изученные стироловые красители существуют в виде димерных комплексов. Их высокая устойчивость ( $\lg K_d$  до 8.03) достигается, по-видимому, почти полностью за счет водородных связей [53, 54].

Мы исследовали пространственное строение димерных комплексов методом рентгеноструктурного анализа. Следует обратить внимание на близкое и практически параллельное расположение сопряженных фрагментов красителя, а также благоприятную для протекания реакции ФЦП ориентацию двойных связей молекул (см., например, димерный комплекс красителя **12** на рис. 7) [53].

Неудивительно, что в случае этого красителя и его ближайших структурных аналогов удалось осуществить в растворе стереоспецифическую реакцию ФЦП (схема 26). В результате наших исследований было установлено, что для эффективного протекания этой реакции оптимальным является наличие в молекуле красителя аммонийпропильного заместителя, пиридинового или хинолинового остатка и фрагмента 18-краун-6-эфира (табл. 2) [53, 54].

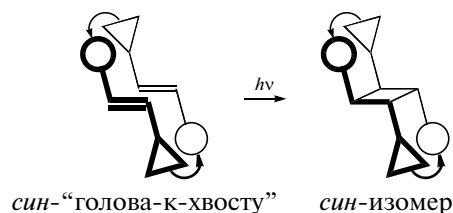


Схема 26.

Облучение монокристалла димерного комплекса (**12**) 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

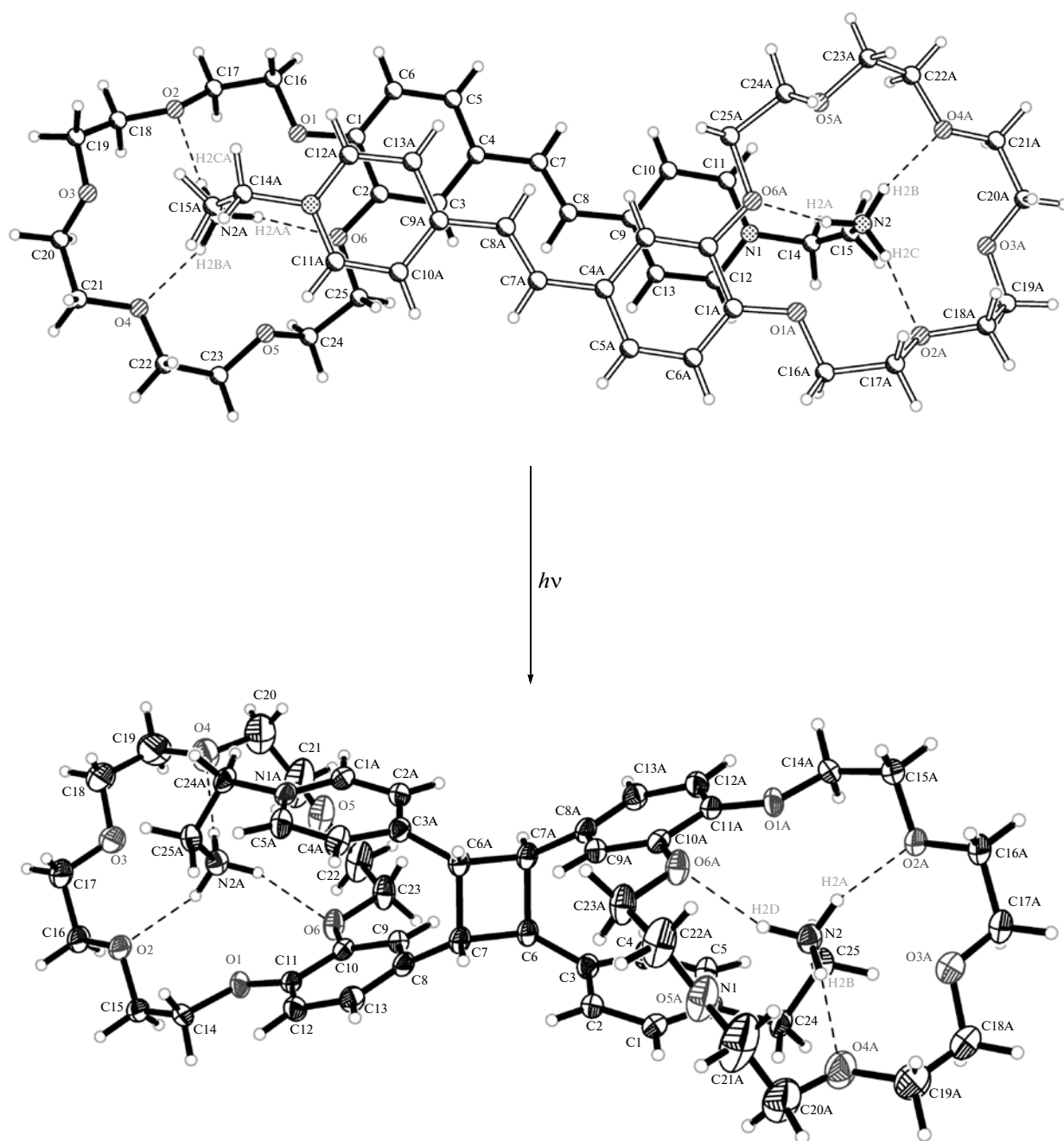


Рис. 7. Строение димерного комплекса **12** и циклобутана, образовавшегося из него в результате топохимической реакции.

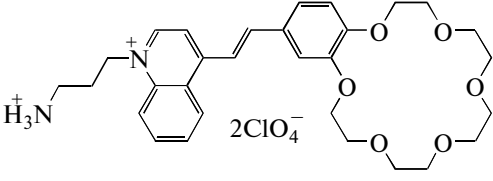
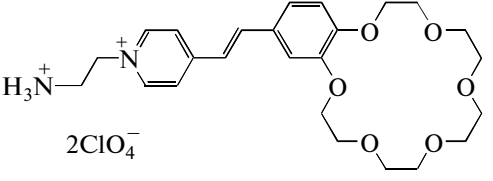
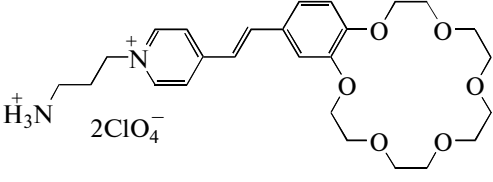
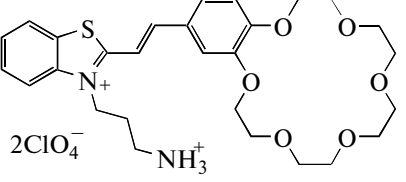
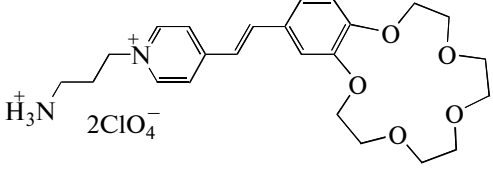
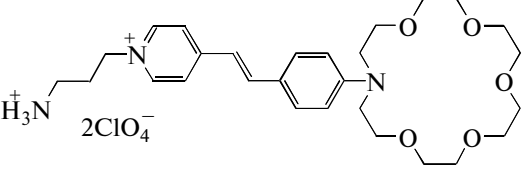
по объему и соответствует по форме образуемому циклобутану (рис. 7). Обнаруженное свойство позволяет рассчитывать на использование кристаллов этих новых фоточувствительных наноразмерных систем для записи и хранения информации [53, 55].

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

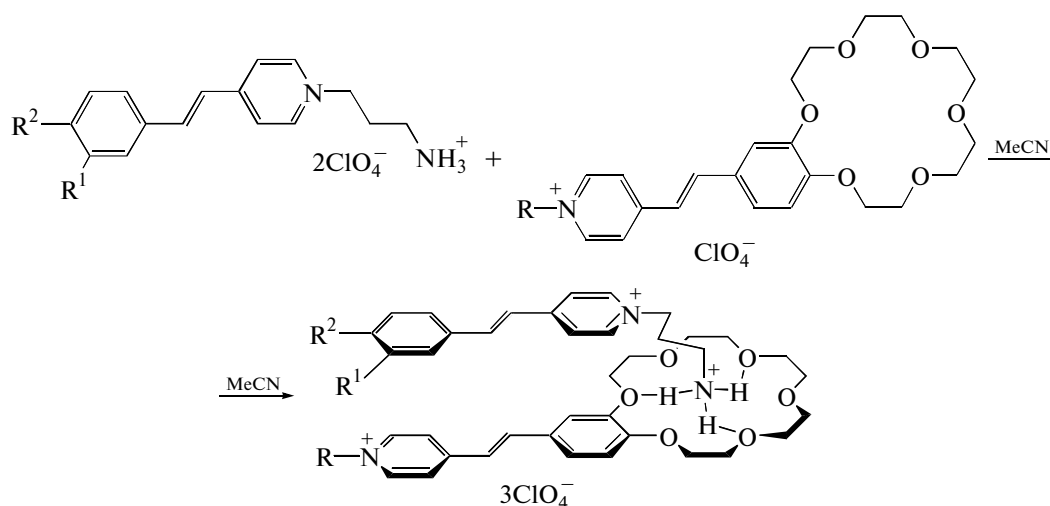
Действительно, добавление одного компонента к другому приводило в спектрах ЯМР к заметному сдвигу практически всех сигналов протонов двойных связей и ароматических фрагментов красителей



**Таблица 2.** Значения выходов циклобутанов в MeCN, время облучения 4 ч

Краситель	Выход, %	Краситель	Выход, %
	100		33
	100		0
	40		0

в сильные поля, что свидетельствовало о взаимном расположении компонентов в комплексе один над другим [56, 57] (схема 27).



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

Облучение псевдодимерных комплексов приводило к образованию циклобутанов, причем во всех случаях наблюдалось образование одного из многих возможных изомеров циклобутана, что указывает на решающую роль супрамолекулярной предорганизации для стереоспецифического протекания этой фотореакции [56–58] (схема 28).

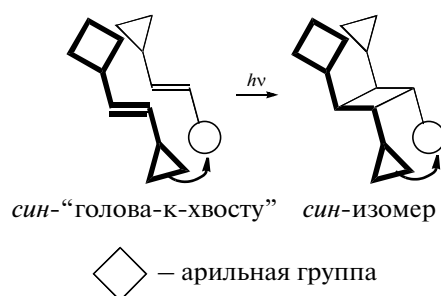


Схема 28.

При исследовании бискраунсодержащих стироловых красителей возникают перспективные возможности для самосборки светочувствительных наноразмерных систем с участием водородных связей [59, 60]. Так, добавление перхлората пропандиамония к красителю этого типа приводит за счет формирования водородных связей с двумя краун-эфирными фрагментами к появлению псевдосэндвичевого комплекса (схема 29). Облучение этого псевдосэндвичевого комплекса дает единственное производное циклобутана, которое по данным ЯМР имеет строение *син*-изомера [60].

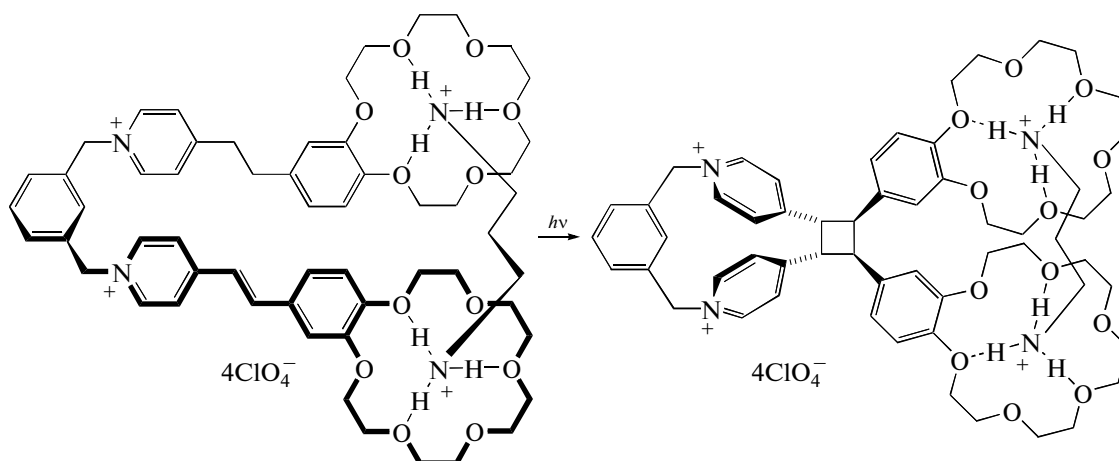


Схема 29.

Этот подход мы использовали для построения биспсевдосэндвичевых комплексов на основе бискраунсодержащего стильбена и солей алкандиамония. Облучение такого комплекса полученного с использованием перхлората бутандиамония, приводило к стереоспецифическому образованию *син*-изомера производного циклобутана [61].

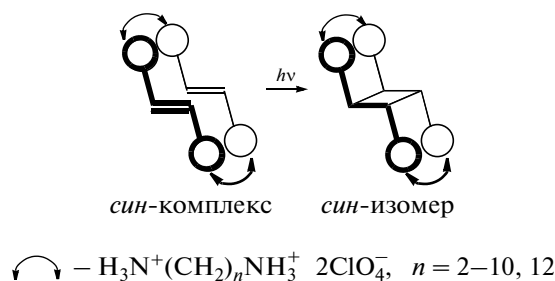


Схема 30.

Причем таким образом можно получить недоступный другими способами тетракраунсодержащий циклобутан, представляющий интерес в качестве нового типа молекул-хозяев, обладающих тетраопными свойствами.

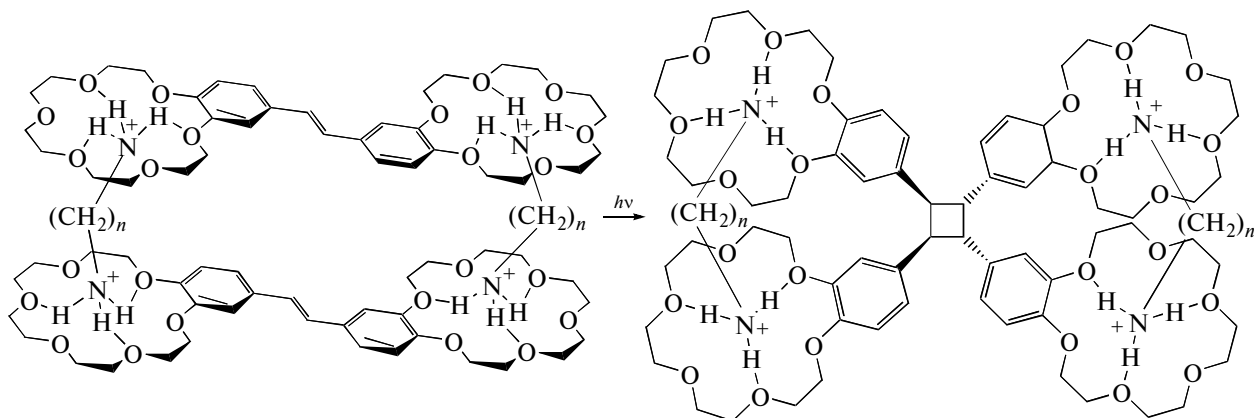


Схема 31.

## 5. САМОСБОРКА НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ С УЧАСТИЕМ КУКУРБИТУРИЛОВ

Комплексообразующие свойства сравнительно нового класса макроциклических соединений – кукурбит[*n*]урилов (CB[*n*]), имеющих гидрофобную электронодонорную полость, интенсивно исследуются в последнее время [62, 63].

Новым направлением наших исследований стала самосборка фотоуправляемых молекулярных машин на основе ненасыщенных и макроциклических соединений. К молекулярным машинам обычно относят устройства, в которых реализация функции происходит в результате механического перемещения компонентов относительно друг друга [64–66]. Такими прототипами молекулярных машин могут быть псевдоротацановые комплексы кукурбитурилов и непределных аналогов виологена. Оказалось, что кукурбитурилы образуют с ними достаточно устойчивые комплексы [67] (схема 32).

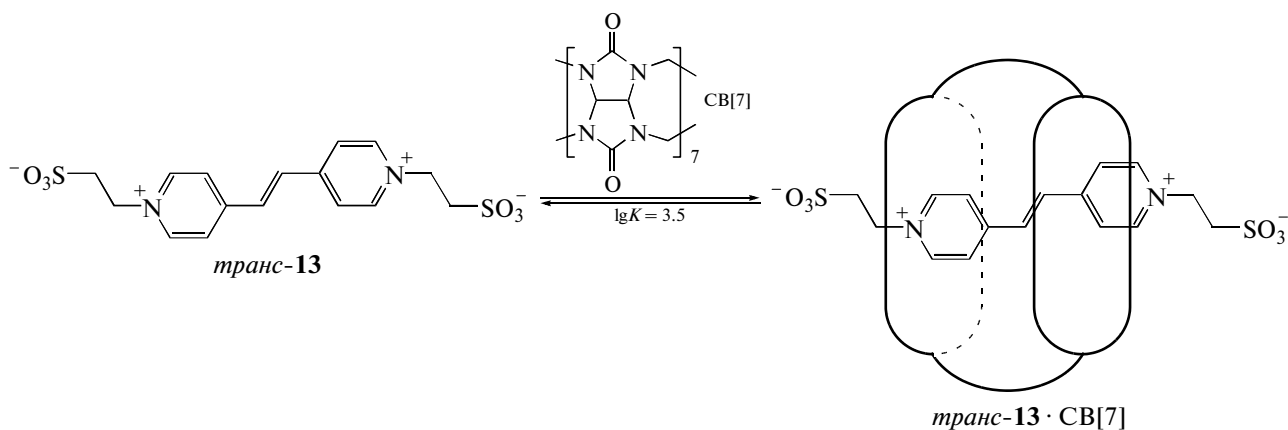


Схема 32.

Мы смогли исследовать пространственное строение такого псевдоротацанового комплекса методом рентгеноструктурного анализа (см. рис. 8). Стоит обратить внимание на возможность механического перемещения макроцикла вдоль оси молекулы гостя [67].

Представляло интерес исследовать возможность фотоуправления такими механическими движениями. Это нам удалось осуществить на примере псевдоротацанового комплекса кукурбитурила и производного дихинолилэтилена. В этом случае облучение светом приводит к образованию комплекса *cis*-формы непределного соединения с кукурбитурилом [68] (схема 33).

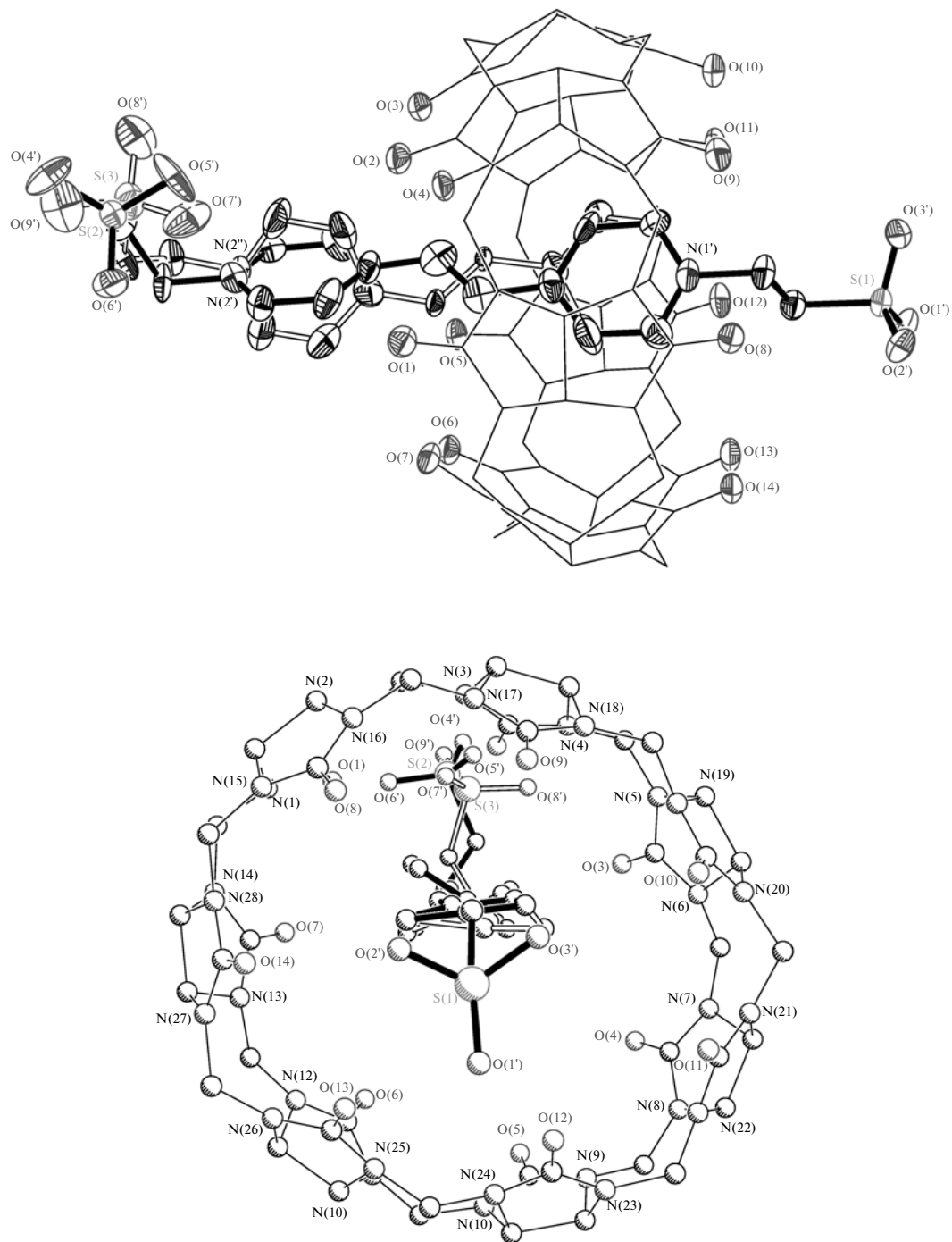


Рис. 8. Структура комплекса *транс*-13 · СВ[7] в двух проекциях. Молекула 13 неупорядочена по двум положениям.

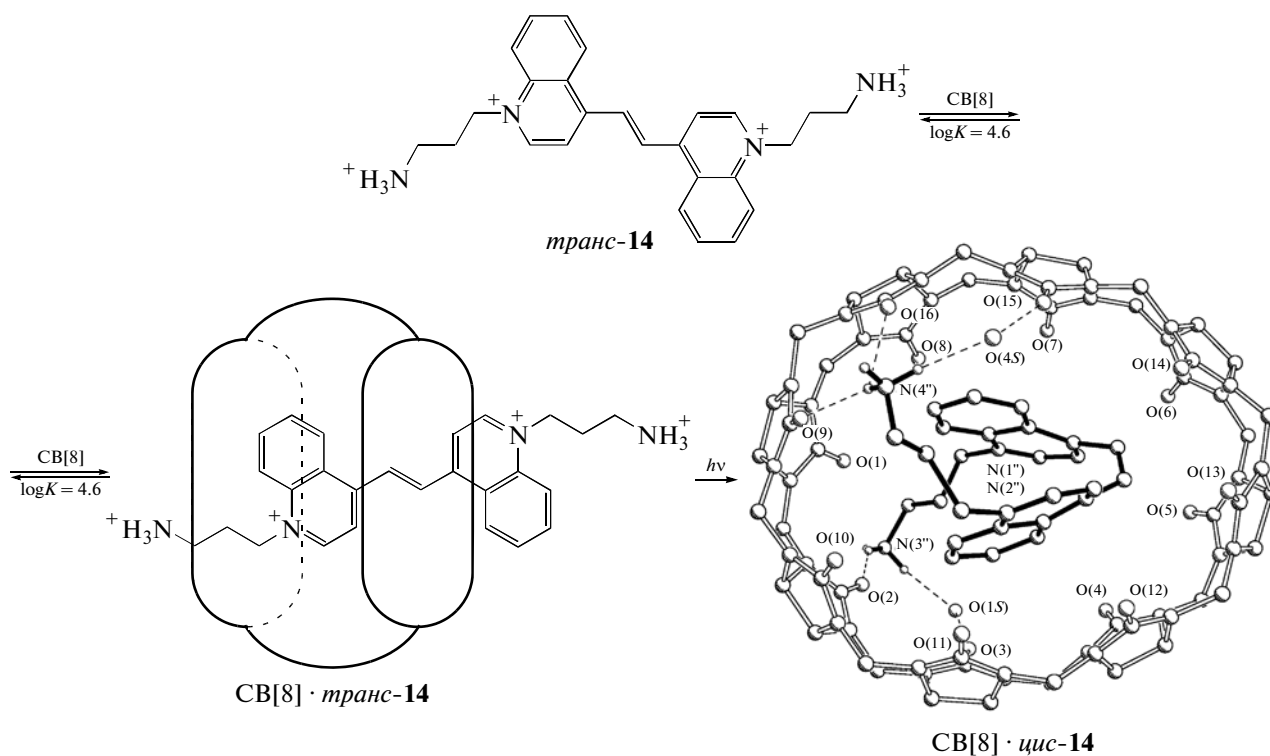


Схема 33.

Анализ его пространственного строения методом РСА показывает, что такое механическое перемещение в полости макроцикла может быть легко осуществимо [68].

Оказалось, что в полости кукурбитурила могут разместиться две молекулы стирилового красителя (**15**). Это позволяет осуществить между ними при облучении реакцию ФЦП (схема 34).

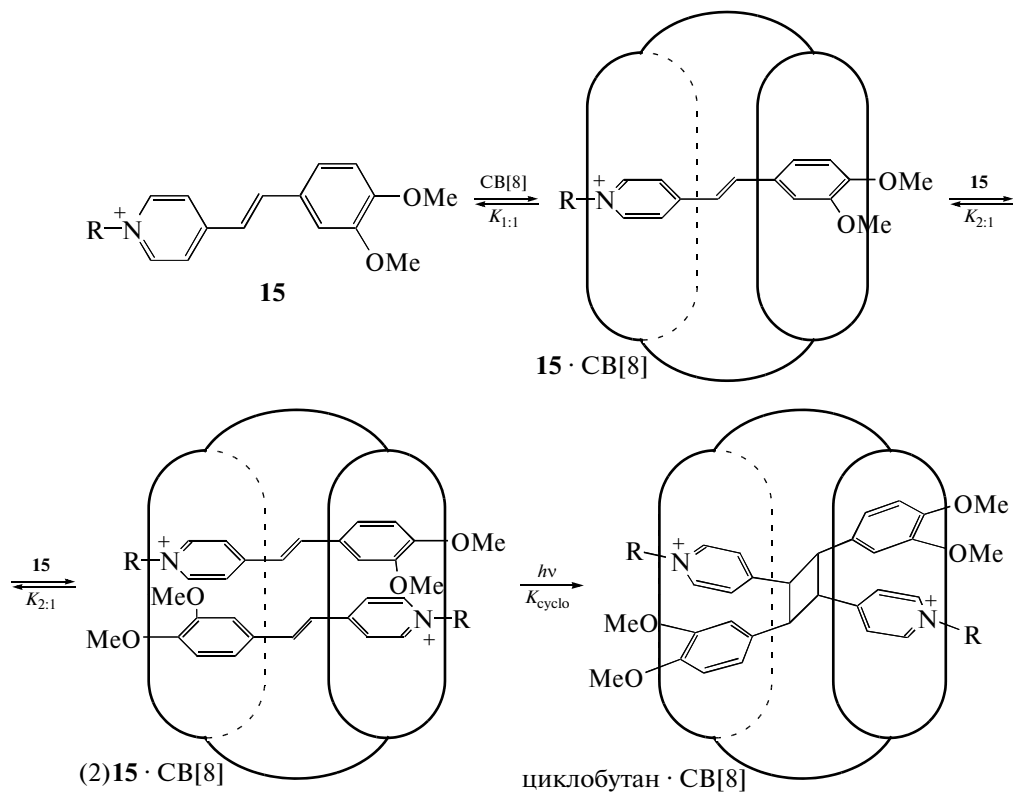


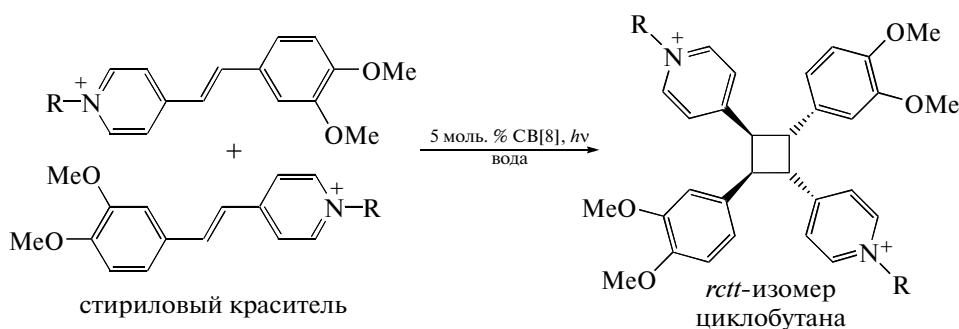
Схема 34.

**Таблица 3.** Константы устойчивости псевдоротацановых комплексов красителей **15** и циклобутанов с кукурбитурилом CB[8]

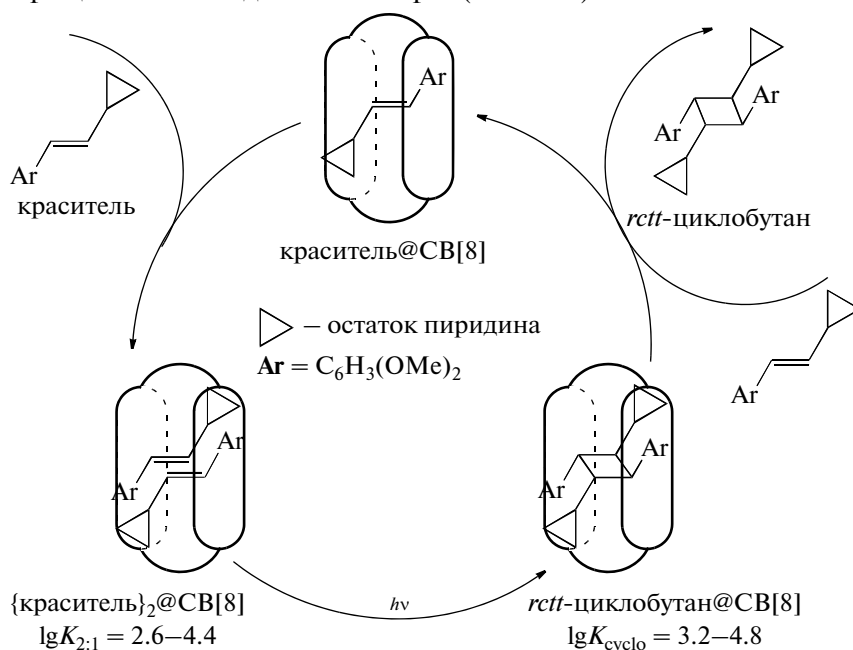
Красители <b>15</b>	CB[8]		
	$\lg K_{1:1}$	$\lg K_{2:1}$	$\lg K_{\text{cyclo}}$
Et	4.9	4.1	4.3
$(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$	5.0	4.4	4.8
$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	4.0	2.6	3.2

Определение констант устойчивости комплексов включения показало, что образовавшийся циклобутан связан с кукурбитурилом менее прочно, чем исходные компоненты (табл. 3). Таким образом мы получаем возможность управлять не только механическими перемещениями внутри макроцикла молекулярной машины, но и прочностью связывания компонентов [69].

Это позволило создать на основе кукурбитурила фотоуправляемый молекулярный ассемблер. Ассемблерами называют молекулярные машины, способные направлять химические реакции за счет позиционирования молекул [70]. Так, присутствие всего 5 мольных процентов кукурбитурила позволяет осуществить при облучении полное стереоспецифическое превращение исходных стироловых красителей в производные циклобутана (схема 35).

**Схема 35.**

Функционирование фотоуправляемого молекулярного ассемблера представлено на схеме 36. Таким образом, с помощью кукурбитурила мы можем собирать тримолекулярные псевдоротацановые комплексы, осуществлять в этих комплексах при облучении реакцию циклоприсоединения, вновь повторять этот цикл превращений необходимое число раз (схема 36).

**Схема 36.**

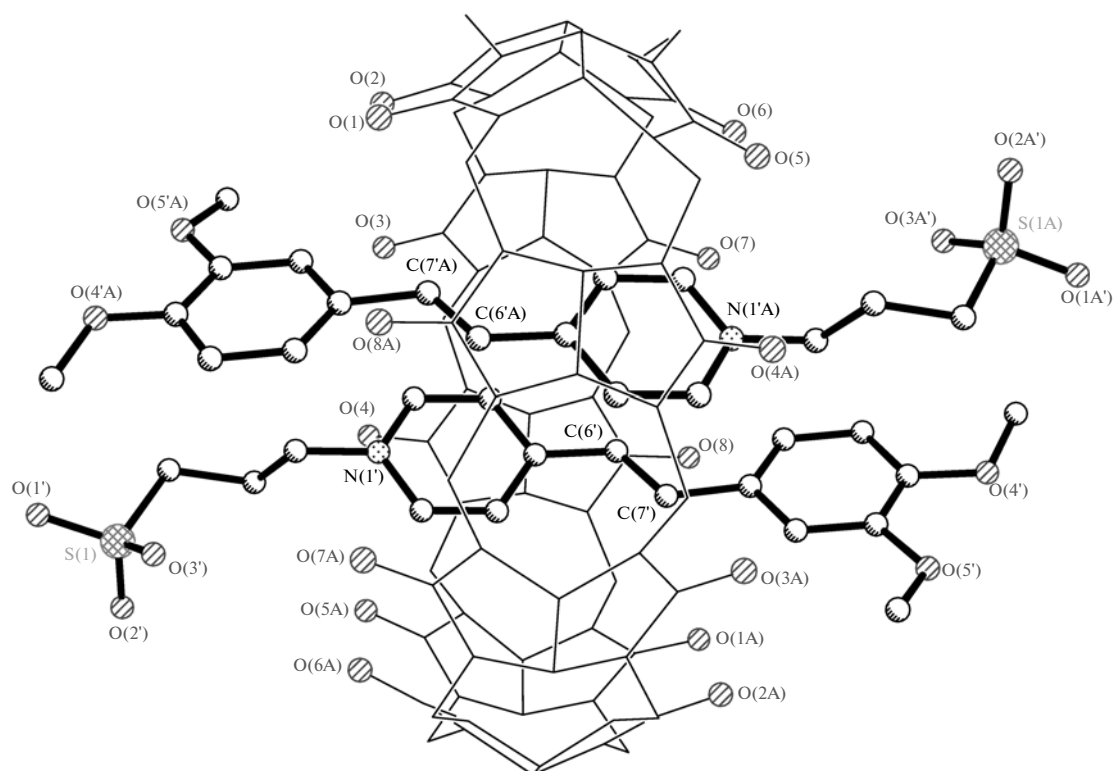


Рис. 9. Расположение *транс*-15 ( $R = (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ ) в полости CB[8] в комплексе  $\{15\}_2@CB[8]$ .

Пространственное строение фотоуправляемого молекулярного ассемблера было изучено методом РСА и представлено на рис. 9 [69].

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом проведенные нами исследования позволили установить, что супрамолекулярное содействие реакции ФЦП может быть осуществлено в растворе столь же эффективно, как и в твердом теле, и что фотореакция может происходить в растворе с точно такой же стереоспецифичностью, как это имеет место в твердом теле.

Это наблюдение имеет большое значение для конструирования в растворах, на границе раздела фаз, в твердой фазе светочувствительных супрамолекулярных систем с заданной архитектурой и разнообразными свойствами, фотопереключаемых молекулярных устройств и фотоуправляемых молекулярных машин.

Полученные нами результаты позволяют рассчитывать на достаточно широкое практическое использование проведенных исследований, поскольку они дают новую методологию построения материалов для нанопластики, что было продемонстрировано прежде всего на примере создания молекулярных переключателей, оптических молекулярных сенсоров и хемосенсорных материалов на их основе [6, 18, 20, 22], фотопереключаемых пленок Ленгмюра-Блоджетт [71–77], сред для оптической записи информации [6, 35, 53, 55, 58, 78–82], фотопереключаемых молекулярных устройств [6, 35], фотоуправляемых молекулярных машин [67–69].

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии (М.: Мир, 1978).

2. Уэйн Р. Основы и применения фотохимии (М.: Мир, 1991), с. 228.
3. Разумов В.Ф., Алфимов М.В. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2003. Т. 48. № 6. С. 28.
4. Органические фотохромы / Под ред. Ельцова А.В. (Л.: Химия, 1982), с. 120.
5. Photochromism: Molecules and Systems / Eds. Dürr H., Bouas-Laurent H. (Amsterdam: Elsevier, 1990.)
6. Громов С.П., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 4. С. 641. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 1997. V. 46. P. 611].
7. Molecular switches / Ed. Feringa B.L. (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001).
8. Химия комплексов “гость–хозяин”. Синтез, структуры и применения / Под ред. Фегтле Ф., Вебера Э.М. (М.: Мир, 1988).
9. Cation Binding by Macrocycles / Eds. Inoue Y., Gokel G.W. (New York: Marcel Dekker, 1990).
10. Shinkai S. Comprehensive Supramolecular Chemistry / Ed. Lehn J.-M. (New York: Pergamon Press, 1996), V. 1, p. 671.
11. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. (Новосибирск: Наука, 1998), с. 111.
12. Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. (М.: Академкнига, 2007), Т. 1, 2.
13. Громов С.П. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 3. С. 116.
14. Громов С.П. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1, 2. С. 29.
15. Громов С.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 7. С. 1299. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2008. V. 57. P. 1325.]
16. Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В., Ткачев В.В., Атовмян Л.О. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. С. 1141. [Dokl. Chem. 1991. V. 319 (Engl. Transl.).]
17. Громов С.П., Сергеев С.А., Дружинин С.И., Русалов М.В., Ужинов Б.М., Кузьмина Л.Г., Чураков А.В., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 3. С. 530. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 1999. V. 48. P. 525.]
18. Громов С.П., Фомина М.В., Ушаков Е.Н., Леднев И.К., Алфимов М.В. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. С. 1135. [Dokl. Chem. 1990. V. 314 (Engl. Transl.).]
19. Громов С.П., Фомина М.В., Чудинова Г.К., Барачевский В.А., Алфимов М.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 321. С. 739. [Dokl. Chem. 1991. V. 321 (Engl. Transl.).]
20. Громов С.П., Фомина М.В., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 9. С. 1625. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 1993. V. 42. P. 1561.]
21. Lednev K., Fomina M.V., Gromov S.P., Stanislavsky O.B., Alfimov M.V., Moore J.N., Hester R.E. // Spectrochim. Acta. 1992. V. 48A. P. 931.
22. Громов С.П., Федорова О.А., Фомина М.В., Алфимов М.В., Пат. РФ 2012574; Б.И. 1994. № 9.
23. Громов С.П., Левин Д.Э., Буриштейн К.Я., Красновский В.А., Дмитриева С.Н., Голосов А.А., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 5. С. 999. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 1997. V. 46. P. 959.]
24. Alfimov M.V., Gromov S.P., Lednev I.K. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 185. № 5, 6. P. 455.
25. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Станиславский О.Б., Леднев И.К., Алфимов М.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 5. С. 1134. [Dokl. Chem. 1991. V. 317 (Engl. Transl.).]
26. Lednev I.K., Gromov S.P., Ushakov E.N., Alfimov M.V., Moore J.N., Hester R.E. // Spectrochim. Acta., Part A. 1992. V. 48. № 6. P. 799.
27. Barzykin A.V., Fox M.A., Ushakov E.N., Stanislavsky O.B., Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 16. P. 6381.
28. Баскин И.И., Буриштейн К.Я., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // Докл. АН. 1992. Т. 325. № 2. С. 306. [Dokl. Chem. 1992. V. 325 (Engl. Transl.).]
29. Baskin I.I., Burstein K.Ya., Bagatur'yants A.A., Gromov S.P., Alfimov M.V. // J. Mol. Struct. 1992. V. 274. P. 93.
30. Баскин И.И., Буриштейн К.Я., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // Журн. структ. химии. 1993. Т. 33. С. 29. [J. Struct. Chem. 1993. V. 34. P. 208 (Engl. Transl.).]
31. Станиславский О.Б., Ушаков Е.Н., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 3. С. 605. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 1996. V. 45. P. 564.]
32. Ушаков Е.Н., Станиславский О.Б., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. // Докл. РАН. 1992. Т. 323. № 4. С. 702. [Dokl. Chem. 1992. V. 323. (Engl. Transl.).]
33. Алфимов М.В., Громов С.П., Станиславский О.Б., Ушаков Е.Н., Федорова О.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 8. С. 1449. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 1993. V. 42. C. 1385.]
34. Баскин И.И., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // Докл. РАН. 1994. Т. 335. № 3. С. 313. [Dokl. Chem. 1994. V. 335. (Engl. Transl.).]
35. Alfimov M.V., Gromov S.P., Applied fluorescence in chemistry, biology, and medicine / Eds. Rettig W., Strehmel B., Schrader S., Seifert H. (Berlin: Springer-Verlag, 1999, P. 161).
36. Fedorova O.A., Fedorov Y.V., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Yescheulova O.V., Alfimov M.V., Woerner M., Bossmann S., Braun A., Saltiel J. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 6213.



37. Громов С.П., Ушаков Е.Н., Федорова О.А., Бувевич А.В., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 3. С. 693. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 1996. V. 45. P. 654.]
38. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Баскин И.И., Линдемман А.В., Мальшьева Е.В., Балашова Т.А., Арсеньев А.С., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 1. Р. 99. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 1998. V. 47. P. 97.]
39. Ushakov E.N., Gromov S.P., Buevich A.V., Baskin I.I., Fedorova O.A., Vedernikov A.I., Alfimov M.V., Eliasson B., Edlund U. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1999. № 3. P. 601.
40. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Бувевич А.В., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 11. С. 2225. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 1995. V. 44. P. 2131.]
41. Gromov S.P., Ushakov E.N., Fedorova O.A., Baskin I.I., Buevich A.V., Andryukhina E.N., Alfimov M.V., Johnels D., Edlund U.G., Whitesell J.K., Fox M.A. // J. Org. Chem. 2003. V. 68. № 16. P. 6115.
42. Фрейдзон А.Я., Баскин И.И., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 11. С. 2185. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 1998. V. 47. P. 2117.]
43. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Kuz'mina L.G., Feofanov A.V., Avakyan V.G., Churakov A.V., Alaverdyan Yu.S., Malysheva E.V., Alfimov M.V., Howard J.A.K., Eliasson B., Edlund U.G. // Helv. Chim. Acta. 2002. V. 85. № 1. P. 60.
44. Ушаков Е.Н., Громов С.П., Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Авакян В.Г., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 7. С. 1491. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2004. V. 53. P. 1549.]
45. Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Kuz'mina L.G., Zaitsev S.Yu., Kapichnikova M.S., Strelenko Yu.A., Alfimov M.V., Churakov A.V., Sergeeva T.I., Howard J.A.K., Johnels D., Edlund U.G., Gloe K., Gromov S.P. // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Kazan, September 21–26, 2003. P. 45.
46. Gromov S.P., Fedorova O.A., Ushakov E.N., Buevich A.V., Baskin I.I., Pershina Y.V., Eliasson B., Edlund U., Alfimov M.V. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1999. № 7. P. 1323.
47. Ushakov E.N., Gromov S.P., Fedorova O.A., Pershina Y.V., Alfimov M.V., Barigelletti F., Flamigni L., Balzani V. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 50. P. 11188.
48. Кузьмина Л.Г., Чураков А.В., Ховард Дж.А.К., Федорова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 4. С. 664. [Crystallography Reports. 2003. V. 48. P. 613 (Engl. Transl.).]
49. Громов С.П., Ведерников А.И., Федоров Ю.В., Федорова О.А., Андриюхина Е.Н., Шепель Н.Э., Стреленко Ю.А., Джонелс Д., Эдлунд У., Салтиэл Ж., Алфимов М.В. // Изв. АН, Сер. хим. 2005. № 7. С. 1524. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2005. V. 54. P. 1569.]
50. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Basok S.S., Strokach Yu.P., Kuz'mina L.G., Valova T.M., Ivanov E.I., Howard J.A.K., Alfimov M.V. // XXX International Symposium on Macrocyclic Chemistry, Drezden, Germany. July 17–21. 2005. P. 114.
51. Vedernikov A.I., Kondratuk D.V., Lobova N.A., Valova T.M., Barachevsky V.A., Alfimov M.V., Gromov S.P. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. № 5. P. 264.
52. Avakyan V.G., Kondratuk D.V., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Rudyak V.Yu., Alfimov M.V., Howard J.A.K., Gromov S.P. // J. Mol. Structure. 2009. V. 935. P. 136.
53. Громов С.П., Ведерников А.И., Лобова Н.А., Кузьмина Л.Г., Дмитриева С.Н., Тихонова О.В., Алфимов М.В. Пат. РФ 2278134. Б.И. 2006. № 17.
54. Громов С.П., Лобова Н.А., Ведерников А.И., Кузьмина Л.Г., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // Изв. АН, Сер. хим. 2009. № 6. С. 1179. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2009. V. 58. P. 1211.]
55. Ведерников А.И., Громов С.П., Лобова Н.А., Кузьмина Л.Г., Стреленко Ю.А., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 8. С. 1896. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2005. V. 54. P. 1954.]
56. Vedernikov A.I., Sazonov S.K., Loginov P.S., Lobova N.A., Alfimov M.V., Gromov S.P. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. № 1. P. 29.
57. Ведерников А.И., Сазонов С.К., Кузьмина Л.Г., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В., Громов С.П. // Изв. АН, Сер. хим. 2009. № 9. С. 1893. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2009. V. 58. XXX.]
58. Громов С.П., Ведерников А.И., Сазонов С.К., Лобова Н.А., Алфимов М.В. // Патент РФ 2383571 РФ. Б.И. 2010. № 7.
59. Ведерников А.И., Ушаков Е.Н., Лобова Н.А., Киселев А.А., Алфимов М.В., Громов С.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 656. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2005. V. 54. P. 666.]
60. Vedernikov A.I., Lobova N.A., Ushakov E.N., Alfimov M.V., Gromov S.P. // Mendeleev Commun. 2005. V. 15. № 5. P. 173.
61. Громов С.П., Ведерников А.И., Кузьмина Л.Г., Лобова Н.А., Басок С.С., Стреленко Ю.А., Алфимов М.В. // Изв. АН, Сер. хим. 2009. № 1. С. 108. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2009. V. 58. 108.]
62. Kim K. // Chem. Soc. Rev. 2002. V. 31. P. 96.
63. Lee J.W., Samal S., Selvapalam N., Kim H.-J., Kim K. // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 621.
64. Balzani V., Gómez-López M., Stoddart J.F. // Acc. Chem. Res. 1998. V. 31. № 7. P. 405.
65. Sauvage J.-P. // Acc. Chem. Res. 1998. V. 31. № 10. P. 611.

66. Molecular Machines, Topics in Current Chemistry / Ed. Kelly T.R. (Berlin, Springer, 2005), V. 262.
67. Ведерников А.И., Лобова Н.А., Кузьмина Л.Г., Стреленко Ю.А., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В., Громов С.П. // Российские нанотехнологии. 2007. V. 2. № 5, 6. С. 56.
68. Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Howard J.A.K., Strelenko Y.A., Fedin V.P., Alfimov M.V., Gromov S.P. // New J. Chem. 2006. V. 30. № 3. P. 458.
69. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Kondratuk D.V., Sazonov S.K., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K. // Eur. J. Org. Chem. 2010. № 13. P. 2587.
70. Drexler K.E., Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology, Anchor Books, 1986.
71. Sergeeva T.I., Zaitsev S.Yu., Tsarkova M.S., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Druzhinina T.S., Möbius D. // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 265. P. 77.
72. Zaitsev S.Yu., Sergeeva T.I., Möbius D., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Gromov S.P., Alfimov M.V. // Mendeleev Commun. 2004. V. 14. № 5. P. 199.
73. Turshatov A.A., Bossi M.L., Möbius D., Hell S.W., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Lobova N.A., Alfimov M.V., Zaitsev S.Yu. // Thin Solid Films. 2005. V. 476. P. 336.
74. Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Lieu V.T., Möbius D., Tsarkova M.S., Zaitsev S.Yu. // Colloids Surf. A. 2005. V. 255. P. 201.
75. Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Möbius D., Zaitsev S.Yu. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 246. P. 377.
76. Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Möbius D., Zaitsev S.Yu. // Colloids Surf. A. 2005. V. 264. P. 207.
77. Sergeeva T.I., Gromov S.P., Zaitsev S.Yu., Möbius D. // Colloids Surf. B. 2009. V. 74. № 2. P. 410.
78. Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Churakov A.V., Howard J.A.K., Alfimov M.V., Gromov S.P. // New J. Chem. 2007. V. 31. P. 980.
79. Ведерников А.И., Кузьмина Л.Г., Сазонов С.К., Лобова Н.А., Логинов П.С., Чураков А.В., Стреленко Ю.А., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В., Громов С.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. № 9. С. 1797. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2007. V. 56. P. 1860.]
80. Кузьмина Л.Г., Велдерников А.И., Сазонов С.К., Лобова Н.А., Логинов П.С., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В., Громов С.П. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 3. С. 460. [Crystallography Reports 2008. V. 53. P. 428 (Engl. Transl.).]
81. Кузьмина Л.Г., Велдерников А.И., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В., Громов С.П. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 7-8. С. 32. [Nanotechnologies in Russia. 2008. V. 3. P. 408 (Engl. Transl.).]
82. Кузьмина Л.Г., Велдерников А.И., Лобова Н.А., Сазонов С.К., Басок С.С., Ховард Дж.А.К., Громов С.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 6. С. 1161. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2009. V. 58. P. 1192.]