

Эффективная стабилизация *cis*-изомера стирилового красителя внутри полости кукурбит[7]урилла

Е. Ю. Черникова, Д. В. Бердникова, Ю. В. Федоров, О. А. Федорова[@]

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, Россия
[@]E-mail: fedorova@ineos.ac.ru

В работе проведено детальное изучение прямой и обратной реакции фотоизомеризации N-метил-4-стирилпиридиния, содержащего фрагмент дитиа-диокса-моноаза-15-краун-5-эфира, не характерной для данного типа соединений. Инициацией данного процесса послужило включение красителя в полость кукурбит[7]урилла с образованием комплекса «гость-хозяин». Изучение темновой релаксации возбужденного состояния комплекса показало, что образующийся Z-изомер остается устойчивым в течение продолжительного времени, чего невозможно было достичь в отсутствие кукурбит[7]урилла. Рассчитан квантовый выход реакции фотоизомеризации, константа скорости темновой релаксации и определена энергия активации.

Ключевые слова: Кукурбит[7]урил, стироловые красители, инклюзивные комплексы, фотоизомеризация, возбужденное состояние.

Effective Stabilization of *cis*-Isomer of Styryl Dye inside the Cucurbit[7]uril Cavity

Ekaterina Yu. Chernikova, Daria V. Berdnikova, Yuri V. Fedorov,
and Olga A. Fedorova[@]

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia
[@]Corresponding author E-mail: fedorova@ineos.ac.ru

Stabilization of unstable molecules by encapsulation in the different supramolecular hosts (e.g. cyclodextrines, calixarenes, cyclophanes, carcerands, etc.) capable of formation of the rigid three-dimensional nanocages in the solution has attracted great attention over the past few decades. Cucurbiturils (CB[n], n=5-10) represent a new class of organic macrocyclic receptors comprising n glycoluril units connected by 2n methylene bridges. CB[n] possess an unique symmetrical structure having nonpolar interior cavity and high negative charge density on the carbonyl portals that allow to form the stable inclusive complexes with cationic organic molecules. Among the CB[n] homologues cucurbit[7]uril (CB[7]) merits a particular attention because of its relatively good water-solubility, ability to include aromatic molecules, catalyze their chemical and photochemical reactivity and modulate excited state processes in molecular level. In particular, a very promising idea of the controlled photoisomerization may be realized using complexation between photoactive molecules and CB[7]. However, despite the high practical potential of CB[7], there are only few examples of the controlled photoisomerization managed by interaction of photoactive species with CB[7]. To extend the aforementioned idea, we decided to check whether the interaction with CB[7] could initiate the light-induced E-Z-isomerization of photochemically inactive styryl dye. In this study we have systematically examined the reversible E-Z-photoisomerization of N-methyl-4-styrylpyridinium dye (SP) derivatized with ditia-dioxa-monoaza-15-crown-5 residue encapsulated into CB[7] cavity in aqueous solution. It is known that formation of TICT states (TICT – Twisted Intramolecular Charge Transfer) is a predominant excited state relaxation pathway for highly polar styryl (pyridinium) dyes bearing amino type substituent, so that no E-Z-photoisomerization can be observed for these species upon irradiation. After the studied dye was confined into the nonpolar and narrow cavity of CB[7], the rigid environment restricted the rotations of SP in the excited state, thereby preventing the formation of TICT states and favouring E-Z-photoisomerization. In darkness the reverse thermal Z-E-

isomerization was observed. It should be noted that the *cis*-isomer of SP in complex with CB[7] remained stable for a long time, whereas in the absence of CB[7] *cis*-SP is not stable. The remarkable stability of *cis*-SP encapsulated in the CB[7] cavity is attributed to the strong host-guest interactions including ion-dipole interaction between the positively charged guest and the carbonyl portals of the host along with hydrophobic interactions between the aromatic part of the dye and the nonpolar cavity of CB[7]. Moreover the fine correspondence of the size of guest molecule and free volume of the inner cavity of CB[7] has a substantial impact on the stabilization of the *cis*-isomer. The present work not only demonstrates the supramolecular control of molecular reactivity but also provides an insight into such important area of science and technology as design of photofunctional materials.

Keywords: Cucurbit[7]uril, styryl dyes, inclusive complexes, photoisomerization, excited state.

Введение

Стабилизация неустойчивых или малоустойчивых соединений посредством включения их в организованные среды, образующие в пространстве жесткие трехмерные ячейки (растворы различных молекул-рецепторов, например циклодекстринов, каликсаренов, циклофанов, карцерандов и т.д.), все больше привлекает внимание исследователей в последние десятилетия.^[1-5] Классическим примером является стабилизация циклобутана в гемикарцеранде, полость которого обеспечивает защиту не только от димеризации, а также от частиц большего размера, неспособных проникнуть внутрь сквозь узкие поры «хозяина».^[1] Производные *Z*-азобензола и *Z*-стильбена, которые в растворе при нормальных условиях спонтанно изомеризуются до более стабильных *E*-изомеров, демонстрируют значительную устойчивость при включении их в самособирающиеся органо-металлические координационные ячейки.^[4] Таким образом, дальнейший поиск новых, легкодоступных с синтетической точки зрения молекул-контейнеров является интересной исследовательской задачей.

Кукурбитурилы (CB[*n*], где *n*=5-10) – семейство органических макроциклических рецепторов, построенных из *n* гликольурильных фрагментов, соединенных между собой через $2n$ метиленовые мостики (Рисунок 1).^[6-8] CB[*n*] представляют собой высокосимметричные молекулы с неполярной внутренней полостью и высоким отрицательным зарядом на карбонильных порталах, что позволяет им образовывать устойчивые инклюзивные комплексы с катионными органическими молекулами. Наиболее привлекательным среди всех гомологов является CB[7] благодаря относительно хорошей растворимости в воде, возможности взаимодействия с большим набором ароматических молекул, катализу их химических и фотохимических превращений, а также способности модулировать процессы, протекающие в возбужденном состоянии.^[9-14] В частности, весьма перспективной является идея управления процессом фотохимической изомеризации с помощью комплексообразования фотоактивных молекул и CB[7]. Однако, несмотря на очевидный потенциал применения, известно лишь ограниченное число примеров, в которых контроль за проведением реакции фотоизомеризации осуществляется посредством взаимодействия с CB[7]. Впервые способность CB[7] катализировать реакцию *E-Z*-фотоизомеризации и защищать *Z*-изомер от обратной релаксации была

продемонстрирована К. Kim на примере комплекса с диаминостильбеном.^[15] V. Ramamurthy исследовал особенности протекания *E-Z*-фотоизомеризации 1,2-бис(4-пиридил)этилена и стильбазолов в составе комплекса с CB[7].^[16] В работе,^[17] напротив, обсуждалась значительная стабилизация *E*-изомера ферроценильного производного этилен(метил)пиридиния, возникающая за счет включения в полость CB[7].

На основании вышеприведенных данных нами был поставлен вопрос: способно ли комплексообразование с CB[7] инициировать фотоиндуцированную реакцию *E-Z*-изомеризации фотохимически неактивного стирилового красителя? Ранее мы показали,^[18,19] что производные моностириловых, а также более сложных бисстириловых красителей образуют стабильные комплексы с CB[7] за счет совокупности нековалентных взаимодействий (ион-дипольных и гидрофобных). В настоящей работе было исследовано, как капсулирование CB[7] влияет на фотохимическое поведение *N*-метил-4-стирилпиридиния, содержащего фрагмент дитиа-диокса-моноаза-15-краун-5-эфира (SP, Рисунок 1).

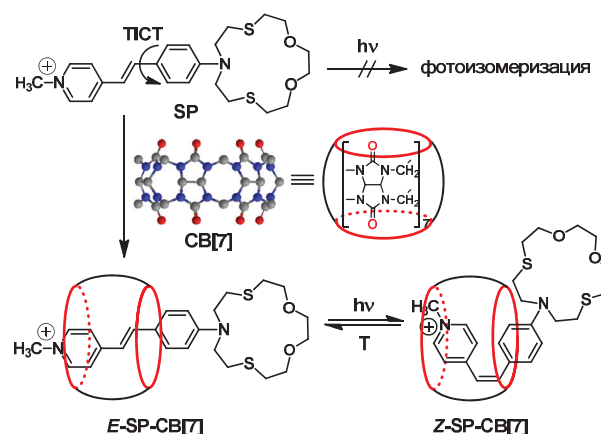


Рисунок 1. Схематическое изображение процессов, происходящих при фотовозбуждении красителя SP и его комплекса с кукурбит[7]урилом SP-CB[7].

Экспериментальная часть

Использованные в работе (*E*)-4-(4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азациклопентадекан-10-ил)стирил)-1-метилпиридиний перхлорат SP^[20] и кукурбит[7]урил^[8] были получены

по известным методикам. Растворители для спектральных исследований использовались без дополнительной очистки. Растворы красителя и его комплекса с CB[7] для спектральных исследований в воде были приготовлены путем разбавления концентрированного ацетонитрильного раствора красителя ($1 \cdot 10^{-3}$ М) до необходимой концентрации ($2 \cdot 10^{-5}$ М). Все работы с раствором красителя SP велись при красном свете ламп. Электронные спектры поглощения измерялись на двухканальном спектрофотометре Varian-Cary 100. Регистрация электронных спектров поглощения при непрерывном облучении образцов проводилась при помощи высокоскоростного оптоволоконного спектрометра AvaSpec-2048-USB2, Avantes BV. Спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре FluoroMax-3, JobinYvon. Квантовый выход флуоресценции определялся в насыщенном воздухом водном растворе при температуре 20 ± 1 °С.^[21] В качестве стандарта использовался родамин 6G в этаноле ($\phi^{fl} = 0.95$).^[22] Фотохимические превращения осуществляли, облучая водные растворы красителя и его комплекса с CB[7] светом ртутной лампы (ДРК-120, 120 Вт). Отдельные линии спектра ртутной лампы выделяли с помощью стеклянных фильтров из стандартного набора оптических стекол (ПС-13 + ЖС-10 и ЖС-11 + СС-15 для выделения линий с $\lambda = 405$ и 436 нм, соответственно). Исследование фото процессов проводили в кварцевой кювете толщиной 1 см с фторопластовой пробкой при постоянном перемешивании. Для расчета электронного спектра поглощения *Z*-изомера использовался метод Фишера.^[23] Измерение абсолютной интенсивности света, падающего на образец, было произведено с помощью химического ферриоксалатного актинометра.^[24] Расчет квантовых выходов прямой и обратной реакции фотоизомеризации проводился по разработанному в нашей лаборатории численному методу, в основе которого используется экспериментальная зависимость оптической плотности раствора на длине волны облучения от времени засветки.^[25]

Результаты и их обсуждение

Стириловые красители являются одним из известных классов органических фоточувствительных соединений, которые находят широкое применение благодаря своим уникальным оптическим свойствам.^[26-28] Как известно, большинство стириловых производных вступают в различные фотохимические реакции под действием света. Наличие этиленовой С=C связи в структуре молекулы SP позволило предположить, что фотооблучение исследуемого раствора приведет к протеканию реакции фотоизомеризации. Однако при облучении водного раствора SP никаких изменений в УФ спектре, характерных для данной реакции, отмечено не было (Рисунок 1).

Наиболее вероятной причиной происходящего является безызлучательная релаксация возбужденного состояния молекул SP в результате образования «скрученного» ТИСТ-состояния с разделением заряда (ТИСТ – Twisted Intramolecular Charge Transfer) при вращении вокруг одинарной связи С–Ph. Деактивация возбужденного состояния через образование высокополярного ТИСТ-состояния является важным каналом релаксации для многих π -сопряженных систем.^[29,30] Образование ТИСТ-состояния наиболее вероятно в полярных растворителях для молекул с сильными донорно-акцепторными группами. В этом случае

особенностями дезактивации молекул в возбужденном состоянии являются слабая либо вовсе отсутствующая флуоресценция и практически полностью отсутствующая фотоизомеризация. Краситель SP представляет собой высокополярную молекулу, в которой акцепторной частью является пиридиниевый фрагмент, а донором – остаток фенилдитиадиоксамоноаза-15-краун-5-эфира (Рисунок 1). Квантовый выход флуоресценции SP достаточно низок в полярных средах и составляет $\phi^{fl} = 0.011$ в воде.

Взаимодействие SP с CB[7] было предметом исследований ранее опубликованной нами работы.^[19] Так, постепенное увеличение концентрации CB[7] в водном растворе SP приводит к образованию инклюзивного комплекса, что сопровождается батохромным сдвигом максимума длинноволновой полосы поглощения красителя в УФ спектре. Сдвиг спектра поглощения в длинноволновую область можно объяснить проявлением отрицательного сольватохромного эффекта, возникающего при переходе красителя из полярного водного окружения в менее полярную полость CB[7]. Состав комплекса и его константа устойчивости были определены из анализа спектрофотометрического титрования. Экспериментальные данные соответствовали образованию единственного комплекса SP-CB[7] состава 1:1 с константой устойчивости $\log K = 5.36 \pm 0.02$. Характеристические химические сдвиги протонов в ¹H ЯМР спектре позволили установить структуру комплекса с локализацией CB[7] на этиленпиридиниевом фрагменте молекулы.

В комплексе молекула красителя SP оказывается заключенной в «жесткую» полость CB[7], снижающую подвижность включенной молекулы. Ограничение степени свободы молекулы способно оказывать значительное влияние на формирование возбужденного состояния красителя, а также на приоритетное направление его релаксации. Действительно, было обнаружено, что поглощение раствором комплекса SP-CB[7] света с длиной волны $\lambda = 436$ нм приводит к спектральным изменениям, характерным для протекания реакции фотоизомеризации (Рисунки 1 и 2).

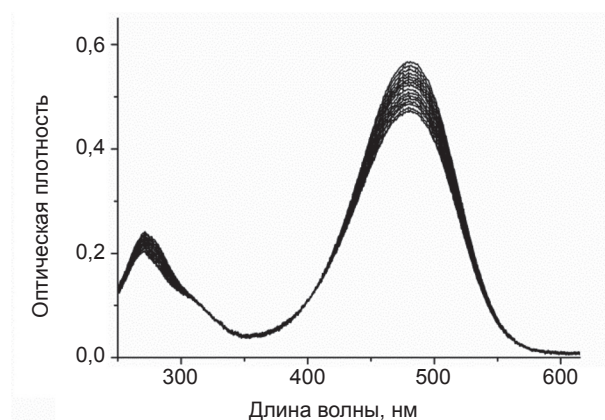


Рисунок 2. Спектральные изменения, зарегистрированные при облучении раствора комплекса SP-CB[7] светом с длиной волны $\lambda = 436$ нм в воде при 298 К; $C_L = 2 \cdot 10^{-5}$ М; интенсивность света $1.53 \cdot 10^{-9}$ Эйнштейн·с⁻¹; время фотолиза $1 \div 1000$ сек.

По мере фотолиза происходит уменьшение интенсивности длинноволновой полосы поглощения *E*-изомера до достижения фотостационарного состояния, которое характеризуется равенством скоростей *E-Z*- и *Z-E*-фотоизомеризации. Следует отметить, что фотостационарное состояние было стабильно при дальнейшем облучении, т.е. отсутствовали реакции, побочные по отношению к фотоизомеризации. Отсутствие побочных реакций при фотолизе также подтверждается наличием изобестической точки. Электронный спектр поглощения комплекса *Z*-изомера красителя SP с CB[7], рассчитанный по методу Фишера, представлен на Рисунке 3. Как видно, интенсивность характеристичной полосы поглощения *Z*-изомера в два раза ниже интенсивности поглощения сопряженной системы *E*-изомера красителя.

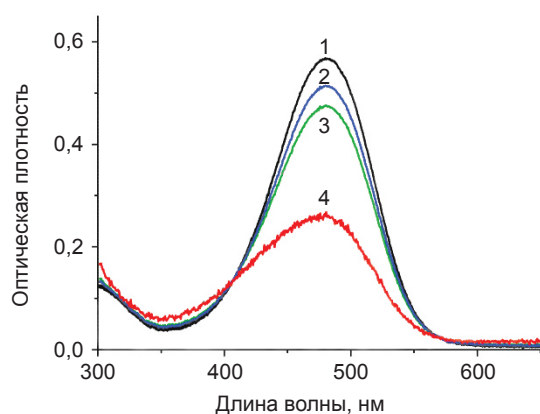


Рисунок 3. Спектры поглощения раствора комплекса SP-CB[7] в воде: *E*-изомера (1), фотостационарных состояний, полученных при облучении светом с длинами волн $\lambda=405$ (2) и $\lambda=436$ нм (3), рассчитанный спектр *Z*-изомера (4).

Реакция фотоизомеризации протекает внутримолекулярно с образованием неплоской формы молекулы. Спектральные изменения, сопровождающие процесс фотоизомеризации, объясняются пространственными препятствиями, обусловленными наличием в молекуле *Z*-изомера двух атомов водорода в *орто*-положениях, затрудняющих эффективное перекрытие π -электронных систем двух ароматических колец (пиридиниевого и бензольного), что в свою очередь приводит к частичному нарушению сопряжения внутри молекулы. На Рисунке 4 представлена оптимизированная структура *Z*-изомера красителя SP в составе комплекса с CB[7], полностью согласующаяся с геометрией молекулы, предложенной на основании спектральных исследований. Пиридиниевое и бензольное кольца располагаются в разных плоскостях под углом в $\approx 60^\circ$ по отношению друг к другу.

Можно выделить несколько факторов, которые играют определяющую роль в стабилизации *Z*-изомера красителя SP в комплексе с CB[7]. Во-первых, это проявление нековалентных межмолекулярных взаимодействий между «гостем» и «хозяином». Так, комплекс *Z*-изомера SP с CB[7] формируется за счет ион-дипольных взаимодействий между атомом азота пиридиниевого остатка и кислородными порталами CB[7], а также гидрофобного

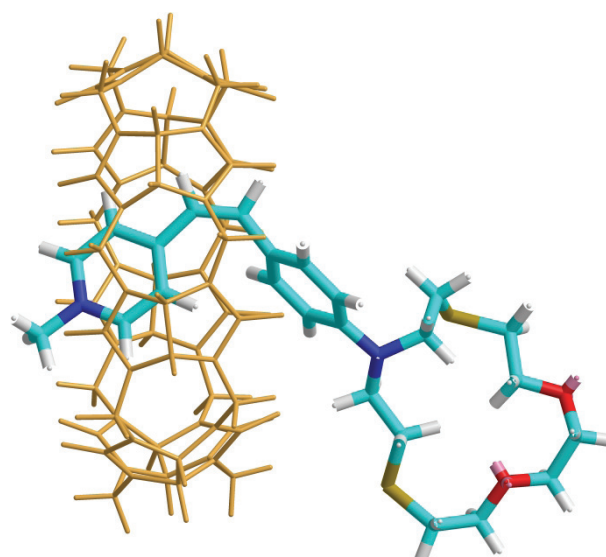


Рисунок 4. Оптимизированная геометрия комплекса *Z*-изомера красителя SP с CB[7] методом молекулярной механики; силовое поле MMFF94.

эффекта, который приводит к включению ароматической части молекулы SP в неполярную полость CB[7]. Во-вторых, для *Z*-изомера SP реализуется максимальное соответствие размера молекулы «гостя» ($r = 5.5 \text{ \AA}$) свободному объему внутренней полости CB[7] ($d_{\text{внутр.}} = 7.3 \text{ \AA}$), что способствует оптимальному расположению красителя внутри полости CB[7].

Чтобы оценить эффективность протекания фотохимической реакции, были рассчитаны значения квантовых выходов прямой и обратной реакции фотоизомеризации, которые составили $\phi_{\text{тс}}=0.17$ и $\phi_{\text{ст}}=0.65$, соответственно. Таким образом, CB[7] в составе комплекса с SP препятствует дезактивации возбужденного состояния красителя через образование «скрученного» ТИСТ-состояния, и в этом случае значительный вклад в безызлучательную дезактивацию возбуждения начинает вносить реакция фотоизомеризации.

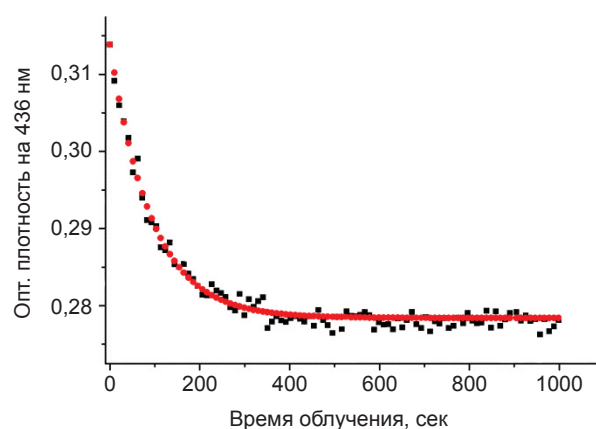


Рисунок 5. Кинетика изменения оптической плотности раствора комплекса SP-CB[7] в воде на длине волны 436 нм при облучении светом $\lambda=436$ нм; экспериментальные точки и теоретическая кривая, полученная при оптимальных значениях квантовых выходов $\phi_{\text{тс}}$ и $\phi_{\text{ст}}$.

Электронный спектр поглощения раствора комплекса SP-CB[7] после облучения постепенно восстанавливается в темноте в результате протекания обратной термической реакции *Z-E*-изомеризации. Найдено, что кинетика превращения фотоиндуцированной формы комплекса SP-CB[7] в исходный *E*-изомер описывается моноэкспоненциальным уравнением. Были определены константы скорости реакции *Z-E*-изомеризации при трех различных температурах - 326, 338.5 и 347 К. По уравнению Аррениуса рассчитано значение энергии активации данной реакции, которое составило ≈ 50 кДж/моль, что характерно для мономолекулярных реакций, какой является реакция *Z-E*-изомеризации (Рисунки 6, 7, Таблица 1).

Следует отметить, что значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для комплекса SP-CB[7] оказалось экстремально низким. Низкое значение предэкспоненциального множителя может быть связано с тем, что молекула красителя SP, находясь в полости CB[7], эффективно экранирована от растворителя, так что передача тепловой энергии к молекулам SP оказывается затрудненной.

Чтобы получить наглядное представление о временном масштабе протекающей темновой реакции *Z-E* изомеризации, было рассчитано время полупревращения, которое для реакций первого порядка составляет $0.693/k$. Как следует из Таблицы 1, время полупревращения для темновой реакции *Z-E*-изомеризации в интервале температур 326-347 К составляет 0.54-1.61 часа. Расчеты

показывают, что при комнатной температуре 298 К время полупревращения составило 9.11 часа. Таким образом, было показано, что *Z*-изомер красителя в комплексе SP-CB[7] может оставаться устойчивым в течение продолжительного времени, чего невозможно достичь в отсутствие CB[7].

Выводы

Заключение органических молекул в ограниченное пространство полости CB[7] существенно модулирует пути релаксации их возбужденного состояния. Так, фотохимически неактивный краситель SP, находясь в составе комплекса с CB[7], начинает вступать в реакцию фотоизомеризации с образованием умеренно стабильного *Z*-изомера. Данная работа не только демонстрирует возможности супрамолекулярного контроля реакционной способности молекул, но и вносит вклад в развитие таких важных областей науки и технологии, как преобразование световой энергии, регистрация и обработка информации, создание новых элементов молекулярной электроники.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 13-03-00806-а, а также Соглашению № 8533 с Министерством науки и образования РФ. Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории проф. L. Isaacs (University of Maryland, USA) за синтез кукурбит[7]урилы.

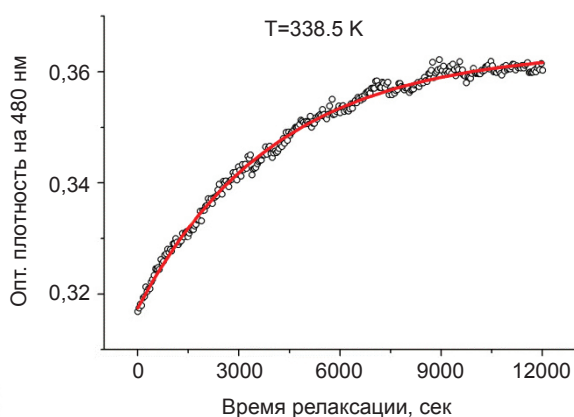


Рисунок 6. Кинетика темновой релаксации фотостационарного состояния на длине волны 480 нм, полученного при облучении комплекса SP-CB[7] в воде светом длиной волны $\lambda=436$ нм при 338.5 К.

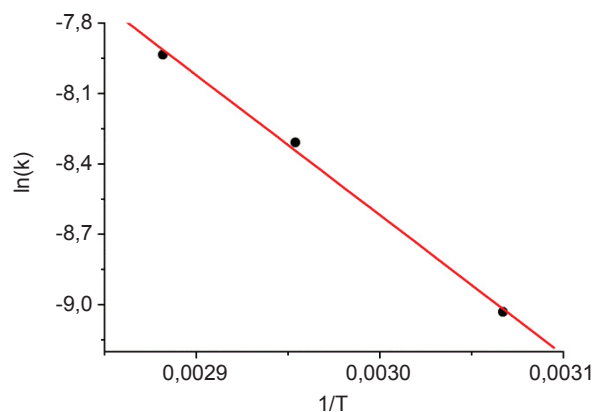


Рисунок 7. Зависимость натурального логарифма константы скорости реакции *Z-E*-изомеризации раствора комплекса SP-CB[7] от обратной температуры.

Таблица 1. Значения констант скоростей при различных температурах и энергия активации, рассчитанные для термической реакции *Z-E*-изомеризации для комплекса SP-CB[7] в воде.

| Соединение | T, К | Константа скорости, $k=1/t_1, \text{c}^{-1}; (\ln(k))$ | Время полупревращения $t_{1/2}=1/k \ln 2=0.693/k$, час | Энергия активации, кДж/моль | Предэкспоненциальный множитель |
|------------|-------|--|---|-----------------------------|--------------------------------|
| SP-CB[7] | 347 | $3.58 \cdot 10^{-4} (-7.94)$ | 0.54 | 49.6 ± 2.7 | 10562 |
| | 338.5 | $2.46 \cdot 10^{-4} (-8.30)$ | 0.78 | | |
| | 326 | $1.20 \cdot 10^{-4} (-9.03)$ | 1.61 | | |

Список литературы

References

1. Cram D.J., Tanner M.E., Thomas R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 1024-1027.
2. Yoshizawa M., Klosterman J.K., Fujita M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418-3438.
3. Warmuth R. Carcerands and Hemicarcerands. In: *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials* (Steed J.W., Gale P.A., Eds.), Hoboken: John Wiley & Sons, **2012**. p. 917-955.
4. Kusukawa T., Fujita M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1397-1398.
5. Hobeika N., Malval J.-P., Chaumeil H., Roucoules V., Morlet-Savary F., Nouen D.L., Gritti F. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 10328-10337.
6. Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7367-7368.
7. Lee J.W., Samal S., Selvapalam N., Kim H., Kim K. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 621-630.
8. Lagona J., Mukhopadhyay P., Chakrabarti S., Isaacs L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4844-4870.
9. Masson E., Ling X., Joseph R., Kyeremeh-Mensah L., Lu X. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 1213-1247.
10. Parvari G., Reany O., Keinan E. *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 646-663.
11. Bhasikuttan A.C., Choudhury S.D., Pal H., Mohanty J. *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 634-645.
12. Pischel U., Uzunova V.D., Remon P., Nau W.M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2635-2637.
13. Dsouza R.N., Pischel U., Nau W.N. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7941-7980.
14. Yang H., Liu Y., Yang L., Liu K., Wang Z., Zhang X. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3905-3907.
15. Choi S., Park S.H., Ziganshina A.Y., Ko Y.H., Lee J.W., Kim K. *Chem. Commun.* **2003**, 2176-2177.
16. Pattabiraman M., Natarajan A., Kaliappan R., Mague J.T., Ramamurthy V. *Chem. Commun.* **2005**, 4542-4544.
17. Wang R., Yuan L., Macartney D.H. *Organometallics* **2006**, *25*, 1820-1823.
18. Fedorova O.A., Chernikova E. Yu., Fedorov Yu.V., Gulakova E.N., Peregudov A.S., Lyssenko K.A., Jonusauskas G., Isaacs L. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10149-10158.
19. Chernikova E., Berdnikova D., Fedorov Yu., Fedorova O., Peregudov A., Isaacs L. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7256-7258.
20. Tulyakova E.V., Fedorova O.A., Fedorov Yu.V., Jonusauskas G., Anisimov A.V. *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 372-380.
21. Renschler C.L., Harrah L.A. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 798-800.
22. Lakowicz J.R. *Principles of Fluorescent Spectroscopy*. New York: Kluwer Academic, Plenum Publishers, **1999**. p. 53.
23. Fisher E. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 3704-3706.
24. Melnikov M. Ya., Ivanov V.L. *Ekspperimentalnye metody khimicheskoy kinetiki. Fotokhimiya [Experimental Methods of Chemical Kinetics. Photochemistry]*. Moscow: MGU, **2004**, 125 p. (in Russ.).
25. Shepel N.E. Kompleksoobrazuyushchiye, spektralnye i fotokhimicheskie svoystva fotokhromnykh biskraun-efirov [The Complex Formation Ability of Photochromic Biscrown Ethers, Their Spectral and Photochemical Properties] PhD Dis., **2008**. 134 p. (in Russ.).
26. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973-2011.
27. Deligeorgiev T., Vasilev A., Kaloyanova S., Vaquero J.J. *Color. Technol.* **2010**, *126*, 55-80.
28. Tatikolov A.S. *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.* **2012**, *13*, 55-90.
29. Ephardt H., Fromherz P. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7717-7725.
30. Strehmel B., Seifert H., Rettig W. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2232-2243.

Received 06.09.2013

Accepted 18.09.2013