02

Спектральное исследование строения и свойств комплексов незамещенного индолинового спиропирана с ионами алюминия

© Н.Е. Беликов¹, А.Ю. Лукин², С.Д. Варфоломеев¹, И.И. Левина¹, Л.Е. Петровская³, О.В. Демина¹, В.А. Барачевский⁴, А.А. Ходонов¹¶

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,

119334 Москва, Россия

² МИРЕА - Российский технологический университет,

119571 Москва, Россия

³ Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН,

117997 Москва, Россия

⁴ Центр фотохимии, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН,

119421 Москва, Россия

[¶] e-mail: khodonov@gmail.com

Поступила в редакцию 23.11.2021 г. В окончательной редакции 26.01.2022 г. Принята к публикации 08.02.2022 г.

> Методами абсорбционной электронной и ЯМР-спектроскопии исследованы процессы комплексообразования при взаимодействии молекул незамещенного индолинового спиропирана с солями алюминия. Установлен механизм образования и структура комплексов двух типов. Обнаружен отрицательный фотохромизм комплекса мероцианиновой формы спиропирана с ионами алюминия. Исследована устойчивость металлокомплексов к действию различных агентов.

> Ключевые слова: фотохромизм, спиропираны, металлокомплексы, соли алюминия, электронная спектроскопия, ЯМР-спектроскопия.

DOI: 10.21883/OS.2022.05.52421.10-22

Введение

Фотоуправляемые фотохромные ионофоры и искусственные рецепторы, позволяющие контролировать процесс комплексообразования с различными лигандами и свойства возникающих продуктов, привлекают интерес исследователей в различных областях [1–8]. Ранее было показано, что замещенные производные спиропирана — 1', 3', 3'-триметилспиро[2*H*-1-бензопиран-2, 2'индолина] (BIPS, SP1), испытывающие фотохромные превращения (схема 1), достаточно легко образуют комплексы при взаимодействии с солями некоторых *d*и *f*-элементов [3–12], а также соли с неорганическими кислотами [13, 14].

В процессе фотохромных превращений бесцветная циклическая (спиро) форма спиропиранов под действием УФ света испытывает диссоциацию связи С−О в пирановом фрагменте и последующую темновую *цис*→*транс*-изомеризацию с образованием окрашенной мероцианиновой формы (МС). Возвращение ее в исходное состояние осуществляется либо спонтанно, либо при облучении видимым светом, поглощаемым МСформой. Скорость реакции темнового обесцвечивания возрастает при нагревании фотохромной системы. В качестве промежуточных продуктов предполагается существование набора изомерных МС-форм с фенолятным анионом (ТТТ, ТТС, СТТ, СТС и др.), а также возможно образование изомерных хиноидных структур. Состав и стабильность образующихся комплексов молекул спиропиранов с ионами металлов зависит как от структуры фотохромного лиганда и свойств растворителя, так и от природы и валентности катионов металлов. Чаще всего наблюдают образование комплексов SP- M^{n+} состава 2:1 или 1:1. Известен ряд таких фотоуправляемых ион-комплексообразующих систем на основе спиропиранов, содержащих нитрогруппу в положении 6 пиранового фрагмента, а также карбокси-, метокси- или меркаптогруппы, или остатки краунэфиров, подандов, иминодиацетата, N-гетероциклов, бипиридилов и дендримеров, используемых в качестве ионофорных или хелатофорных звеньев в различных положениях молекулы фотохрома [3–8].

При исследовании свойств спиропиранов и их фотоинтермедиатов кроме спектрально-кинетических методов (стационарной и импульсной абсорбционной спектроскопии и лазерного флеш-фотолиза в УФ и видимой спектральных областях) [15–18] в последнее время успешно применяется также метод ЯМРспектроскопии [9–11,19–23]. Однако широкое внедрение последнего метода в исследование свойств фотохромных соединений ограничено из-за короткого времени жизни фотоинтермедиатов МС-формы спиропиранов. Решение этой проблемы возможно с помощью новой аппаратуры ЯМР-спектрометрии, в которой спектры ЯМР регистрируются в процессе облучения образца светом заданной длины волны [10]. Альтернативным решением пробле-



Схема 1. Фотохромные превращения спиропирана.

мы является разработка новых методов стабилизации фотоиндуцированной МС-формы путем использования более вязких или полярных растворителей [9,11,19–23], а также введением дополнительных функциональных заместителей [11,12,19,21,23] или фрагментов гетероциклов в пирановую часть молекулы фотохрома [9,10].

В ходе изучения механизмов комплексообразования производных спиропирана с солями различных металлов и определения наличия, местоположения и природы заместителей в молекуле фотохрома в настоящей работе нами был впервые изучен процесс взаимодействия простейшего предшественика — незамещенного индолинового спиропирана (SP1) — с солями алюминия. В настоящей работе был использован незамещенный индолиновый спиропиран SP1, фотохромные превращения которого были изучены ранее методами импульсной спектроскопии и лазерного фотолиза [15-18], поскольку диапазон времени жизни фотоинтермедиатов составляет от доли секунды до нескольких секунд, что делает технически невозможным изучение состава и строения его фотостационарной смеси методами ЯМРспектроскопии.

Вследствие этого состав и детальное строение фотоинтермедиатов спиропирана SP1 при облучении светом 320—350 nm до сих пор не были полностью определены, поскольку точные конфигурации возможных интермедиатов МС-формы спиропирана SP1 и наличие хиноидных структур не установлены. В связи с этим в настоящей работе был использован метод стабилизации короткоживущей МС-формы незамещенного индолинового спиропирана путем образования стабильных комплексов между молекулами этого соединения и солями алюминия.



Puc. 1. Изменение спектров поглощения спиропирана SP1 в этаноле в присутствии $Al(NO_3)_3$ после добавления нонагидрата нитрата алюминия в темноте при разных соотношениях реагентов: $2 \cdot 10^{-4}$ M SP1 (*I*); $2 \cdot 10^{-4}$ M SP1 + $5 \cdot 10^{-4}$ M $Al(NO_3)_3$ (*2*); $2 \cdot 10^{-4}$ M SP1 + $1 \cdot 10^{-3}$ M $Al(NO_3)_3$ (*3*); $2 \cdot 10^{-4}$ M SP1 + $2 \cdot 10^{-3}$ M $Al(NO_3)_3$ (*4*); $2 \cdot 10^{-4}$ M SP1 + $4 \cdot 10^{-3}$ M $Al(NO_3)_3$ (*5*); $2 \cdot 10^{-4}$ M SP1 + $8 \cdot 10^{-3}$ M $Al(NO_3)_3$ (*6*).

В развитие ранее выполненных исследований [13,24] целью настоящей работы являлось изучение строения комплексов фотохромного спиропирана SP1 при взаимодействии его молекул с солью алюминия методами электронной, ¹H, ¹³C и 2D MP-спектроскопии.



Puc. 2. Изменение спектров поглощения спиропирана SP1 в этаноле ($C = 3.2 \cdot 10^{-5}$ M) в присутствии 10 еq. избытка Al(NO₃)₃ · 9H₂O: до (1), сразу после введения в раствор Al(NO₃)₃·H₂O ($3.5 \cdot 10^{-4}$ M) (2), после хранения раствора в темноте в течение 10 (3), 30 (4), 60 (5), 120 (6), 21 (7), 360 min (8).

Экспериментальная часть

Спиропиран SP1 получали с выходом 96% нагреванием при кипении раствора свежеперегнанного основания Фишера с салициловым альдегидом в безводном этаноле в атмосфере аргона по известной методике [12,13]. Структура целевого соединения SP1 была доказана набором современных физико-химических методов анализа (УФ, ¹Н и ¹³С ЯМР-спектроскопия и масс-спектры). LC-MS спектр (m/z): 278 [M + H]⁺, C₁₉H₁₉NO.

Измерения спектральных и фотохимических характеристик растворов соединений проводили в кварцевых кюветах толщиной 10 mm на спектрофотометре Shimadzu UV-2140PC (Япония) и на специальном стенде, созданном на основе комплекта модульного оптоволоконного спектрофотометрического оборудования фирмы Ocean Optics (США). Растворы фотохромного спиропирана готовили с использованием растворителей марки "осч", перемешивая их в термостатированных условиях при температуре 25°C.

Фотоиндуцированную МС-форму спиропирана SP1 получали при УФ облучении растворов светом лампового источника LightningCure LC8 (Нататаtsu, Япония, интенсивность 180 mW/cm²) через светофильтр УФС-2 (270 $\leq \lambda \leq$ 370 nm) при постоянном перемешивании. Для облучения растворов видимым светом ($\lambda \geq$ 400 nm) использовали галогеновую лампу ThorLabs OSL1-EC (США, 25 W) в комбинации со светофильтром ЖС-10.

Спектры ЯМР спиропирана SP1 и его комплексов с ионами алюминия измеряли в дейтерохлороформе и в дейтерометаноле на спектрометре Bruker Avance III-500 (Германия) с рабочей частотой 500 MHz для протонов и 126 MHz для ядер углерода. Полное отнесение сигналов ядер протонов и углерода было сделано комбинацией 1D и 2D ЯМР-импульсных последовательностей ¹H–¹H COSY, ¹H–¹³C HSQC и ¹H–¹³C HMBC. В качестве стандартов были использованы сигналы ядер тетраметилсилана для дейтерохлороформа или сигналы метильных групп δ 3.35 и 49.3 ppm для дейтерометанола.

Результаты и их обсуждение

Согласно ранее выполненным исследованиям [14–17,24], основная полоса поглощения исходной циклической формы спиропирана SP1 в этаноле имеет максимум поглощения при 295 nm ($\varepsilon_{295} = 6.0 \cdot 10^3 \, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$). При УФ облучении было зафиксировано образование фотоиндуцированной МС-формы, проявляющейся в появлении полосы поглощения в видимой области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 550 \, \text{nm}, \, \varepsilon_{550} = 35.0 \cdot 10^3 \, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), которая быстро самопроизвольно исчезает после выключения света ($k_{-1} = 0.48 \, \text{s}^{-1}$) с регенерацией исходной циклической формы SP1. Однако в темноте наступает равнове-



Рис. 3. Фотоиндуцированные спектральные изменения комплекса 2, возникающего при взаимодействии спиропирана SP1 и соли Al(NO₃)₃ при 10 еq. избытке последнего: I — сразу после смешивания растворов SP1 ($C = 3 \cdot 10^{-5}$ M) и соли Al(NO₃)₃ · 9H₂O ($C = 3 \cdot 10^{-4}$ M); 2 — после хранения в течение 48 h в темноте; 3 — после 20 s облучения светом галогеновой лампы ThorLabs OSL1-EC через светофильтр ЖС-10; 4, 5, 6 — после выдерживания образца 10, 30, 60 min в темноте соответственно; 7 — после хранения образца 29 дней в темноте при 25°C.



Complex 2 orange brown colored





Схема 3. Химические сдвиги ЯМР-спектров циклической формы (A) и комплекса 2 (B) (SP1) в CD₃OD: ¹H-ЯМР (2 левые фигуры) и ¹³C-ЯМР (2 правые фигуры), n = 1/2.

сие между двумя формами, и раствор приобретает слабую фиолетовую окраску, поскольку в нем присутствует некоторое количество МС-формы.

Непосредственно после введения достаточно больших количеств ионов $A1^{3+}$ в EtOH или в MeOH в электронном спектре поглощения наблюдается новая широкая полоса поглощения с максимумом при 380 nm (рис. 1).

При длительном хранении раствора SP1 в этаноле в присутствии Al(NO₃)₃ в темноте в спектре поглощения появляется новая полоса поглощения с максимумом в спектральной области $\lambda_{max} = 430-434$ nm (рис. 2).

Эти спектральные изменения можно объяснить образованием металлокомплексов двух типов (схема 2). Процесс комплексообразования SP1 был исследован в EtOH, MeOH и в смеси MeOH + H₂O (до 20% по объему). Образование стабильного в темноте комплекса 2 происходит в две стадии. Сначала образуется лабильный короткоживущий π -комплекс 1 ароматических фрагментов циклической формы SP1 с ионами алюминия с временем жизни менее минуты, который затем медленно превращается в темноте в комплекс 2, состоящий из двух молекул спиропирана SP1 и одного катиона алюминия. Константа скорости реакции образования комплекса в этаноле в темноте при десятикратном избытке нитрата алюминия составляет $k = 8.56 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Предварительные результаты, касающиеся кинетики образования комплекса 2 и его стехиометрии, были опубликованы нами



Рис. 4. ¹Н (верхняя панель) и ¹³С (нижняя панель) ЯМР-спектры спироформы в CDCl₃ (верхние спектры) и в CD₃OD (нижние спектры), где A, B — спектры полного диапазона химических сдвигов сигналов, C, D — фрагменты спектров сигналов ядер ароматических циклов (индолина и бензопирана).



Рис. 5. Фрагменты ¹Н ЯМР-спектров сигналов протонов ароматических циклов (SP1) SP — $(6.0 \cdot 10^{-2} \text{ M})$ в CD₃OD: A — без добавления Al(NO₃)₃ · 9H₂O (0.2 M); В — для комплекса 1 сразу после добавления Al(NO₃)₃ · 9H₂O (0.2); С — для смеси комплекса 1 (80%) и комплекса 2 (20%) после добавления Al(NO₃)₃ · 9H₂O (0.2 M) и выдержки 0.5 h; D — для комплекса 2 после добавления Al(NO₃)₃ · 9H₂O (0.2 M) и выдержки 24 h.



Puc. 6. ¹H-ЯМР титрование: ¹H ЯМР-спектры (SP1) $(6.0 \cdot 10^{-2} \text{ M})$ в CD₃OD без добавления (A) и после добавления раствора Al(NO₃)₃ · 9H₂O в концентрациях (M): (B) $1.5 \cdot 10^{-2}$; (C) $3.0 \cdot 10^{-2}$; (D) $6.0 \cdot 10^{-2}$ и выдерживания образцов в темноте 24 h.



Рис. 7. ¹³С ЯМР-спектр комплекса 2 (SP1), SP ($C = 6.0 \cdot 10^{-2}$ M) в CD₃OD: A — ¹³С ЯМР-спектр всего диапазона комплекса 2 после добавления Al(NO₃)₃ · 9H₂O (0.2 M) и хранения раствора образца в темноте 24 h, B — фрагмент ¹³С ЯМР-спектра, область сигналов ядер углерода ароматических циклов (индолина и бензопирана).



Рис. 8. Фрагменты 2D ЯМР-спектров комплекса 2 (SP1) в CD₃OD: (левая панель) ${}^{1}H{-}^{13}C$ -HSQC и (правая панель) ${}^{1}H{-}^{13}C$ -HMBC.

в работе [13]. Комплекс 2 проявляет отрицательный фотохромизм (рис. 3).

Он превращается в исходную циклическую форму при облучении видимым светом ($\lambda > 400$ nm) (рис. 3, кривая 3). При хранении раствора в темноте происходит регенерация исходного комплекса 2 (рис. 3, кривые 4–6). Комплекс 2 термодинамически стабилен более 4 недель (рис. 3, кривая 7), но быстро разрушается при добавлении в раствор кислоты HCl или комплексона EDTA. Образование комплексов двух типов подтверждается данными ЯМР-спектроскопии.

Сначала был проведен детальный анализ и отнесение сигналов ядер протонов и углерода молекулы циклической формы SP1 (рис. 4, схема 3А). Наличие в циклической форме молекулы SP1 2 фрагментов 1,2замещенного бензола с близкими магнитными свойствами атомов сильно затрудняло измерения даже при наличии современного прибора с рабочей частотой 500 МГц для протонов, поэтому вначале были измерены спектры в двух разных растворителях (CDCl₃ и CD₃OD) и дополнительно использована 2D-ЯМР-спектроскопия с импульсными последовательностями: ¹H–¹H-Correlation Spectroscopy (COSY) и ¹H–¹³C-HSQC. Значения химических сдвигов сигналов ядер ¹Н для циклической формы SP1 были близки с данными, полученными в дейтероацетоне [23] и в дейтерохлороформе [12].

В результате было сделано полное отнесение сигналов как для протонов, так и для ядер углерода молекулы циклической формы SP1 и комплекса 2 (SP1 с Al(NO₃)₃) при помощи совокупности комбинаций 1D и 2D ЯМР-

импульсных последовательностей DEPT, ${}^{1}H{-}^{1}H$ COSY, ${}^{1}H{-}^{13}C$ HSQC и ${}^{1}H{-}^{13}C$ HMBC (рис. 4–8).

ЯМР-спектры SP1 значительно изменяются при добавлении (0.25–10 еq.) Al(NO₃)₃ · 9H₂O. В случае циклической формы SP1 и комплекса 1 сильнопольные исходные сигналы протонов и углеродов двух неэквивалентных 3,3-метильных групп в виде 2 синглетов при δ 1.18 ppm/1.31 ppm (20.8/26.6 ppm) становятся эквивалентными из-за квазипланарной структуры мероцианиновой формы комплекса 2 и превращаются со слабопольным сдвигом в единственный синглет (6H) при δ 1.87 ppm/(27.2 ppm). Аналогично сигнал N–CH₃ в циклической форме SP1, в комплекса 1 при δ 2.74 ppm/(29.5 ppm) и в MC-форме комплекса 2 имеет слабопольный сдвиг при δ 4.16 ppm/(34.8 ppm) вследствие наличия положительно заряженного N-атома.

В циклической форме SP1 и в комплексе 1 сигналы ядер AB в C3–C4-положении пиранового цикла в виде 2 дублетов при δ 5.77 ppm/6.96 ppm с J 10.2 Hz также сдвинуты в слабое поле в спектре комплекса 2 (δ 8.72 ppm/7.77 ppm, J 16.4 Hz), что позволяет однозначно отнести конфигурацию C=C-связи в мероцианиновой форме комплекса 2 как *транс*-изомер (TTT) (схемы 1, 2, 3 B, рис. 5–8).

Величина δ сигнала при 184.5 ppm комплекса 2 (сигнал четвертичного протонированного $C_{(2)} = N^+$ -) в ¹³С ЯМР-спектре четко говорит об отсутствии хиноидных структур в составе комплекса 2. Сравнение особенностей спектров циклической формы SP1 и комплекса 1 показывает появление двух новых сигналов — уширенных синглетов с интегральной интенсивностью по 1Н при б 7.38 ррт и 6.83 ррт при значительном уширении формы всех сигналов диапазона ароматики (5.7-7.2 ррт и 7.3-7.9 ppm), уменьшение величины J с 10.2 до 9.5 Hz, что свидетельствует о наличии координационных взаимодействий между AlX₃ и ароматическими фрагментами циклической формы SP1 с образованием лабильного π -комплекса. ¹Н-ЯМР титрованием (рис. 5,6) был протестирован процесс образования комплекса 2 в темноте в течение 24 h и подтвержден его конечный состав из двух молекул МС-формы и одной молекулы соли алюминия. Аналогичные данные были получены методом Жоба с помощью спектрофотометрического титрования [13].

Заключение

В результате систематического исследования процессов комплексообразования молекул 1', 3', 3'-триметилспиро [2H-1-бензопиран-2,2'-индолина] с катионами алюминия методами абсорбционной, электронной и ЯМРспектроскопии выявлено возникновение комплексов двух типов. Один из них является нестабильным промежуточным π -комплексом ионов алюминия с молекулами циклической формы спиропирана, а второй термодинамически стабильный — является результатом взаимодействия двух молекул мероцианиновой формы спиропирана с одним катионом алюминия. В результате исследований впервые установлено точное строение термодинамически стабильного комплекса фотохромного спиропирана и обнаружен отрицательный фотохромизм этого комплекса.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00139а в части спектральных исследований и финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части анализа полученных результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- Organic Photochromic and Thermochromic Compounds ed. by J.C. Crano, R.J. Gugliemetti, (Plenum Press, N.Y., London, 1999), vol. 1–2.
- [2] Photochromic Materials, ed. by H. Tian, J. Zhang (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2016).
- [3] A.A. Ali, R. Kharbash, Y. Kim. Analytica Chimica Acta, 1110, 199 (2020). DOI: 10.1016/j.aca.2020.01.057
- [4] L. Kortekaas, W.R. Browne. Chem. Soc. Rev., 48 (12), 3406 (2019). DOI: 10.1039/c9cs00203k
- [5] P.R. Sahoo, K. Prakash, S. Kumar. Coordination Chemistry Rev., 357 (1), 18 (2018). DOI: 10.1016/j.ccr.2017.11.010
- [6] C. Coudret, A.V. Chernyshev, A.V. Metelitsa, J.C. Micheau. In: *Photon-Working Switches*, ed. by Y. Yokoyama, K. Nakatani (Springer, Japan, 2017), ch. 1, p. 3–36. DOI: 10.1007/978-4-431-56544-4
- [7] К.В. Звездин, Н.Е. Беликов, А.В. Лаптев, А.Ю. Лукин, О.В. Демина, П.П. Левин, С.Б. Бричкин, М.Г. Спирин, В.Ф. Разумов, В.И. Швец, А.А. Ходонов. Российские нанотехнологии, 7 (5–6), 112 (2012). DOI: 10.1134/S1995078012030172
- [8] V.A. Barachevsky. Review J. Chem., 3 (1), 52 (2013).
 DOI: 10.1134/S2079978012040012
- [9] J. Ren, H. Tian. Sensors, 7 (12), 3166 (2007). DOI: 10.3390/s7123166
- [10] T.J. Feuerstein, R. Muller, C. Barner-Kowollik, P.W. Roesky. Inorg. Chem., 58 (22), 15479 (2019).
 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b02547
- [11] V.K. Seiler, K. Robeyns, N. Tumanov, D. Cincic, J. Wouters, B. Champagne, T. Leyssens. CrystEngComm, 21, 4925 (2019). DOI: 10.1039/c9ce00805e
- [12] E.I. Balmond, B.K. Tautges, A.L. Faulkner, V.W. Or, B.M. Hodur, J.T. Shaw, A.Y. Louie. J. Org. Chem., 81 (19), 8744 (2016). DOI: 10.1021/acs.joc.6b01193
- [13] P.P. Levin, N.E. Belikov, I.I. Levina, A.S. Tatikolov, A.A. Khodonov, I.V. Khudyakov. J. Phys. Org. Chem., 32, e4012 (2019). DOI: 10.1002/poc.4012

- [14] L. Kortekaas, J. Chen, D. Jacquemin, W.R. Browne, J. Phys. Chem. B., 122 (24), 6423 (2018).
 DOI: 10.1021/acs.jpcb.8b03528
- [15] В.А. Мурин, В.Ф. Манджиков, В.А. Барачевский. Опт. и спектр., 40, 1084 (1976).
- [16] В.А. Мурин, В.Ф. Манджиков, В.А. Барачевский. Опт. и спектр., **42** (1), 89 (1977).
- [17] A.K. Chibisov, H. Gorner. Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (3), 424 (2001). DOI: 10.1039/b007713p
- [18] H. Gorner. Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (3), 416 (2001).
 DOI: 10.1039/b007708i
- [19] S. Toppet, W. Quintens, G. Smets. Tetrahedron, **31** (16), 1957 (1975). DOI: 10.1016/0040-4020(75)87058-X
- [20] J. Hobley, V. Malatesta, R. Millini, L. Montanari, W.O. Parker. Phys. Chem. Chem. Phys., 1 (14) 3259 (1999).
 DOI: 10.1039/A902379H
- [21] J. Hobley, V. Malatesta. Phys. Chem. Chem. Phys., 2 (1), 57 (2000). DOI: 10.1039/A908360J
- [22] C.L. Fleming, S. Li, M. Grotli, J. Andréasson. J. Am. Chem. Soc., 140 (43), 14069 (2018). DOI: 10.1021/jacs.8b09523
- [23] S.-R. Keum, K.-B. Lee, P.M. Kazmaier, R.A. Manderville,
 E. Buncel. Magnetic Resonance in Chemistry, **30** (11), 1128 (1992). DOI: 10.1002/mrc.1260301119
- [24] P.P. Levin, A.S. Tatikolov, A.V. Laptev, A.Y. Lukin, N.E. Belikov, O.V. Demina, A.A. Khodonov, V.I. Shvets, S.D. Varfolomeev. J. Photochem Photobiol. A, 231, 41 (2012). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.12.024