

УДК 547.03+547.562

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНА ХІМІЯ КАЛІКСАРЕНІВ

Л.І.Атамась, В.І.Бойко, А.Б.Драпайло, О.А.Єсипенко,  
О.І.Кальченко, М.А.Клячина, Ю.І.Матвеев, С.І.Мірошніченко,  
Р.В.Родік, С.О.Черенок, В.І.Кальченко

Інститут органічної хімії НАН України  
02660, м. Київ-94, вул. Мурманська, 5. E-mail: vik@ioch.kiev.ua

*Ключові слова: супрамолекулярна хімія; каліксарени; металокомплекси; ферменти; біологічна активність*

**В огляді наведені результати досліджень відділу хімії фосфоранів Інституту органічної хімії Національної академії наук України в галузі супрамолекулярної хімії каліксаренів. Обговорюються проблеми дизайну високоселективних каліксаренових рецепторів екологічно небезпечних та біологічно важливих катіонів, аніонів, нейтральних органічних молекул, у тому числі хіральных молекул та біомолекул.**

### SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY OF CALIXARENES

*L.I.Atamas, V.I.Boyko, A.B.Drapaylo, A.A.Yesypenko, O.I.Kalchenko, M.A.Klyachina, Yu.I.Matveev, S.I.Miroshnichenko, R.V.Rodik, S.A.Cherenok, V.I.Kalchenko*

*The research results of the Phosphoranes Chemistry Department at the Institute of Organic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences in the field of calixarenes supramolecular chemistry are presented. The design of highly selective calixarene based receptors towards pollutants, as well as biologically significant cations, anions and neutral organic molecules including chiral molecules and biomolecules is discussed.*

### СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ КАЛИКСАРЕНОВ

*Л.И.Атамась, В.И.Бойко, А.Б.Драпайло, А.А.Есипенко, О.И.Кальченко, М.А.Клячина, Ю.И.Матвеев, С.И.Мирошніченко, Р.В.Родік, С.А.Черенок, В.И.Кальченко*

*В обзоре приведены результаты исследований отдела химии фосфоранов Института органической химии Национальной академии наук Украины в области супрамолекулярной химии каліксаренов. Обсуждаются проблемы дизайна высокоэффективных каліксареновых рецепторов экологически опасных и биологически важных катионов, анионов, нейтральных органических молекул, в том числе хиральных молекул и биомолекул.*

Супрамолекулярна хімія вивчає молекулярні системи, організовані за рахунок селективних нековалентних взаємодій [1]. У той час, коли молекулярна хімія керує ковалентними зв'язками, супрамолекулярна хімія — “хімія за межами молекули”. Її мета — здобути контроль над міжмолекулярними нековалентними взаємодіями. Супрамолекулярна хімія має справу з більш складними утвореннями, ніж окремі молекули, а саме з супрамолекулярними ансамблями, що утримуються разом за рахунок міжмолекулярних невалентних взаємодій. Ця галузь хімії — міждисциплінарна область знання, що поєднує науку і технологію та перекидає мости від хімії до біології і фізики. Принципи супрамолекулярної хімії лежать в основі створення багатьох нанотехнологій. Супрамолекулярна хімія є ключем до вирішення одного з найважливіших питань, що стоять перед нанотехнологією — як змусити молекули групуватися заданим способом, самоорганізуватися, щоб у підсумку створити нові матеріали або технології.

Привабливими об'єктами супрамолекулярної хімії є каліксарени.

Каліксарени [2] — макроциклічні сполуки чащоподібної будови, що отримуються циклоконденсацією *para*-заміщених фенолів з формальдегідом, широко використовуються як молекулярні платформи для дизайну специфічних рецепторів, здатних з високою селективністю розпізнавати близькі за розміром та властивостями субстрати — різноманітні катіони, аніони та нейтральні молекули. Здатність до розпізнавання субстратів та утворення з ними супрамолекулярних комплексів є основою широкого застосування каліксаренів у хімії, фізиці, біології, органічному матеріалознавстві, нанотехнологіях [3, 4, 5, 6].

У даному огляді наведені результати досліджень відділу хімії фосфоранів ІОХ НАНУ в галузі молекулярного дизайну та комплексоутворення каліксаренових рецепторів з різноманітними за природою субстратами. Метою досліджень було створення високоселективних рецепторів еколо-

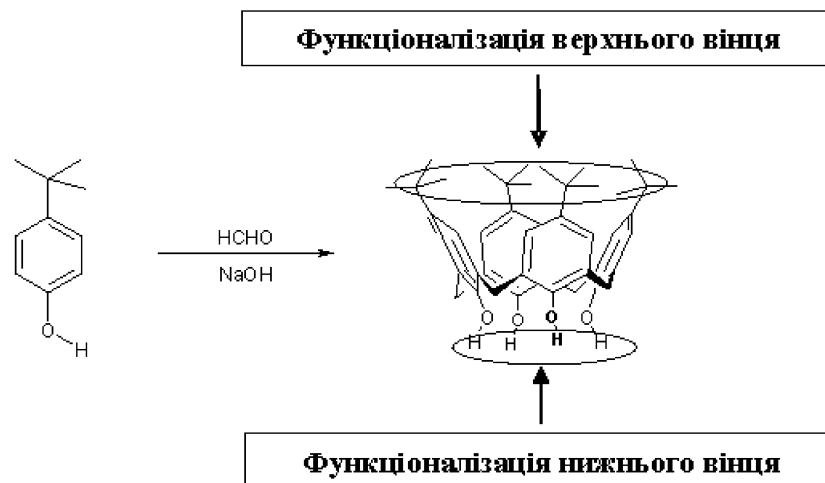


Рис. 1. Схема синтезу калікс[4]арену.

гічно небезпечних та біологічно значимих катіонів, аніонів, нейтральних органічних молекул з метою їх подальшого практичного використання.

Об'єктами досліджень були гомологічний ряд калікс[*n*]аренів (*n* = 4, 5, 6, 8), каліксрезорциноларени та тіакаліксарени. Стратегія дизайну каліксаренових рецепторів полягала в раціональному просторовому розміщенні різноманітних кисень-, азот-, сірко-, фосфоровмісних рецепторних груп на макроциклічній платформі, здатному забезпечити багатоцентрове зв'язування субстрату. Публікації відділу хімії фосфоранів, присвячені синтезу каліксаренових рецепторів та бібліотека синтезованих сполук, розміщені на сайті [www.ioch.kiev.ua/calix](http://www.ioch.kiev.ua/calix).

#### Катіонні рецептори

Для дизайну катіонних рецепторів каліксарени функціоналізували різноманітними лігандними групами, перш за все фосфоровмісними. Наприклад, калікс[4]арен, який містить на нижньому в'язці макроциклу чотири фосфорильні групи, з високою ефективністю та селективністю зв'язує катіон

літію в присутності йонів натрію, калію, цезію та амонію (рис. 2) [7].

Як показують розрахунки, розмір молекулярної порожнини, утвореної електродонорними атомами кисню фосфорильних та фенольних груп, ідеально підходить для включення катіону літію, в той же час порожнина є замалою для ефективного зв'язування більших за розміром катіонів.

Для зв'язування багатозарядних катіонів металів конструювались каліксарени, що містять рецепторні фосфіноксидні, карбамоїлфосфіноксидні та дифосфіндіоксидні групи на широкому верхньому в'язці макроциклу [8, 9, 10]. Як показують результати молекулярного моделювання, всі атоми кисню фосфіноксидних, карбамоїлфосфіноксидних та дифосфіндіоксидних груп здатні кооперативно зв'язувати катіон металу.

Результати моделювання підтверджуються експериментально. Наприклад, каліксаренфосфіноксиди за рахунок кооперативного ефекту екстрагують європій на два-три порядки ефективніше, ніж традиційні промислові екстрагенти карбамоїлфос-

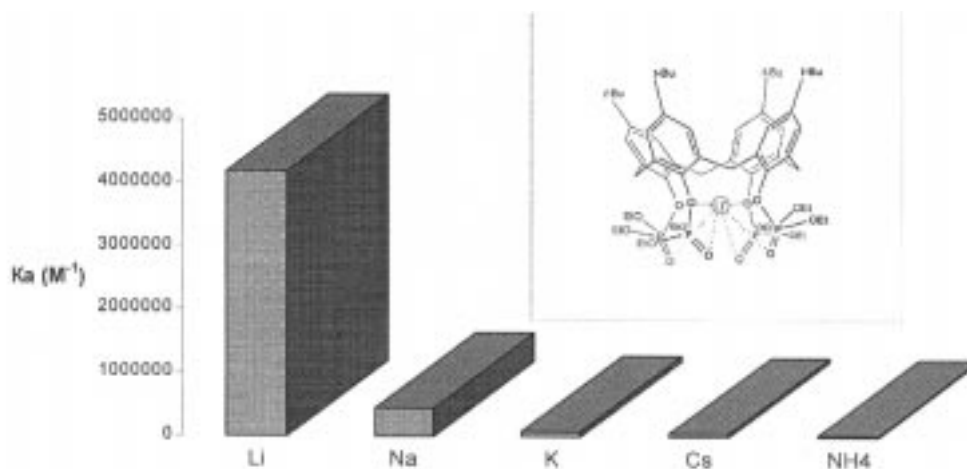


Рис. 2. Константи стійкості комплексів каліксарен-тетрафосфату з катіонами металів у  $CDCl_3$ .

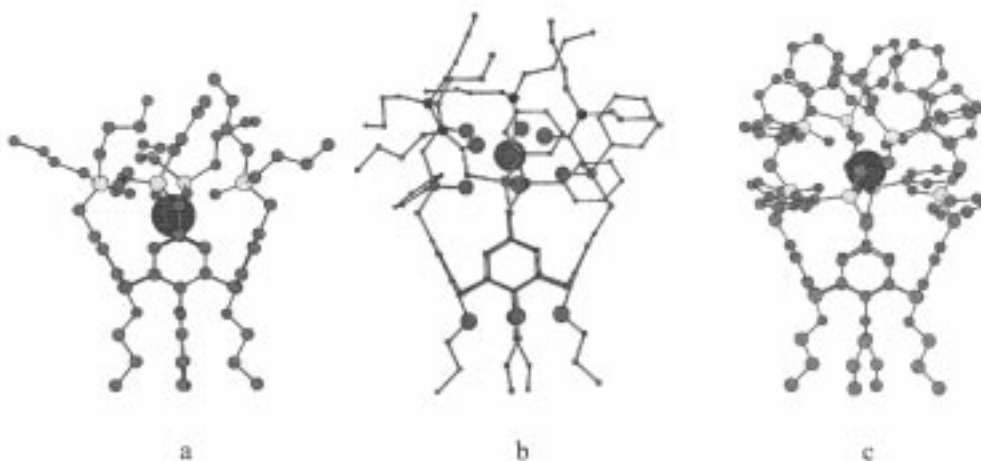


Рис. 3. Кооперативне зв'язування сферичного катіону кальцію каліксаренфосфіноксидом (а), каліксаренкарбамоїлфосфіноксидом (b), каліксарендифосфіндіоксидом (с) (MacroModel, Monte-Carlo).

фіноксид та триалкілфосфіноксид (рис. 4). Поряд з лантанідами каліксаренфосфіноксиди ефективно екстрагують актиніди (америчій, самарій, нептуній, плутоній, уран) [11, 12], платиніди [13, 14] та перехідні метали [15].

Більш ефективними, ніж каліксаренфосфіноксиди, є каліксарени, функціоналізовані бідентатними карбамоїлфосфіноксидними та дифосфіндіоксидними групами. При цьому каліксаренкарбамоїлфосфіноксиди селективно екстрагують америцій в присутності європію (рис. 5). Синтезовані каліксарени проходять випробування в якості комплексоутворювачів та екстрагентів токсичних ізотопів актинідів на радіохімічному заводі МАЯК (Росія), підприємствах ЕКОЦЕНТР та ТЕХНОЦЕНТР (Чорнобиль).

Перехідні метали, метали платинової групи, золото та срібло ефективно зв'язуються каліксаренами, функціоналізованими “м'якими” атомами сірки та азоту. Наприклад, завдяки утворенню хелатних комплексів каліксарентіоетери на два-три порядки перевищують монодентатні діалкілсульфіди в процесах екстракції паладію (рис. 6) [16, 17, 18].

З метою створення нанорозмірних гетерогенних каталізаторів супрамолекулярного типу моношари каліксаренів, функціоналізованих тількими угрупованнями на верхньому або нижньому вінці макроциклу, були нанесені на поверхню наночастинок золота розміром 4-6 нм [19].

Азотовмісні каліксарени є ефективними комплексоутворювачами платинідів. Наприклад, каліксарен, що містить на верхньому вінці макро-

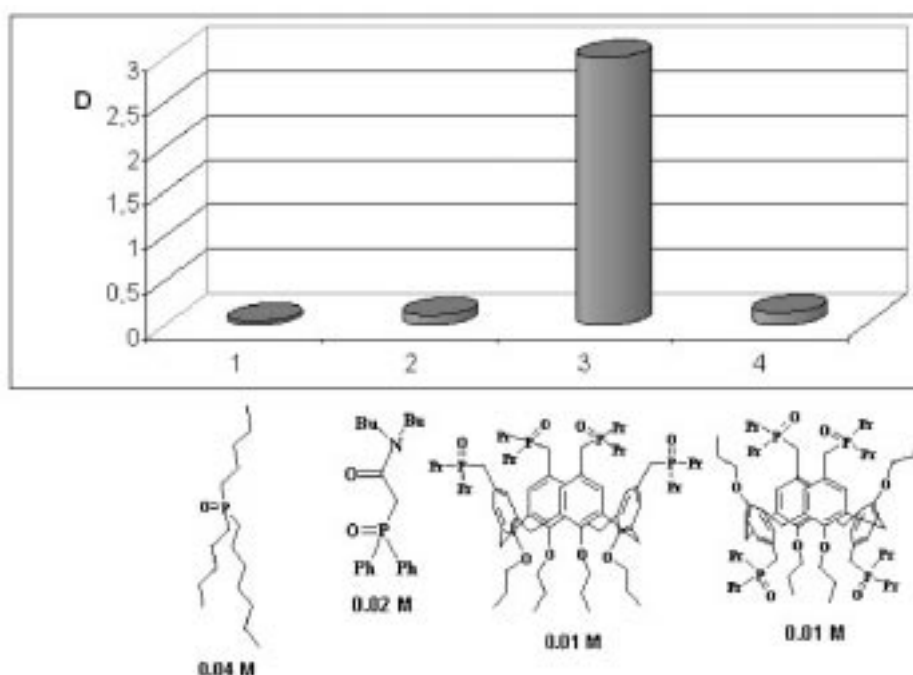


Рис. 4. Екстракція Eu із  $\text{HNO}_3$  (0,01 M) екстрагентами в розчині  $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ .

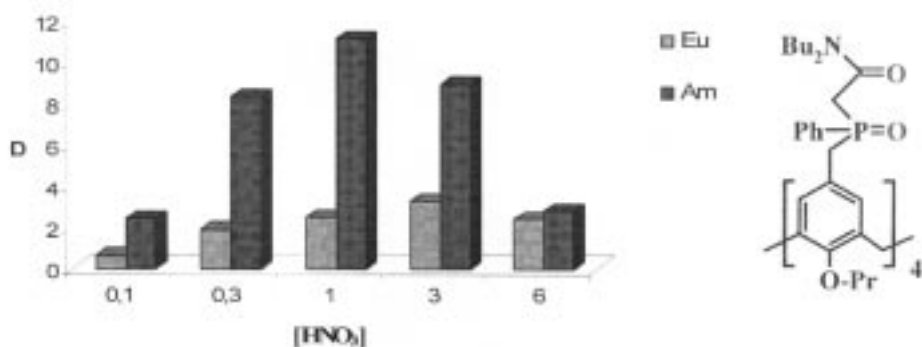


Рис. 5. Сепарація  $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  каліксаренкарбамоїлфосфіноксидом ( $D$  - коефіцієнт розподілу між  $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  та  $\text{HNO}_3$ ).

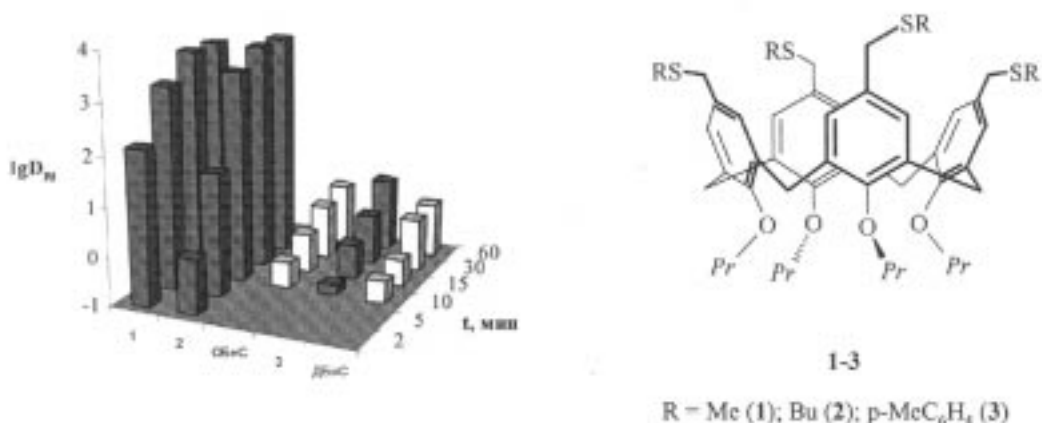


Рис. 6. Екстракція паладію калікс[4]арентіоетерами (1-3), октилбензилсульфідом (ОБНС) та дибензилсульфідом (ДБНС) з 1 М  $\text{HCl}$  в толуол.

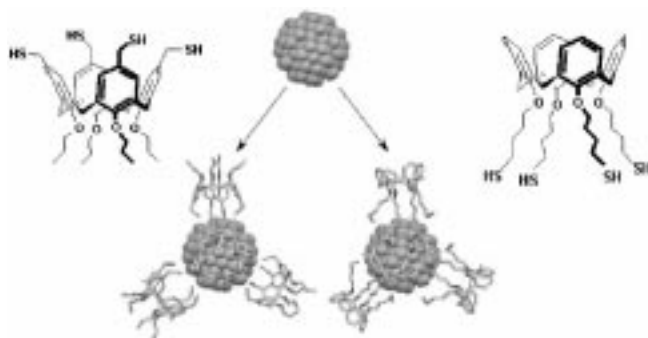


Рис. 7. Наночастинки золота вкриті моношарами каліксарентіолів.

циклу чотири тетразолні фрагменти, утворює з дихлоридом паладію комплекс капсулярного типу (рис. 8) [20]. У цьому комплексі два атоми паладію зв'язують дві молекули каліксарену через атоми азоту тетразолних фрагментів.

### Аніонні рецептори

Молекулярне розпізнавання аніонів є важливим напрямком в супрамолекулярній хімії та сенсорній технології, оскільки аніони відіграють

ключову роль в багатьох біохімічних процесах та у хімічній технології. З метою дизайну аніонних рецепторів були синтезовані каліксарени, функціоналізовані карбамідними фрагментами на нижньому вінці макроциклу, які селективно зв'язують галогенід-аніони за рахунок водневих зв'язків з кислими  $\text{NH}$  протонами (рис. 9) [21].

### Рецептори органічних молекул та біомолекул

На основі каліксаренів розроблені рецептори, що зв'язують різноманітні органічні молекули в кристалічному стані, розчинах та газовій фазі. На рис. 10а показано, як каліксарен, функціоналізований двома хіназоліновими угрупованнями, зв'язує молекулу метанолу [22]. Метильна група метанолу входить у молекулярну порожнину каліксарену і утримується в ній за рахунок  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$  взаємодій. Утворений супрамолекулярний комплекс стабілізується водневим зв'язком між гідроксильною групою метанолу та карбонільною групою хіназолінового фрагменту. На рис. 10б показана упаковка молекул комплексу в кристалі.

Тіакаліксарени, функціоналізовані по широкому вінцю макроциклу *трет*-бутильними групами або аніліновими фрагментами, зв'язують фулере-

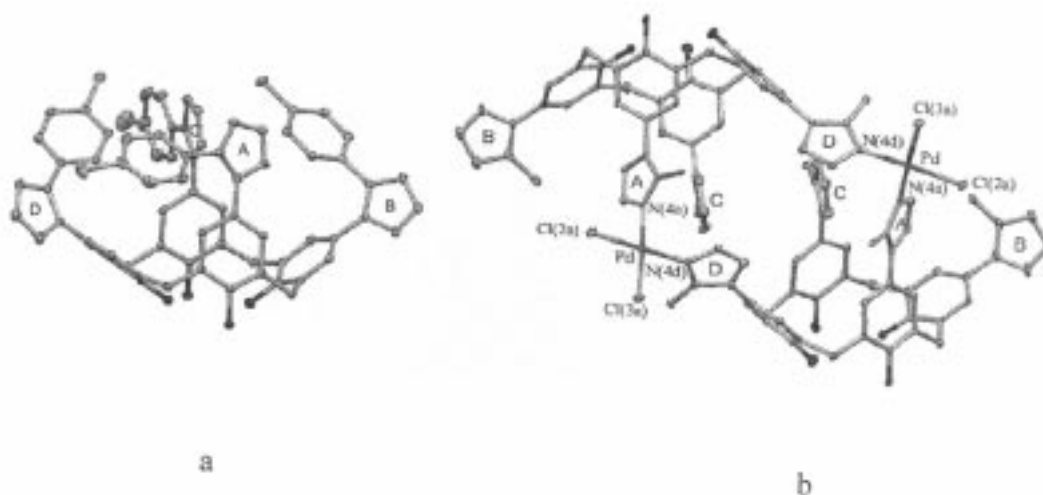
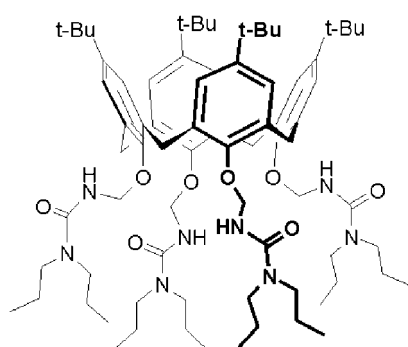


Рис. 8. Структура каліксарен-тетразолу (а) та його комплексу з PdCl<sub>2</sub> (b).



Аніон	Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Γ	Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	Me <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> )N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>
K <sub>a</sub> , M <sup>-1</sup>	23	220	230

Рис. 9. Константи стійкості комплексів каліксарентетракарбаміду з галогенід-аніонами в CDCl<sub>3</sub>.

ни. При цьому має місце дискримінація фулеренів C<sub>60</sub> та C<sub>70</sub> за їх розміром (рис. 11) [23].

Перспективними рецепторами нового покоління є молекулярні нанокapsули. Дві молекули тіакаліксарену, функціоналізованого карбамойл-фосфіноксидними групами, за рахунок циркуляційної системи міжмолекулярних водневих зв'язків NH...O=P утворюють димерну капсулу. Внутрішній об'єм такої капсули становить 370 Å<sup>3</sup>

(рис. 12). Цей об'єм може заповнюватись молекулами розчинника або комплементарними катіонами [24].

Актуальною темою є розробка специфічних рецепторів біомолекул, оскільки це відкриває перспективні шляхи створення хемосенсорів, біологічно активних сполук та діагностичних систем біомедицинного призначення. На основі фосфорильованих каліксаренів нами розроблені рецепто-

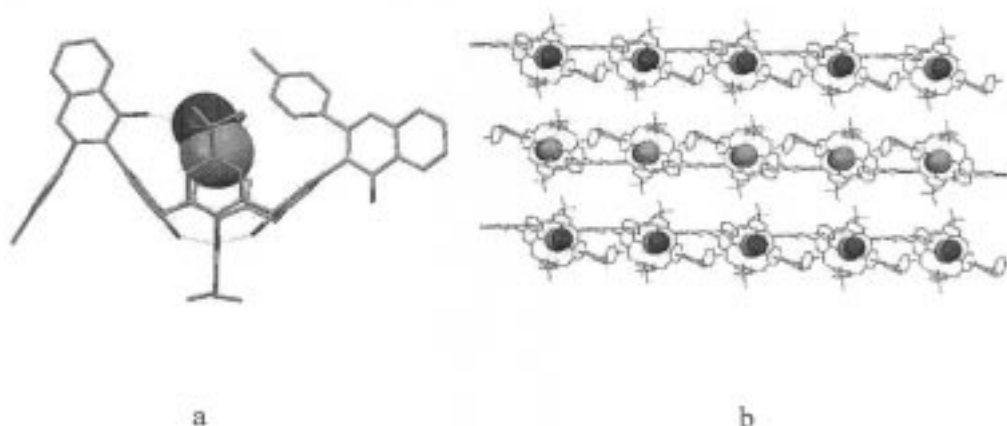


Рис. 10. Молекулярна (а) та кристалічна (b) структура комплексу каліксарен-біс-хіназолінону з метанолом.

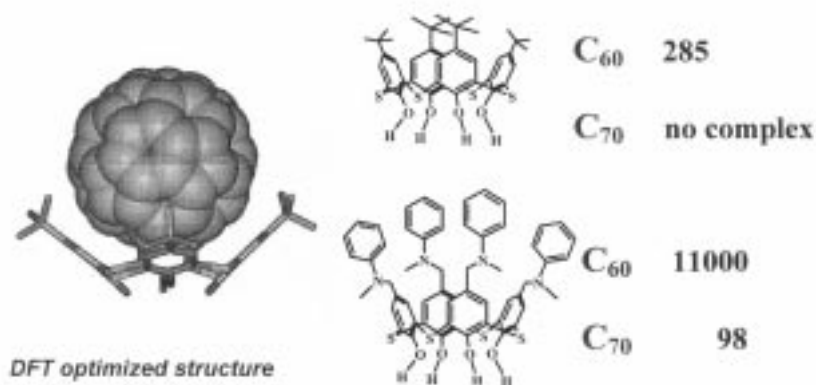


Рис. 11. Константи стійкості ( $M^{-1}$ ) комплексів каліксарен - фулерен у толуолі.

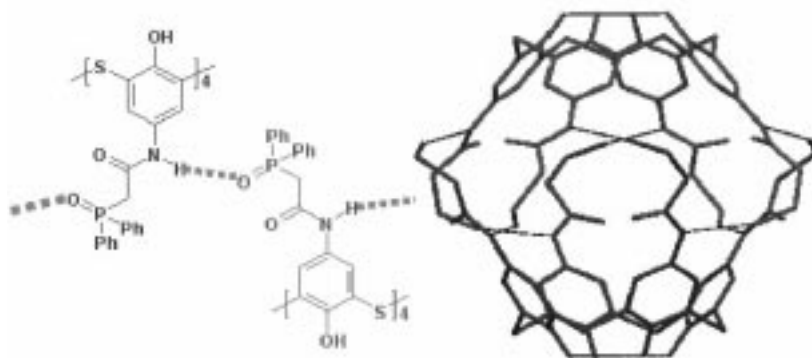


Рис. 12. Капсулярна структура тіакаліксаренкарбамоїлфосфіноксиду.

ри, здатні утворювати стійкі комплекси з гербіцидами [25], нуклеїновими основами [26], амінокислотами [27, 28], пептидами [29], АТФ [30].

Для визначення констант стійкості комплексів був розроблений хроматографічний метод (ВЕРХ), що ґрунтується на аналізі залежності часу утримання гербіциду в хроматографічній колонці від концентрації каліксарену в рухомій фазі [31, 32]. Константи стійкості комплексів залежать від конформації та стереохімічної мобільності каліксарену, кількості фосфорильних груп на його верхньо-

му вінці та кислотно-основних властивостей молекули гостя. У стабілізації комплексу беруть участь гідрофобні, електростатичні та  $\pi$ - $\pi$  взаємодії між молекулами господаря та гостя.

На основі каліксаренів були розроблені рецептори похідних урацилу та аденіну, що входять до складу нуклеотидів та ДНК і відіграють важливу роль у різноманітних біохімічних процесах. На рис. 13 наведені константи стійкості комплексів дифосфорил-каліксарену з серією урацилів, визначені методом ВЕРХ у водно-ацетонітрильних розчинах.

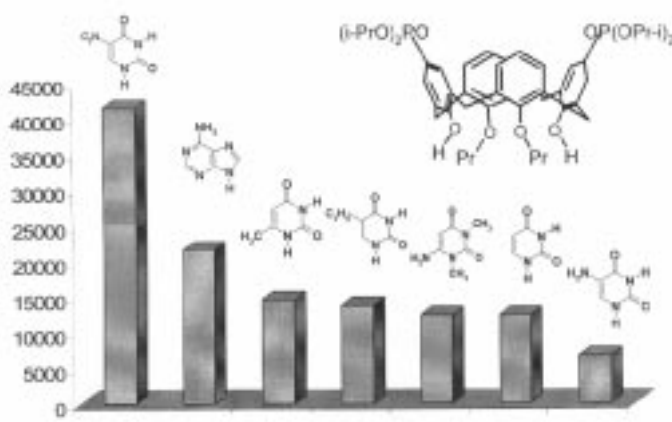


Рис. 13. Константи стійкості комплексів дифосфорилкаліксарену з похідними урацилу.

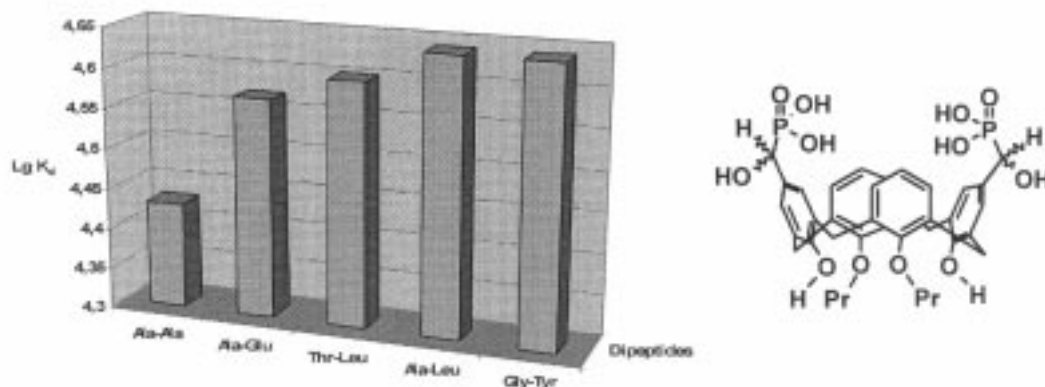


Рис. 14. Константи стійкості комплексів каліксарени-біс-гідроксифосфонової кислоти з дипептидами (мікрокалориметрія в метанолі).

Каліксарен-біс-гідроксиметилфосфонова кислота утворює стійкі комплекси з дипептидами, які входять до складу багатьох біологічно важливих сполук — гормонів, антибіотиків, токсинів, інгібіторів ферментів (рис. 14).

#### Хіральні рецептори для енантіодискримінування органічних молекул та біомолекул

Унікальна тривимірною будова та висока конформаційна стабільність калікс[4]арену відкриває широкі можливості для створення на його основі хіральних рецепторів, здатних з високою селективністю розпізнавати, зв'язувати та розділяти оптичні антиподи органічних молекул. Хіральні каліксарени відкривають широкі можливості для створення штучних ензимів, стереоселективних металокомплексних каталізаторів та органокаталізаторів, хіральних хроматографічних фаз, матеріалів для нелінійної оптики, біологічно активних сполук, хемосенсорів [33, 34].

Хіральні каліксарени можуть бути отримані шляхом введення оптично активних функціональних груп. Разом з тим, унікальна просторова будова калікс[4]арену дозволяє будувати так звані внутрішньохіральні сполуки, хіральність яких пов'язана з асиметричним розміщенням ахіральних замісників на каліксареновій платформі [35, 36, 37, 38, 39]. У результаті цього молекула втрачає всі елементи симетрії.

Хіральні каліксаренкарбаміди, що містять біля кінцевих атомів азоту фрагменти *l*-аланіну, енантіодискримінують аніонні форми *d,l*-амінокислот (рис. 15) *l*-Фенілаланін зв'язується каліксареном в чотири рази міцніше, ніж його оптичний *d*-антипод [40].

Рацемічна та мезоформа каліксарен-біс-гідроксифосфонової кислоти ефективно зв'язують аліфатичні амінокислоти. При цьому рацемічна форма утворює більш стійкі комплекси порівняно з мезоформою (рис. 16) [30].

#### Біологічно активні каліксарени

Показано, що синтезовані каліксарени, подібно до природних рецепторів, здатні розпізнавати та утворювати стійкі комплекси з біокатіонами, біоаніонами та такими важливими біомолекулами як амінокислоти, дипептиди, нуклеїнові основи, АТФ, які є структурними фрагментами протеїнів та ДНК. Такі властивості обумовлюють біологічну активність каліксаренів. У співпраці з профільними Інститутами НАНУ проведено дослідження біологічної активності синтезованих сполук.

В Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАНУ академіком НАНУ В.П.Кухарем та членом-кореспондентом НАНУ А.І.Вовком показано, що каліксарени, модифіковані по верхньому вінцю макроциклу фрагментами метиленбісфос-

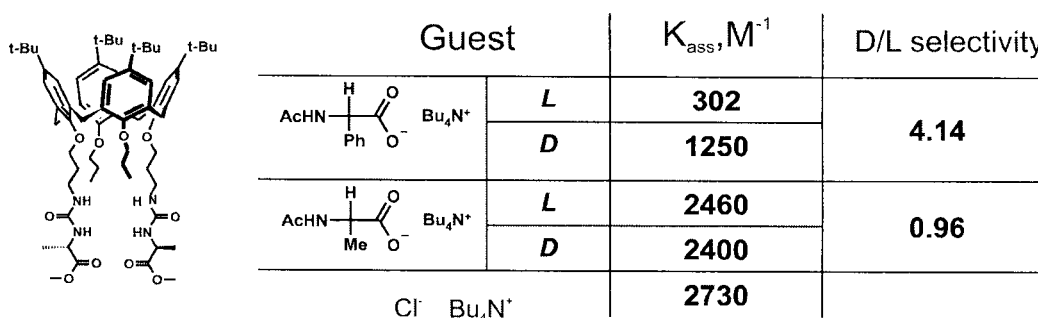


Рис. 15. *d,l*-Дискримінація аніонів амінокислот *l*-аланілкаліксаренсечовиною в  $\text{CDCl}_3$ .

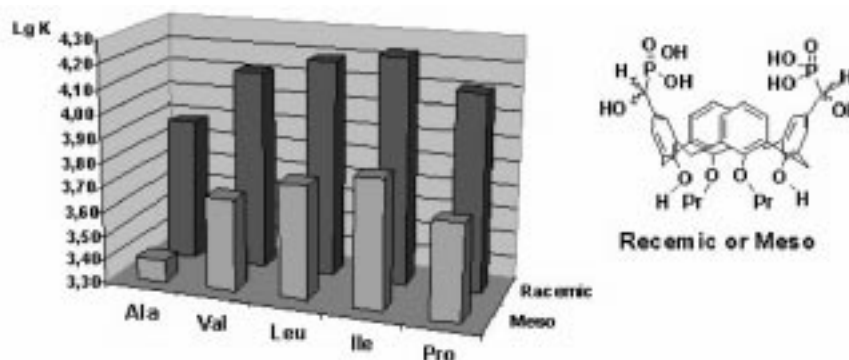


Рис. 16. Константи стійкості комплексів рацемічної форми та мезо форми каліксарен-біс-гідроксифосфонової кислоти з амінокислотами.

Інгібітор	Константи інгібування, $\mu\text{M}$	Селективність інгібування
	R	73
	S	32
	RR	1.7
	SS	86

Рис. 17. Стереоселективне інгібування лужної фосфатази з нирок свині каліксаренаміно-фосфоновими кислотами.

фосфонової, гідроксифосфонової та амінофосфонової кислоти, є інгібіторами лужних фосфатаз [41, 42] з константами інгібування 0.38 — 86  $\mu\text{M}$ . При цьому для хіральної каліксаренамінофосфонової кислот спостерігається стереоселективність інгібування. Показано, що RR стереоізомер каліксарен-біс-амінофосфонової кислоти в 50 раз більш ефективний, ніж його оптичний антипод SS (рис. 17) [43].

В Інституті біохімії НАНУ членом-кореспондентом НАНУ С.О.Костеріним та к.б.н. Т.О.Веклич показано, що каліксарени здатні селективно і зворотно інгібувати кальцієві насоси гладеньком'язових клітин [44, 45, 46, 47]. Каліксарен-амінофосфонової кислоти каталізують гідроліз АТФ і розглядаються як приклад штучних ензимів [31].

Таким чином, наведені дані свідчать, що розміщення фармакофорних груп на каліксареновій

платформі є плідним напрямком дизайну біологічно активних сполук [48].

#### Висновки

На основі каліксаренів, модифікованих по верхньому або нижньому вінцю макроциклу катіоноакцепторними, протіоакцепторними та протіонодонорними угрупованнями, розроблені макроциклічні рецептори, здатні до селективного утворення супрамолекулярних комплексів з різноманітними катіонами, аніонами, органічними молекулами та біомолекулами в кристалічному стані, розчинах, а також у газовій фазі [49, 50, 51]. На основі розроблених каліксаренових рецепторів в Інституті фізики напівпровідників НАН України створений прилад "Хемосенсор ГАЗ" для визначення токсичних речовин у навколишньому середовищі, контролю якості продуктів харчування, напоїв та парфумів.



## Література

1. Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*. — Weinheim: Wiley-VCH, 1995. — 271 p.
2. Gutsche C.D. *Calixarenes Revisited*. — Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998. — 233 p.
3. Sansone F., Segura M., Ungaro R. *Calixarenes in Bioorganic and Biomimetic Chemistry*. In: *Calixarenes 2001* / Eds. M.-Z.Asfari, V.Bohmer, J.Harrowfield, J.Vicens. — Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. — P. 496-512.
4. Diamond D., Nolan K. // *Analytical Chemistry*. — 2001. — Vol. 73. — P. 23-35.
5. *Calixarenes for Separations* / Eds. G.J.Lumetta, R.D.Rogers, A.S.Gopalan. — Washington: American Chemical Society, 2000. — 366 p.
6. Vicens J., Harrowfield J., Baklouti L. *Calixarenes in the Nanoworld*. — Dordrecht: Springer, 2007. — 395 p.
7. Lukin O.V., Vysotsky M.O., Kalchenko V.I. // *J. Phys. Org. Chem.* — 2001. — Vol. 14. — P. 468-473.
8. Atamas L., Klimchuk O., Rudzevich V. et al. // *Supramol. Chem.* — 2002. — Vol. 2. — P. 421-427.
9. Klimchuk O., Atamas L., Miroshnichenko V. et al. // *J. Inclusion Phenom.* — 2004. — Vol. 49. — P. 47-56.
10. Smirnov I., Karavan M., Babain V. et al. // *Radiochimica Acta*. — 2007. — Vol. 95. — P. 97-102.
11. Пат. 28405 (2007) Україна.
12. Пат. 2343164 (2007) Росія.
13. Torgov V.G., Us T.V., Korda T.M. et al. // *J. Inclusion Phenom.* — 2008. — Vol. 62. — P. 51-58.
14. Torgov V.G., Us T.V., Shul'man R.S. et al. // *Rus. J. of Inorganic Chemistry*. — 2008. — Vol. 53, №11. — P. 1816-1826.
15. Kostin G.A., Borodin A.O., Torgov V.G. et al. // *J. Inclusion Phenom.* — 2007. — Vol. 59. — P. 45-52.
16. Torgov V., Kostin G., Korda T. et al. // *Solv. Extr. Ion Exch.* — 2005. — Vol. 23, №6. — P. 781-801.
17. Костин Г.А., Машуков В.И., Корда Т.М. и др. // *ЖХХ*. — 2007. — Т. 52, №11. — С. 1806-1812.
18. Torgov V.G., Kostin G.A., Mashukov V.I. et al. // *Rus. J. of Inorganic Chemistry*. — 2008. — Vol. 53, №11. — P. 1809-1815.
19. Ha J.-M., Katz A., Drapailo A.B., Kalchenko V.I. // *J. Phys. Chem. C*. — 2009. — Vol. 113. — P. 1137-1142.
20. Boyko V., Rodik R., Danylyuk O. et al. // *Tetrahedron*. — 2005. — Vol. 61. — P. 12282-12287.
21. Boyko V.I., Yakovenko A.V., Tsybalyuk I.F., Kalchenko V.I. // *Mendeleev Commun.* — 2006. — P. 24-26.
22. Rodik R., Rozhenko A., Boyko V. et al. // *Tetrahedron*. — 2007. — Vol. 63. — P. 11451-11457.
23. Kasyan O., Mikhailenko O., Drapailo A. et al. *Ukrainian Symposium on Supramolecular Chemistry. Book of Abstracts*. — Chisinau: R. Moldova, 2005. — P. 17.
24. Kasyan O., Kalchenko V., Bolte V., Bohmer V. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 2006. — P. 1932-1934.
25. Kalchenko O.I., Solovyov A.V., Cherenok S.A. et al. // *J. Inclusion Phenom.* — 2003. — Vol. 46. — P. 19-25.
26. Kalchenko O., Marcinowicz A., Poznanski J. et al. // *J. Phys. Org. Chem.* — 2005. — Vol. 18. — P. 578-585.
27. Zielenkiewicz W., Marcinowicz A., Poznanski J. et al. // *J. Molecular Liquids*. — 2005. — Vol. 121. — P. 8-14.
28. Zielenkiewicz W., Marcinowicz A., Poznanski J. et al. // *J. Inclusion Phenom.* — 2006. — Vol. 55. — P. 11-19.
29. Zielenkiewicz W., Marcinowicz A., Cherenok S. et al. // *Supramol. Chem.* — 2006. — Vol. 18. — P. 167-176.
30. Шкрабак О.А., Кальченко О.І., Родік Р.В. та ін. // *Укр. біохім. журн.* — 2008. — Т. 80, №2. — С. 90-100.
31. Kalchenko O.I., Lipkowski J., Kalchenko V.I. et al. // *Chromatography Science*. — 1998. — Vol. 36. — P. 269-273.
32. Kalchenko O.I., Lipkowski J., Nowakowski R. et al. // *J. Inclusion Phenom.* — 1998. — Vol. 23. — P. 377.
33. Таїров М.А., Кальченко В.І. // *ЖОФХ*. — 2004. — Т. 2, №2. — С. 3-19.
34. Cherenok S., Dutasta J.-P., Kalchenko V. // *Current Org. Chem.* — 2006. — Vol. 10. — P. 2307-2331.
35. Markovsky L.N., Vysotsky M.A., Pirozhenko V.V. et al. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1996. — P. 69-71.
36. Kalchenko O.I., Tairov M.O., Vysotsky M.O. et al. // *Enantiomer*. — 2000. — Vol. 5. — P. 385-388.
37. Tairov M.A., Vysotsky M.O., Kalchenko O.I. et al. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*. — 2002. — P. 1405-1411.
38. Yakovenko A.V., Boyko V.I., Kushnir O.V. et al. // *Org. Lett.* — 2004. — Vol. 6. — P. 2769-2772.
39. Yakovenko A.V., Boyko V.I., Danylyuk O. et al. // *Org. Lett.* — 2007. — Vol. 9. — P. 1183-1185.
40. Yakovenko A.V., Boyko V.I., Kalchenko V.I. et al. // *J. Org. Chem.* — 2007. — Vol. 72. — P. 3223-3231.
41. Vovk A.I., Kalchenko V.I., Cherenok S.O. et al. // *Org. Biomol. Chem.* — 2004. — Vol. 2. — P. 3162-3166.
42. Міщенко І.М., Черенок С.О., Музичка О.В. та ін. // *ЖОФХ*. — 2006. — Т. 4. — С. 31-34.
43. Cherenok S., Vovk A., Muravyova I. et al. // *Org. Lett.* — 2006. — Vol. 8. — P. 549-552.
44. Rodik R., Boiko V., Danylyuk O. et al. // *Tetrahedron Lett.* — 2005. — Vol. 46. — P. 7459-7462.
45. Веклич Т.О., Шкрабак О.А., Костерін С.О. та ін. // *Укр. біохім. журн.* — 2006. — Т. 78. — С. 53-63.
46. Веклич Т.О., Костерін С.О., Родік Р.В. та ін. // *Укр. біохім. журн.* — 2006. — Т. 78. — С. 70-86.
47. Klyachina M.A., Boyko V.I., Yakovenko A.V. et al. // *J. Inclusion Phenom.* — 2008. — Vol. 60. — P. 131-137.
48. Кальченко В.І., Родік Р.В., Бойко В.І. // *ЖОФХ*. — 2005. — Т. 3. — С. 13-29.
49. Shirshov Y., Snopok B., Rengevich O. et al. In: *Frontiers of Multifunctional Nanosystems* / Eds.: E.Buzaneva, P.Scarf. — Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. — P. 347-368.
50. Kalchenko V.I., Koshets I.A., Matsas E.P. et al. // *Materials Sci.* — 2002. — Vol. 20. — P. 73-88.
51. Filenko D., Gotszalk T., Kazantseva Z. et al. // *Sensors and Actuators B*. — 2005. — Vol. 111-113. — P. 264-270.