

УДК 541.141:547.816

КРАУНСОДЕРЖАЩИЕ СТИРИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТОПИРАНОВ: КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ФОТОХИМИЯ

© 2012 г. А. Б. Смоленцев^{1,*}, В. В. Королев^{1,2}, Е. М. Глебов^{1,2}, В. П. Гривин^{1,2},
В. Ф. Плюснин^{1,2}, А. И. Круппа^{1,2}, А. В. Чебунькова³, С. В. Парамонов³,
О. А. Федорова³, В. Локшин⁴, А. Сама⁴

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

³Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

⁴Марсельский междисциплинарный центр нанотехнологий (CINaM, CNRS), Франция

*E-mail: s_art@ngs.ru

Поступила в редакцию 25.01.2011 г.

Для двух краунированных нафтопиранов и их аналогов, не содержащих краун-эфирных фрагментов, исследовано комплексообразование с катионами щелочноземельных металлов и фотохимия. Обнаружены два типа фотохимических реакций: обратимое образование открытой формы, определяющее фотохромизм соединений, и геометрическая изомеризация закрытой формы. Фотохромные свойства исследованных нафтопиранов (спектр поглощения и время жизни открытой формы) не меняются при образовании комплексов с катионами металлов, что объясняется особенностями строения открытой формы и кинетическими характеристиками процессов.

Фотохромизм определяется как обратимый фотоиндуцированный процесс, в ходе которого фоточувствительное соединение переходит в изомер со спектром поглощения, отличным от спектра исходного изомера. Фотохромные соединения перспективны для создания фоточувствительных систем: оптических материалов с изменяемой пропускной способностью, систем оптической записи информации, оптических переключателей [1–4].

Нафтопираны (хромены) являются одним из наиболее интересных классов органических фотохромов, поскольку многие из них обладают достаточно большой устойчивостью к фотодеградационным процессам [3]. Фотохромизм хроменов определяется превращением бесцветной закрытой (S) формы в окрашенную открытую мероцианиновую (M) форму (схема 1). Смена окраски обусловлена изменением геометрии молекулы с пространственной на плоскую [1–6].

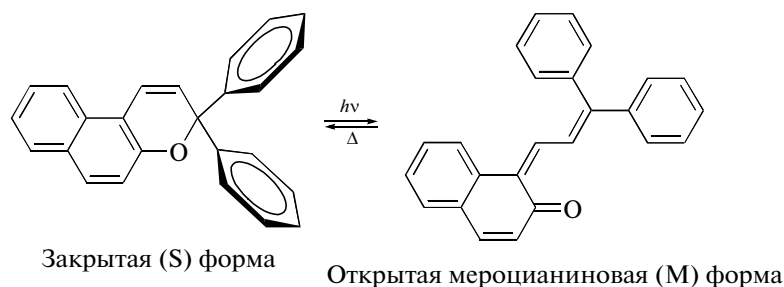


Схема 1.

Введение краун-эфирных фрагментов в состав фотохромных молекул открывает возможности для изменения их свойств за счет комплексообразования с катионами металлов. Свойства краун-содержащих органических фотохромных соединений активно исследуются в последние два десятилетия.

Связывание катионов металлов краун-эфирным фрагментом приводит к изменению фотохромных свойств азобензолов [7, 8], диарилэтиленов [9], стирилбензотиазолов [10–12], спиропиранов [13–15], спирооксазинов [16–22] и хроменов [23–25]. Это открывает возможности для

создания фотоуправляемых рецепторов. Комплексообразование с катионами металлов может влиять на параметры реакции $S \leftrightarrow M$ [5, 21]. К примеру, комплексообразование краунсодержащего спироафтооксазина с катионами Li^+ увеличивает время жизни открытой формы на два порядка [16].

В данной работе процесс комплексообразования с катионами щелочноземельных металлов и

его влияние на свойства открытых форм изучен на примере двух типов краунсодержащих нафтопиранов (соединения **16** и **26** на схеме 2). Для сравнения аналогичные эксперименты были проведены с хроменами, не содержащими макроциклического фрагмента (модельные соединения **1a** и **2a** на схеме 2). Работа является продолжением исследований, начатых в [26].

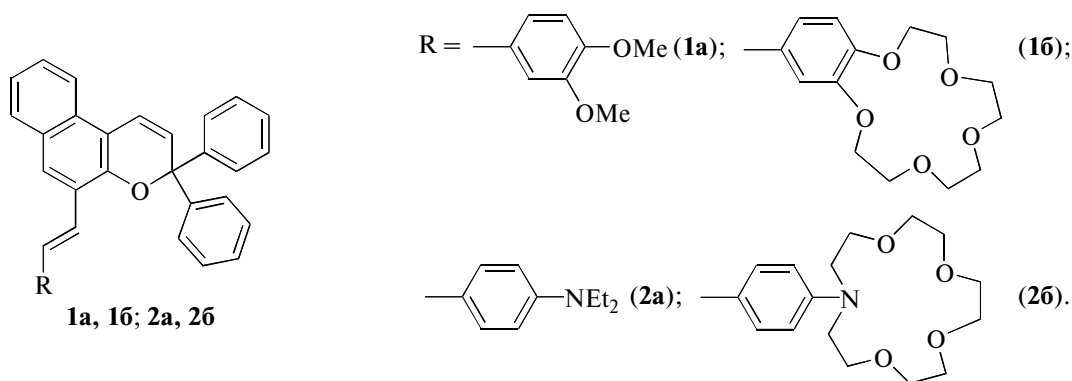


Схема 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, физические свойства и ЯМР-спектроскопия соединений **1a** (5-[2-(3,4-диметоксифенил)этинил]-3,3-дифенил-3Н-бензо[f]хромен), **16** (5-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензорентаоксациклопентадекан-15-ил)этинил]-3,3-дифенил-3Н-бензо[f]хромен), **2a** (4-[2-(3,3-дифенил-3Н-бензо[f]хромен-5-ил)этинил]-N,N-диэтиланилин) и **26** (5-[2-[4-(1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)фенил]этинил]-3,3-дифенил-3Н-бензо[f]хромен) описаны в [26]. Согласно данным ЯМР [26], все синтезированные соединения представляли собой смесь *транс*- и *цис*-изомеров (схема 3). *Цис*-изомеры модельных нафтопиранов **1a** и **2a** стабильны. Это позволило хроматографически выделить чистые *транс*- и *цис*-изомеры. В случае краунсодержащих соединений **16** и **26** выделить индивидуальные изомеры не удалось. Использованные в работе нафтопираны **16** и **26**, согласно данным ЯМР-спектроскопии, представляли собой смесь *транс*- и *цис*-изомеров с соотношением 5 : 2 и 5 : 1 соответственно.

В качестве источников катионов Mg^{2+} и Ba^{2+} использовали соли $Mg(ClO_4)_2$ и $Ba(ClO_4)_2$ (“Aldrich”). Растворитель ацетонитрил марки “ос.ч.” (“Криохром”) использовали без дополнительной очистки.

Изомеры закрытой формы соединения 16

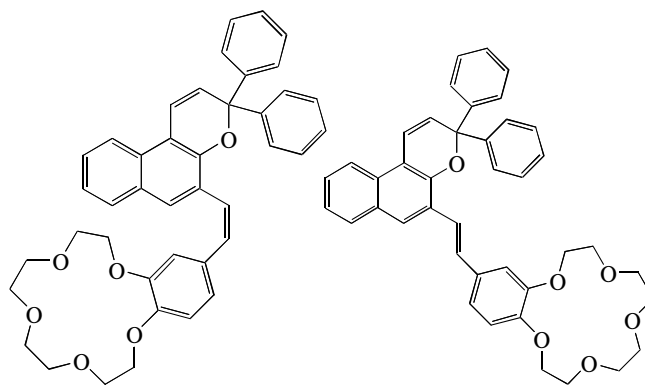


Схема 3.

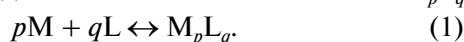
Для записи УФ-спектров поглощения и регистрации кинетических кривых в секундном и минутном временных диапазонах использовали спектрофотометр Agilent 8453 (“Agilent Technologies”) с характерным временем записи спектра около 2 с. В качестве источника света для стационарного фотолиза использовали ртутную лампу высокого давления со стеклянными фильтрами для выделения излучения нужной длины волны. При измерении констант скорости термической ($M \rightarrow S$) реакции нафтопиранов образцы облучали в кварцевой кювете спектрофотометра (длина оптического пути 1 см). Облучение проводили до момента установления равновесия между открытой и

закрытой формами хроменов (контроль осуществляли по поглощению открытой формы в синей области спектра). После установления равновесия облучение прерывали и регистрировали кинетические кривые обратной термической реакции.

Для измерения квантового выхода реакции геометрической изомеризации нафтопирана **1a** использовали чистый *cis*-изомер. Измерения проводили на начальных участках кинетических кривых фотолиза, когда поглощение *транс*-изомера является пренебрежимо малым. Для измерения интенсивности света лампы использовали модифицированный ферриоксалатный актинометр [27].

Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу проводили на установке с возбуждением YAG-лазером (355 нм, длительность импульса 5 нс, средняя энергия в импульсе 0.5–2 мДж), аналогичной описанной ранее [28]. Все эксперименты проводили в стандартных кварцевых кюветках (длина оптического пути 1 см) при температуре 298 К. При необходимости кислород из образцов удаляли продувкой аргоном в течение 15 мин.

Состав комплексов краунсодержащих нафтопиранов с катионами металлов определяли по методу Джоба [29], в котором измерения проводятся на серии растворов, в которых сумма концентраций катионов металла и лиганда постоянна ($C_L + C_M = C_0$), а их отношение x , равное $C_M : C_0$, меняется. Предположим, что ион металла M образует с лигандом L единственный комплекс состава M_pL_q



Комплекс M_pL_q образуется в максимальном количестве при смешении компонентов в пропорции, равной отношению стехиометрических коэффициентов p и q , т.е. при $C_M : C_L = p : q$,

$$C_L : C_M = (1 - x_{\max})/x_{\max} = q : p \quad (2)$$

При $x = x_{\max}$ кривая Джоба имеет экстремум. В нашем случае экспериментальным параметром, линейным по концентрации комплекса, является оптическое поглощение комплекса на определенной длине волны $A(\lambda)$, равное разнице поглощения раствора при данных концентрациях хромена C_L и металла C_M (A_{exp}) и максимально возможного поглощения хромена при этой концентрации. Длину волны измерения выбирали так, чтобы изменение поглощения за счет комплексообразования (т.е. значение параметра $A(\lambda)$) было максимальным. Строили зависимость $A(\lambda)$ от $C_M/(C_L + C_M)$. Положение экстремума на этой зависимости определяется составом комплекса: если экстремум наблюдается при $C_M/(C_L + C_M) = 0.5, 0.33$ или 0.67 , то это означает, что образуется комплекс состава $1 : 1, 1 : 2$ или $2 : 1$ соответственно.

Для определения констант устойчивости комплексов состава $1 : 1$ снимали зависимость изменения оптического поглощения на выбранной ха-

рактеристической длине волны $\Delta A = A(z) - A_0$ (где A_0 – поглощение в отсутствие катионов металла) от соотношения концентраций реагентов $z = C_M/C_L$. При увеличении концентрации металла значение величины ΔA стремится к предельному значению ΔA_{\max} , соответствующему случаю, когда весь лиганд находится в комплексе с катионами металлов. Для каждой концентрации металла при фиксированной концентрации хромена определяли значение величины $y(\%) = \Delta A/\Delta A_{\max} \times 100\%$. Если металл образует с хроменом единственный комплекс состава $1 : 1$, то:

$$y(z) = 50 \left[(1 + z + 1/K_1C_L) - \sqrt{(1 + z + 1/K_1C_L)^2 - 4z} \right], \quad (3)$$

где $K_1 = [ML]/[M][L]$. Аппроксимируя экспериментальную зависимость $y(z)$ уравнением (3), определяли оптимальное значение константы равновесия K_1 .

В случае ступенчатого комплексообразования для определения констант устойчивости комплексов нафтопиранов с катионами металла (Ba^{2+}) анализировали зависимости оптического поглощения на разных длинах волн $A(\lambda)$ от полного содержания катионов металла (C_{Ba}) в растворе при постоянном полном содержании нафтопирана (C_L). Процедура определения констант устойчивости итерационным методом подробно описана в [30]. Экспериментальные зависимости $A(\lambda)$ аппроксимировали уравнениями (4) и (5).

$$A(\lambda) = \frac{C_L(\varepsilon_L + \varepsilon_1K_1[Ba^{2+}] + \varepsilon_2K_1K_2[Ba^{2+}]^2)}{1 + K_1[Ba^{2+}] + 2K_1K_2[Ba^{2+}]^2} I, \quad (4)$$

$$K_1K_2[Ba^{2+}]^3 + (K_1 + 2C_LK_1K_2 - K_1K_2C_{Ba})[Ba^{2+}]^2 + (1 + K_1C_L - K_1C_{Ba})[Ba^{2+}] - C_{Ba} = 0, \quad (5)$$

где $K_2 = [ML_2]/[ML][L]$, $\varepsilon_L, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ – коэффициенты экстинкции исходного нафтопирана и комплексов $1 : 1$ и $2 : 1$ соответственно, I – длина оптического пути.

Искомые параметры ($K_1, K_2, \varepsilon_1(\lambda), \varepsilon_2(\lambda)$) определяли из аппроксимации экспериментальных зависимостей. Процедуры проводили на нескольких длинах волн. Совпадение в пределах погрешности значений констант устойчивости, полученных на разных длинах волн, свидетельствовало об адекватности алгоритма.

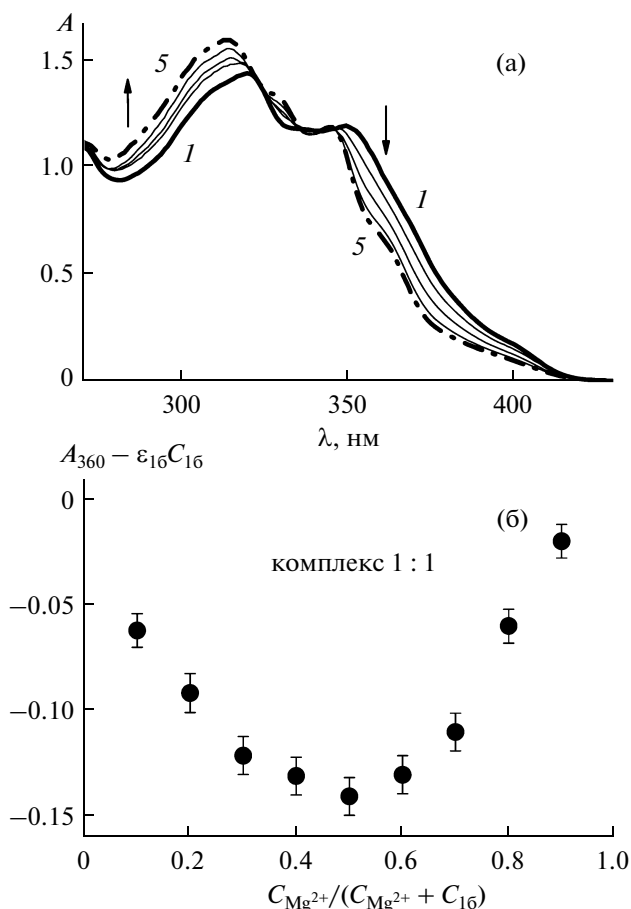


Рис. 1. (а) – Спектральные изменения при комплексообразовании соединения **16** с катионами Mg^{2+} ; концентрация нафтопирана в ацетонитриле 4.55×10^{-5} моль/л, концентрация $Mg(ClO_4)_2$, моль/л: 1 – 0, 2 – 3.0×10^{-5} , 3 – 6.0×10^{-5} , 4 – 1.2×10^{-4} , 5 – 6.0×10^{-4} . (б) – Кривая Джоба, сумма концентраций хромена и катионов Ba^{2+} 9.0×10^{-5} моль/л, длина волны – 360 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексообразование закрытой формы нафтопиранов с катионами металлов

Добавление катионов щелочноземельных металлов в растворы нафтопиранов, не содержащих краун-эфирного фрагмента, не оказывает влияния на УФ-спектры поглощения. Для краунированных соединений было обнаружено, что УФ-спектры меняются при добавлении в раствор катионов. На рис. 1а представлены спектральные изменения в ходе образования комплекса хромена **16** с катионами Mg^{2+} . Наличие изобестических точек в УФ-спектрах (325, 336 и 347 нм) свидетельствует о том, что в рассматриваемом диапазоне концентраций хромена в растворе сосуществуют только в двух формах. Это позволило определить состав комплексов по методу Джоба [29].

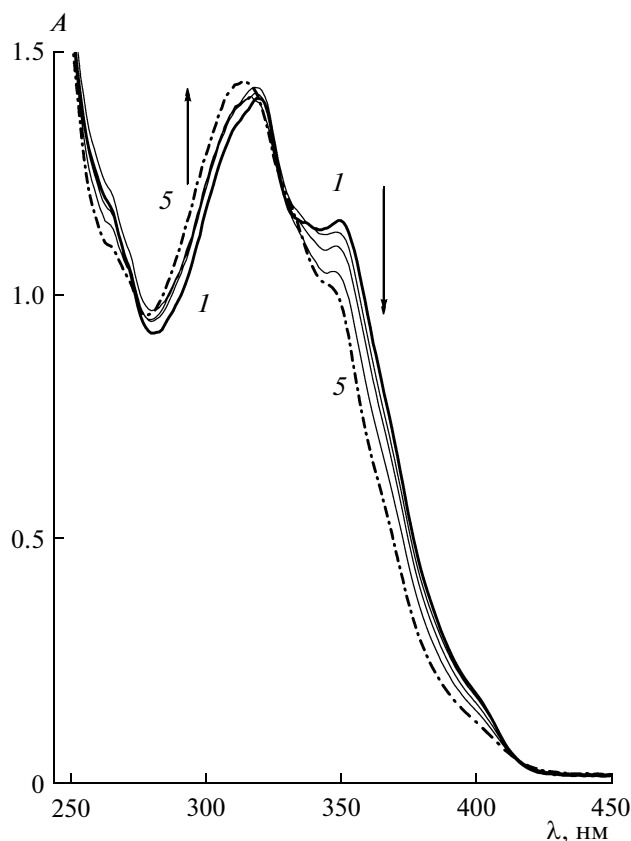


Рис. 2. Спектральные изменения при комплексообразовании соединения **16** с катионами Ba^{2+} , концентрация нафтопирана в ацетонитриле 4.36×10^{-5} моль/л, концентрация $Ba(ClO_4)_2$, моль/л: 1 – 0, 2 – 5.4×10^{-6} , 3 – 7.3×10^{-6} , 4 – 1.1×10^{-5} , 5 – 4.4×10^{-5} .

В случае катионов Mg^{2+} для соединений **16** и **26** минимум кривой Джоба наблюдается при $x = C_M/C_0 = 0.5$ (рис. 1б), что свидетельствует об образовании комплексов состава 1 : 1 (комплекс А на схеме 4). Такой состав комплекса соответствует расположению катиона металла внутри полости краун-эфира. Ионный радиус катиона Mg^{2+} составляет 0.72 \AA [31], радиус полости кольца 15-краун-5-эфира равен 0.85 \AA [32], радиус полости кольца аза-15-краун-5-эфира лежит в пределах $0.85\text{--}1.1 \text{ \AA}$ [33].

Для системы **16**– Ba^{2+} при добавлении катионов металла в раствор хромена в спектрах поглощения не наблюдали выраженных изобестических точек (рис. 2), что свидетельствует об образовании комплексов разного состава. Катион Ba^{2+} , имеющий ионный радиус 1.36 \AA [31], образует с хроменом **16** комплексы с соотношением $[Ba^{2+}] : [16] = 1 : 1$ и $1 : 2$. Последний случай соответствует сэндвичевой структуре комплекса (схема 4). Геометрически конфигурация сэндвичевого комплекса может иметь как *син-*, так и *анти*-структуру (комплексы **Б** и **В** на схеме 4).

Комплексообразование закрытой формы
краунсодержащих хроменов с катионами металлов

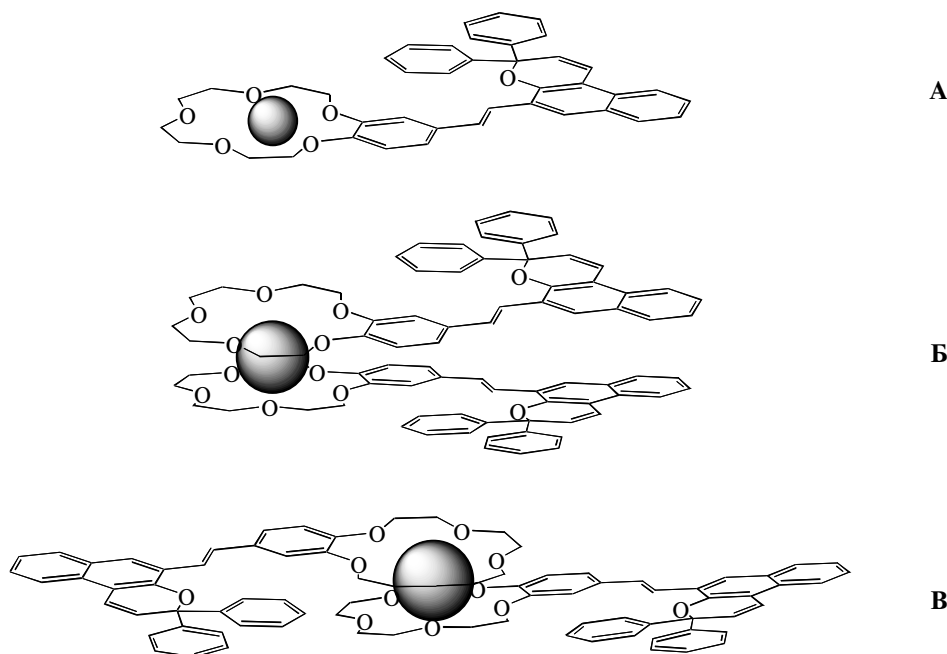


Схема 4.

В отличие от соединения **16** нафтопиран **26**, содержащий азакраун-эфирный фрагмент, образует с катионом Ba^{2+} только комплекс состава 1 : 1. Образование сэндвичевых комплексов вообще нехарактерно для азакраунсодержащих соединений [23]. Вероятной причиной этого являются пространственные затруднения, обусловленные неплоской структурой молекул. В частности, не может реализоваться *син*-структура, которая представляется энергетически более выгодной из-за наличия стэкинг-взаимодействия между хромофорами [5].

Экспериментальная кривая зависимости $\Delta A/\Delta A_{\text{max}} \times 100\%$ от C_{Ba}/C_{26} для комплекса **26**– Ba^{2+} (1 : 1) удовлетворительно аппроксимируется уравнением (3) с константой равновесия $K_1 = 4 \times 10^3$ л/моль (кривая 1 на рис. 3). Кривые 2 и 3 на рис. 2 соответствуют константам равновесия 3×10^3 и 5×10^3 л/моль соответственно. При определении ступенчатых констант устойчивости для системы **16**– Ba^{2+} оказалось, что экспериментальные кривые на разных длинах волн удовлетворительно аппроксимируются уравнениями (4) и (5)

с близкими значениями констант устойчивости (см. таблицу).

Результаты определения состава комплексов и констант равновесия представлены в таблице. Величины констант устойчивости для комплексов нафтопиранов с катионом Mg^{2+} совпадают со значениями, полученными в [26] с использованием несколько другой расчетной процедуры. Отметим, что константа устойчивости комплекса **26**– Mg^{2+} , в котором катион расположен в полости краун-эфира, на 2 порядка больше константы устойчивости комплекса **26**– Ba^{2+} , в котором катион расположен вне полости.

Фотохромизм нафтопиранов

При облучении растворов всех хроменов в области длинноволновой полосы поглощения (355 нм) возникает характерное поглощение в области 450 нм (рис. 4а), обуславливающее изменение окраски раствора с бесцветной на желтую. Полоса поглощения в области 450 нм, согласно литературным данным, принадлежит открытой форме хромена [3]. После прекращения облуче-

ния открытая форма термически переходит в закрытую. При этом спектр исходного соединения восстанавливается.

Пример кинетической кривой фотохимического образования открытой формы нафтопирана и ее термического превращения в закрытую (для соединения **16** при комнатной температуре) приведен на рис. 4б (начало спада на кривой соответствует моменту перекрытия возбуждающего излучения). Кинетические кривые термической реакции $M \rightarrow S$ являются экспоненциальными. Время жизни открытых форм всех исследованных хроменов при комнатной температуре составляет несколько десятков секунд. Константы скорости термической реакции $M \rightarrow S$ были определены для различных температур в диапазоне 270–300 К, что позволило рассчитать энергии активации обратной реакции нафтопиранов. Аррениусовские параметры данного процесса приведены в [26]. Значения энергий активации для исследованных хроменов составили ~15 ккал/моль, что является типичным значением для спиросоединений [34].

Степень деградации за один цикл “возбуждение–термическая реакция” мала. После десяти таких циклов оптическая плотность исходного состояния на длине волны 450 нм увеличилась на 0.05 (рис. 5). При этом значение оптического поглощения открытой формы, наблюдаемое в фотостационарном состоянии, существенно не изменилось.

Фотоиндуцированная геометрическая изомеризация закрытой формы нафтопиранов

Как отмечалось в экспериментальной части, краунсодержащие нафтопираны в закрытой форме присутствуют в растворе в виде смеси *транс*- и *цис*-изомеров. Длительное облучение растворов в области длинноволновой полосы поглощения (313 нм) приводит к изменению спектров ЯМР 1H . Анализ спектров начального и конечного состояний соединения **16** показывает, что в результате фотолиза полностью исчезают сигналы протонов *цис*-изомера закрытой формы. В то же время наблюдается небольшой рост интенсивности сигналов протонов *транс*-изомера, т.е. наблюдаемая реакция представляет собой *цис*–*транс*-изомеризацию закрытой формы. Как было показано в [26], для нафтопирана **16** в результате *цис*–*транс*-изомеризации закрытой формы наблюдается увеличение поглощения в области 300–400 нм.

Для нафтопирана **26**, наоборот, поглощение в области 300–400 нм существенно уменьшается при облучении (рис. 6). В спектре ЯМР при этом возрастает интенсивность сигналов протонов *цис*-изомеров и уменьшается интенсивность сигналов *транс*-изомеров. Однако полного исчезновения сигналов *транс*-формы не происходит. Таким образом, в результате фотолиза нафтопирана **26** све-

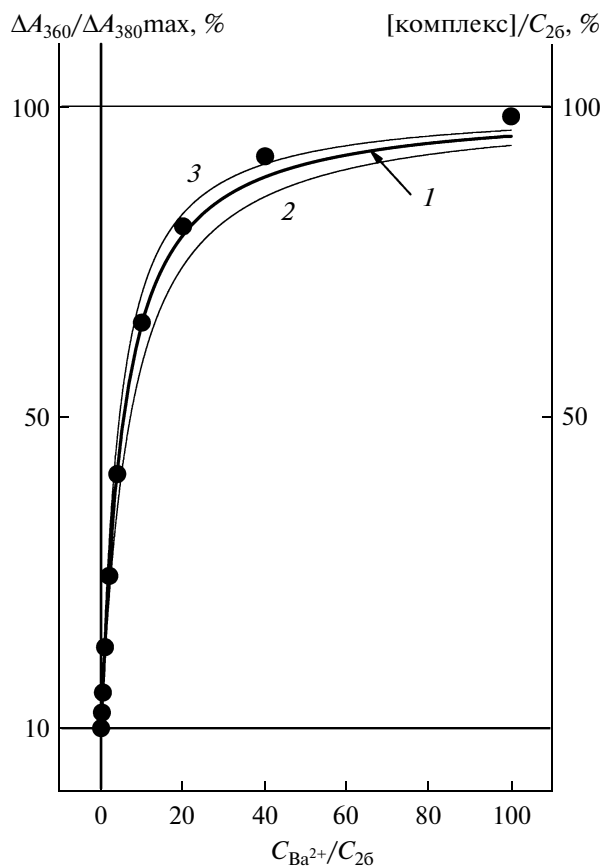


Рис. 3. Зависимость относительного изменения поглощения на длине волны 380 нм (точки, левая шкала) и расчетного процентного содержания комплекса (линии, правая шкала) от отношения $[Ba^{2+}] : [26]$. Концентрация хромена 5×10^{-5} моль/л: 1 – результат аппроксимации экспериментальных данных уравнением (3) с константой равновесия $K_1 = 4000$ л/моль, 2 и 3 соответствуют значениям K_1 , равным 3×10^3 и 5×10^3 л/моль.

том 313 нм происходит *транс*–*цис*-изомеризация, приводящая к новому равновесному составу изомеров закрытой формы. Состав равновесной смеси определяется квантовыми выходами фотолиза и

Состав и константы устойчивости комплексов катионов щелочноземельных металлов с краунсодержащими хроменами (закрытая форма)

Комплекс	Состав	lgK ₁	lgK ₂	lgK = lgK ₁ + lgK ₂
		[л/моль]		
16 –Mg ²⁺	1 : 1	4.7 ± 0.2*	–	–
26 –Mg ²⁺	1 : 1	5.7 ± 0.2*	–	–
16 –Ba ²⁺	1 : 1 и 2 : 1	4.7 ± 0.4	5.6 ± 0.4	10.3 ± 0.8
26 –Ba ²⁺	1 : 1	3.6 ± 0.2	–	–

* Получено в [26].

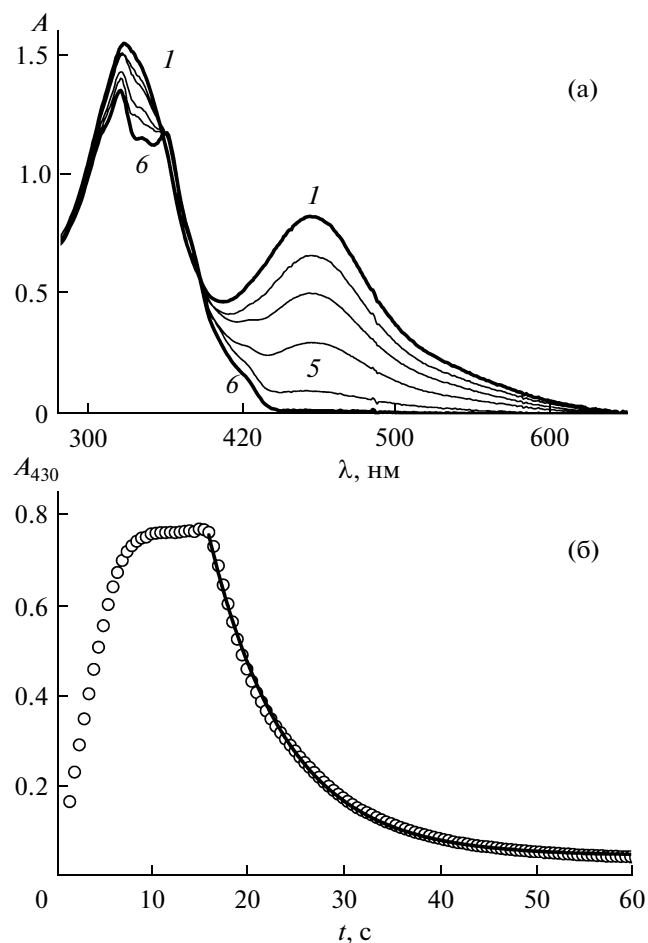


Рис. 4. (а) – Спектральные изменения при термической реакции $M \rightarrow S$ для нафтопирана **1б** в ацетонитриле в присутствии катионов Ba^{2+} ; $C_{1b} = 6 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{Ba(ClO_4)_2} = 0.01$ моль/л, время после прекращения облучения, с: 1 – 0 (УФ-спектр поглощения после 10 с облучения в области 365 нм), 2 – 2, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 20, 6 – спектр нафтопирана **1б** до облучения. (б) – Кинетическая кривая реакции $S \leftrightarrow M$ (430 нм, 298 К).

коэффициентами поглощения *транс*- и *цис*-форм нафтопиранов на длине волны облучения.

Для соединения **1а** были выделены чистые *транс*- и *цис*-изомеры закрытой формы, что позволило определить квантовый выход геометрической изомеризации. Спектральные изменения, происходящие при фотолизе *цис*-изомера закрытой формы нафтопирана **1а** в области 313 нм, свидетельствуют о прохождении реакции *цис*–*транс*-изомеризации. По начальному участку зависимости изменения поглощения в области 350 нм от времени облучения был определен квантовый выход *цис*–*транс*-фотоизомеризации закрытой формы **1а**, оказавшийся равным 0.05 ± 0.01 .

Открытая форма нафтопиранов может образовываться как из *транс*-, так и из *цис*-изомеров закрытой формы. Это свидетельствует о том, что геометрическая изомеризация закрытой формы и

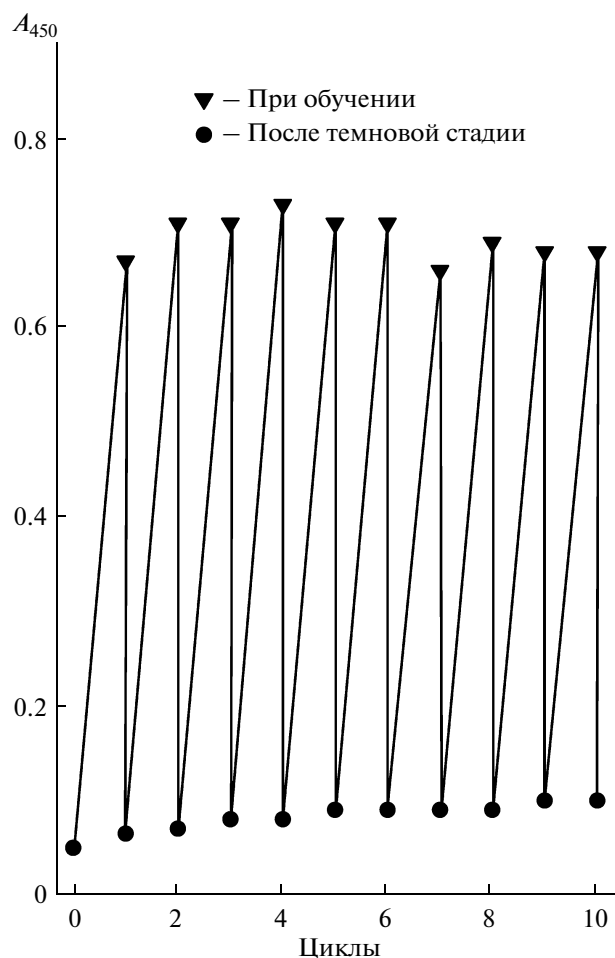


Рис. 5. Фотостабильность нафтопирана **1а**. Один цикл представляет собой облучение образца светом длиной волны 365 нм до момента установления фотостационарного состояния и последующую темновую стадию до прекращения реакции $M \rightarrow S$. Концентрация нафтопирана 4×10^{-5} моль/л.

образование открытой формы являются параллельными фотохимическими реакциями. Экспериментально не было обнаружено влияния изомерного состава закрытой формы на спектры и время жизни открытой формы, возникшей при фотолизе.

Первичные процессы в фотохимии нафтопиранов

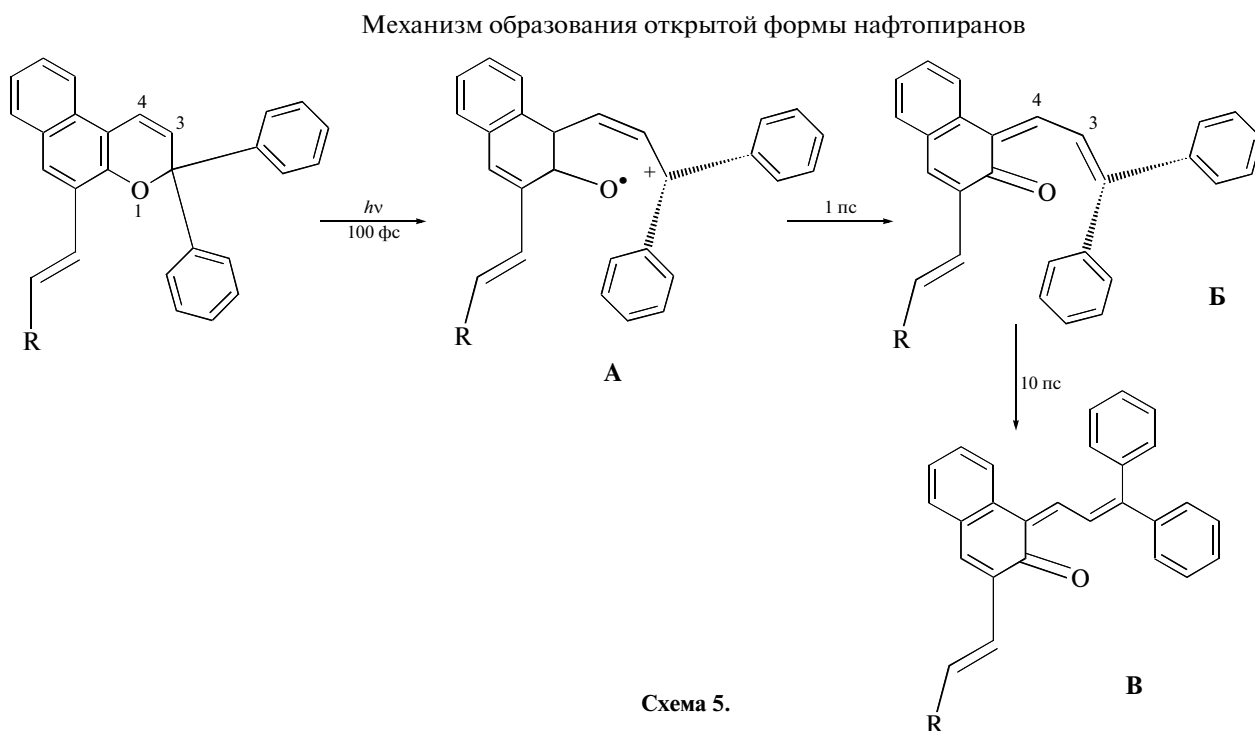
Первичные фотохимические процессы для нафтопиранов были изучены методом лазерного импульсного фотолиза ($\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм) с временным разрешением 50 нс. Для нафтопиранов **1а** и **1б** в исследованном временном диапазоне (50 нс–10 мс) наблюдалось только ступенчатое изменение поглощения. Спектр этого ступенчатого поглощения (λ_{max} около 450 нм) совпадает со спектром открытой формы нафтопиранов. Таким об-

разом, все процессы, приводящие к образованию открытой формы, при комнатной температуре завершаются за время < 50 нс.

Для исследуемых соединений были получены зависимости величины возникающего поглощения открытой формы от энергии лазерного импульса. Все зависимости являются линейными. Следовательно, исследуемая фотохимическая реакция является одноквантовым процессом.

Первичные процессы в фотохимии хроменов изучались в [6, 35–38] методом фемтосекундного лазерного импульсного фотолиза. Во всех случаях было показано, что полное время образования метастабильного изомера открытой формы не превышает 10 пс. Механизм образования открытой формы нафтопиранов (схема 5) предложен в [6] и, как правило, подтверждается в экспериментах по фемтосекундному фотолизу.

Согласно [6], под действием света в результате разрыва С–О-связи образуется первичный фотопродукт **A**, проявляющий свойства цвиттер-иона. Характерное время его образования составляет несколько сотен фемтосекунд. Далее за время порядка 1 пс интермедиат **A** превращается в интермедиат **B**, имеющий *орто*-хиноидальную структуру с цисоидной геометрией. Его время жизни определяется скоростью вращения вокруг связи С(3)–С(4). В результате вращения образуется метастабильный изомер открытой формы (**B**) с трансоидной геометрией, спектр оптического поглощения которого совпадает со спектрами, наблюдаемыми в стационарном фотолизе, т.е. представляет собой наблюдаемую в экспериментах по стационарному фотолизу открытую форму нафтопирана.



Для некоторых хроменов наблюдали образование триплетного состояния исходной молекулы, причем квантовый выход триплетов составлял менее 10% полного квантового выхода фотолиза [6, 38]. В нашем случае при лазерном импульсном фотолизе обескислороженных растворов нафтопиранов, содержащих атом азота (**2a** и **2б**), было зарегистрировано появление короткоживущего промежуточного поглощения (рис. 7). В спектрах образцов, содержащих кислород, данного поглощения не наблюдали. Это свидетельствует о том, что интерме-

диатом, ответственным за поглощение, скорее всего, является триплетное состояние закрытой формы. В случае соединений **1a** и **1б** удаление кислорода не приводит к подобному эффекту.

На рис. 7а приведены спектры промежуточного поглощения обескислороженного образца хромена **2б**, снятые через 0.1 и 50 мкс после возбуждения лазерным импульсом. Кинетические кривые на всех длинах волн (рис. 7б) удовлетворительно описываются моноэкспоненциальной функцией с характерным временем 3.5 ± 0.5 мкс. При проведе-

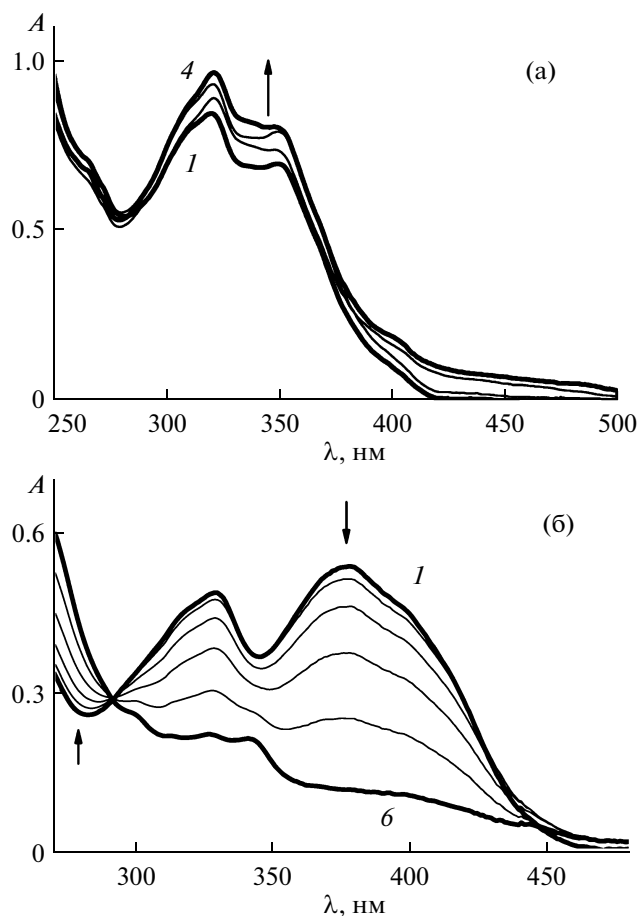


Рис. 6. Изменения УФ-спектров хромонов в ходе фотоиндуцируемой *цис-транс*-изомеризации. (а) – Фотолиз хромена **16** (4.5×10^{-5} моль/л) в ацетонитриле. Время облучения светом 313 нм, мин: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 6, 4 – 9. (б) – Фотолиз хромена **26** (4.5×10^{-5} моль/л) в ацетонитриле. Время облучения светом 313 нм, мин: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 3, 4 – 6, 5 – 10, 6 – 15.

нии серий экспериментов с различными энергиями лазерного импульса было обнаружено, что увеличение начальной амплитуды сигнала поглощения триплет в 4 раза не приводит к изменению характерного времени спада сигнала. Этот факт свидетельствует о том, что реакции второго порядка не вносят экспериментально измеримого вклада в кинетику гибели промежуточного поглощения. Через 20 мкс после импульса спектр обескислороженного образца совпадает со спектром открытой формы.

Согласно [6], можно было бы предположить, что наблюдаемой реакцией является переход триплетного состояния закрытой формы в открытую. Если это так, то квантовый выход образования открытой формы в обескислороженных растворах должен быть выше, чем в растворах с естественным содержанием кислорода. В нашем случае оказалось, что величина относительного квантового выхода открытой формы (определенная по величине конечной оптической плотности в полосе поглощения) не зависит от наличия кис-

лорода в растворе. Следовательно, для **2a** и **26** в отличие от хромонов, исследованных в работе [6], реакция перехода триплет закрытой формы в открытую не происходит. По всей вероятности первый порядок в кинетике гибели триплетов закрытой формы обеспечивается интеркомбинационной конверсией в основное состояние и реакцией с остаточным кислородом.

О влиянии катионов металлов на фотохромные свойства нафтопиранов

На основании литературных данных по фотохимии хромонов можно было ожидать существенного влияния катионов металлов на параметры электроциклической реакции $M \rightarrow S$ [5, 16, 21, 23]. Так, для хромонов, исследованных в [23], при соотношении $[Ca^{2+}] : [Chr] = 1000$ константа скорости обратной реакции $M \rightarrow S$ уменьшилась в 5 раз в случае краунсодержащих соединений и в 2 раза в случае их бескраунных аналогов. Эффект объясняется образованием комплексов, обусловленных

кулоновским взаимодействием между частичным отрицательным зарядом на атоме кислорода и зарядом катионов металлов, находящихся либо в объеме раствора, либо в полости краун-эфира (схема 6) [21, 23, 34].

Однако в нашем случае оказалось, что как для краунированных, так и для модельных нафтопиранов положение полосы поглощения открытой формы и ее время жизни не меняются даже при соотношении $[Me^{2+}] : [Chr] = 6000$.

Отсутствие влияния катионов металлов на время жизни открытой формы модельных соеди-

нений **1a** и **2a** свидетельствует о том, что комплекс, в котором катион металла координируется по карбонильному атому кислорода (схема 6а), скорее всего, не образуется. Причиной этого может являться конкуренция между двумя возможными реакциями мероцианиновой формы нафтопирана: образованием комплекса с катионом металла и переходом в закрытую форму. По-видимому, время образования комплекса даже в условиях большого избытка катионов металла существенно меньше времени жизни открытой формы (порядка 30 с при комнатной температуре).

Комплексообразование открытой формы нафтопиранов с катионами металла

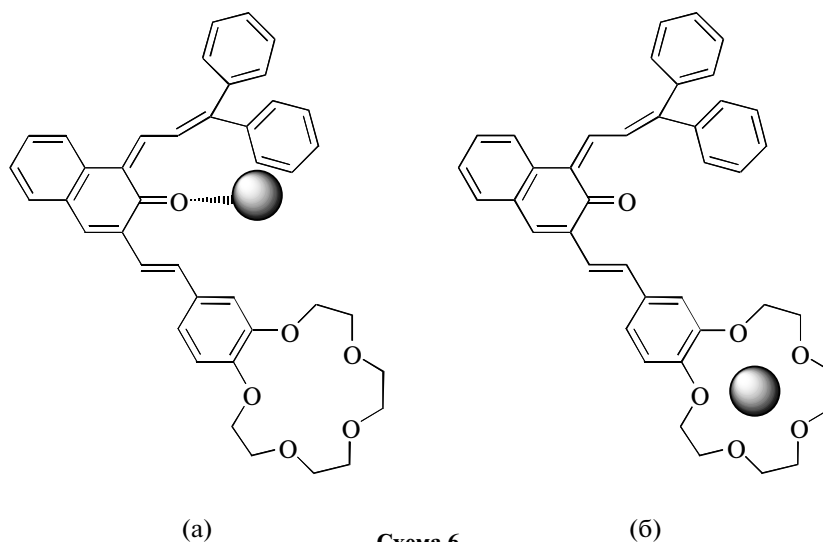


Схема 6.

Для соединений **16** и **26** отсутствие влияния катиона металла, расположенного внутри полости краун-эфира, на свойства открытой формы, скорее всего, объясняется особенностями строения молекулы. Причиной возможного эффекта является кулоновское взаимодействие между зарядом катиона и частичным отрицательным зарядом атома кислорода (схема 6б). В нашем случае расстояние между ионами Mg^{2+} и $O^{\delta-}$ составляет около 8 Å, и на таком расстоянии кулоновское взаимодействие малоэффективно. В условиях большого избытка катионов металлов представляется возможной координация второго катиона металла, как это показано на схеме 6а. Однако отсутствие наблюдаемых следствий такой координации свидетельствует о том, что, как и в случае модельных нафтопиранов, комплекс не успевает образоваться за время жизни открытой формы.

Альтернативное объяснение отсутствия влияния катионов металлов на свойства открытой

формы краунсодержащих нафтопиранов возможно для случая *цис*-изомеров (схема 3). Открытая форма *цис*-изомера, по-видимому, является неплоской, что уменьшает сопряжение π -электронных систем стирилового и бензокраун-эфирного фрагментов молекулы. В этом случае наличие катиона металла в полости краун-эфира не должно влиять на свойства открытой формы.

Таким образом, исследованные нафтопираны вступают в две параллельные фотохимические реакции: геометрическую фотоизомеризацию закрытой формы и образование мероцианиновой (открытой) формы. Геометрическая фотоизомеризация не влияет на время жизни открытой формы. Исследованные нафтопираны образуют комплексы различного состава с катионами Mg^{2+} и Ba^{2+} . Комплексообразование влияет на спектральные характеристики краунсодержащих хромофоров в закрытой форме, однако не меняет свойства открытых форм. Этот факт свидетельствует о

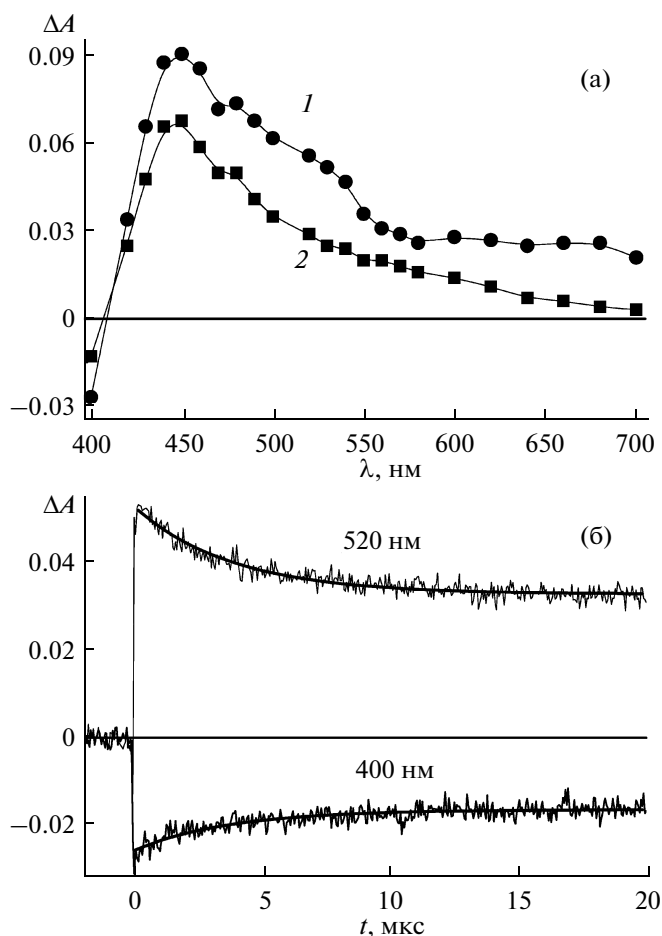


Рис. 7. (а) – Спектры промежуточного поглощения, записанные через 0.1 мкс (1) и 50 мкс (2) после лазерного импульса (355 нм) обескислороженного образца нафтопирана **2b** в ацетонитриле (6×10^{-5} моль/л). (б) – Кинетические кривые, снятые на длинах волн 520 и 400 нм при импульсном фотолизе **2b** в ацетонитриле (6×10^{-5} моль/л) (экспериментальные кривые и аппроксимация моноэкспоненциальными функциями).

независимости двух фотохромных частей в молекуле. Несмотря на то, что данные фрагменты в исследованных молекулах сопряжены друг с другом, катионы металлов, располагаясь в стироловом фрагменте, не способны повлиять на протекание электроциклической реакции нафтопиранового фрагмента.

Работа поддержана РФФИ (гранты №№ 11-03-00268 и 09-03-00283).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов С.П. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 29.
2. Queiroz M.-J.R.P., Plasencia P.M.S., Dubest R., Aubard J., Guglielmetti R. // Tetrahedron. 2003. V. 59. № 14. P. 2567.
3. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds / Eds. Crano J.C., Guglielmetti R.J. N.Y.: Plenum Press, 1998. V. 1. P. 111.
4. Favaro G., Chidichimo G., Formoso P., Manfredi S., Mazzucato U., Romani A. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 2001. V. 140. № 3. P. 229.
5. Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 1. С. 39.
6. Gentili P.L., Danilov E., Ortica F., Rodgers M.A.J., Favaro G. // Photochem. Photobiol. Sci. 2004. V. 3. № 9. P. 886.
7. Shinkai S., Nakaji T., Ogawa T., Shigematsu K., Manabe O. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 1. P. 111.
8. Wei W., Tomohoro T., Kodaka M., Okuno H. // J. Org. Chem. 2000. V. 65. № 26. P. 8979.
9. Takeshita M., Irie M. // J. Org. Chem. 1998. V. 63. № 19. P. 6643.
10. Sasaki H., Ueno A., Anzai J.-I., Osa T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986. V. 59. № 6. P. 1953.
11. Федоров Ю.В., Федорова О.А., Громов С.П., Бобровский М.В., Андрюхина Е.Н., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. V. 51. № 5. С. 789.
12. Fedorov Yu.V., Fedorova O.A., Andryukhina E.N., Gromov S.P., Alfimov M.V., Kuzmina L.G.,

- Churakov A.V., Howard J.A.K., Aaron J.-J. // *New J. Chem.* 2003. V. 27. № 2. P. 280.
13. Kimura K., Yamashita T., Yokoyama M. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1992. № 5. P. 613.
14. Tanaka M., Ikeda T., Xu Q., Ando H., Shibutani Ya., Nakamura M., Sakamoto H., Yajima S., Kimura K. // *J. Org. Chem.* 2002. V. 67. № 7. P. 2223.
15. Liu Z., Jiang L., Liang Z., Gao Y. // *J. Mol. Struct.* 2005. V. 737. № 3. P. 267.
16. Kimura K., Kaneshige M., Yamashita T., Yokoyama M. // *J. Org. Chem.* 1994. V. 57. № 20. P. 5377.
17. Inouye M., Ueno M., Tsuchiya K., Nakayama N., Konishi N., Kitao T. // *J. Org. Chem.* 1992. V. 59. № 6. P. 1251.
18. Fedorova O.A., Gromov S.P., Pershina Yu.A., Sergeev S.S., Strokach Yu.P., Barachevsky V.A., Alfimov M.V., Pepe G., Samat A., Guglielmetti R. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 2000. № 3. P. 563.
19. Feofanov A.V., Alaverdian Yu.S., Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V. // *J. Mol. Struct.* 2001. V. 563–564. P. 193.
20. Fedorova O.A., Strokach Yu.P., Gromov S.P., Koshkin A.V., Valova T.M., Alfimov M.V., Feofanov A.V., Alaverdian I.S., Lokshin V.A., Samat A., Guglielmetti R., Girling R.B., Moore J.N., Hester R.E. // *New J. Chem.* 2002. V. 26. № 9. P. 1137.
21. Korolev V.V., Vorobyev D.Yu., Glebov E.M., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Koshkin A.V., Fedorova O.A., Gromov S.P., Alfimov M.V., Shklyayev Yu.V., Vshivkova T.S., Rozhkova Yu.S., Tolstikov A.G., Lokshin V.A., Samat A. // *Mendeleev Commun.* 2006. V. 16. № 6. P. 302.
22. Korolev V.V., Vorobyev D.Yu., Glebov E.M., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Koshkin A.V., Fedorova O.A., Gromov S.P., Alfimov M.V., Shklyayev Yu.V., Vshivkova T.S., Rozhkova Yu.S., Tolstikov A.G., Lokshin V.A., Samat A. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2007. V. 192. № 2. P. 75.
23. Fedorova O.A., Maurel F., Ushakov E.N., Nazarov V.B., Gromov S.P., Chebunkova A.V., Feofanov A.V., Alaverdian I.S., Alfimov M.V., Barigelletti F. // *New J. Chem.* 2003. V. 27. № 12. P. 1720.
24. Ahmed S.A., Tanaka M., Ando H., Kimura K. // *Eur. J. Org. Chem.* 2003. № 13. P. 2437.
25. Ahmed S.A., Tanaka M., Ando H., Iwamoto H., Kimura K. // *Tetrahedron.* 2004. V. 60. № 14. P. 3211.
26. Glebov E.M., Smolentsev A.B., Korolev V.V., Plyusnin V.F., Chebunkova A.V., Paramonov S.V., Fedorova O.A., Lokshin V., Samat A. // *J. Phys. Org. Chem.* 2009. V. 22. № 5. P. 537.
27. Kurien K.C. // *J. Chem. Soc. B.* 1971. V. 75. № 14. P. 2081.
28. Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Vorobyev D.Yu., Bazhin N.M., Vauthey E. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2006. V. 182. № 1. P. 75.
29. Beck M., Nagypal I. *Chemistry of Complex Equilibria.* Budapest: Akademiai Kiado, 1989. P. 130.
30. Hargrove A., Zhong Z., Sessler J., Anslyn E. // *New J. Chem.* 2010. V. 34. № 2. P. 348.
31. Лурье Ю.А. Справочник по аналитической химии. М.: ХИМИЯ, 1979.
32. Arnaud-Neu F., Delgado R., Chaves S. // *Pure & Appl. Chem.* 2003. V. 75. № 1. P. 71.
33. Thomas K.J., Thomas K.G., Manojkumar T.K., Das S., George M.V. // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 1994. V. 106. № 6. P. 1375.
34. Lokshin V., Samat A., Metelitsa A.V. // *Успехи химии.* 2002. Т. 71. № 11. С. 1015.
35. Aubard J., Maurel F., Buntinx G., Poizat O., Levi G., Guglielmetti R., Samat A. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000. V. 345. P. 215.
36. Hobley J., Malatesta V., Hatanaka K., Kajimoto S., Williams S.L., Fukumura H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. № 2. P. 180.
37. Favaro G., Mazzucato U., Ottavi G., Becker R.S. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1997. V. 298. P. 137.
38. Ortica F., Smimmo P., Favaro G., Mazzucato U., Delbaere S., Venec D., Vermeersch G., Frigoli M., Moustrou C., Samat A. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2004. V. 3. № 9. P. 878.