

Обзоры

УДК 541.127.4:541.49

Супрамолекулярная органическая фотохимия краунсодержащих стироловых красителей

С. П. Громов,* М. В. Алфимов

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Отдел фотохимии,
117421 Москва, ул. Новаторов, 7А.
Факс: (095) 936 1255. E-mail: gromov@mx.icp.rssi.ru

В обзоре систематизированы и обобщены данные по молекулярному дизайну, спектральным свойствам, фотохимии и комплексообразованию фотохромных краун-эфиров, содержащих связь С=С. Рассмотрены перспективы их практического применения.

Ключевые слова: краунсодержащие стироловые красители, *транс*—*цис*-фотоизомеризация, комплексообразование, анион-«накрытые» комплексы, димерные комплексы, стереоспецифическое [2+2]-фотоциклоприсоединение.

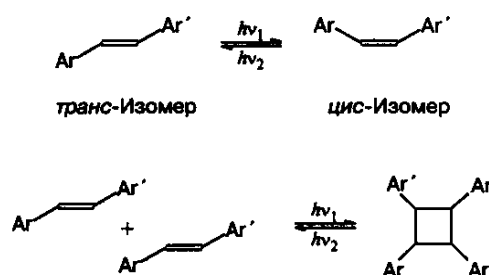
Природные фоточувствительные системы участвуют в явлениях фотосинтеза, зрения, фототропизма и фототаксиса. В этих системах свет выполняет роль пускового механизма, приводящего в действие целый ряд жизненно важных процессов¹. Молекулы фоточувствительных систем должны обладать «антенной» для поглощения фотона, а также фрагментом, способным менять реакционную способность.

Наиболее изученными среди искусственных фоточувствительных систем являются соединения, содержащие в качестве фотоантенны связь N=N, которая способна только к одному типу превращений под действием света — к обратимой *транс*—*цис*- и *цис*—*транс*-изомеризации^{2,3}.



Для соединений со связью С=С помимо фотоизомеризации характерны также другие обратимые фотохимические (фотопереключаемые) процессы, например, реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения

с образованием производных циклобутана².



Другим важным преимуществом таких соединений является их доступность.

К числу наиболее интересных и перспективных фрагментов, чутко реагирующих на изменение структуры молекулы при фотопереключении, можно отнести краун-соединения, на основе которых созданы синтетические аналоги ферментов^{4,5} и некоторые фоточувствительные системы³.

Краун-соединения содержат несколько гетероатомов с неподеленными электронными парами, ко-

торые могут участвовать в образовании координационных связей с катионами металлов. Способность краун-соединений к комплексообразованию сильно зависит от их строения и пространственной структуры.

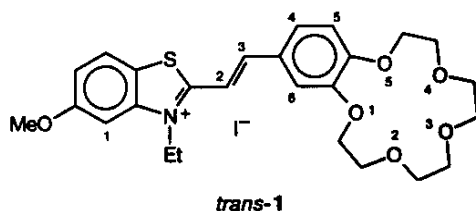
Поэтому «фотохимическое поведение в отсутствие и в присутствии ионов металлов — один из наиболее интригующих аспектов неопределенных краун-соединений»⁶. Однако преимущества и возможности краун-содержащих неопределенных соединений, имеющих фотопереклюцаемую связь C=C, до настоящего времени остаются нереализованными.

В качестве объекта исследований мы избрали стироловые красители, которые подобно стильбену имеют два ароматических заместителя у связи C=C.⁷ Они отличаются высоким квантовым выходом фотоизомеризации, которая сопровождается значительным изменением структуры хромофора и характеризуется высокой степенью фотообратимости. Если связать ковалентными связями фрагменты краун-соединения и стиролового красителя таким образом, чтобы один или два гетероатома макроцикла находились в сопряжении с хромофором, то можно было ожидать, что это приведет к нарушению аддитивности в проявлении специфических свойств таких краун-содержащих стироловых красителей (КСК). Таким образом, фотоструктурные превращения фрагмента красителя приведут к изменению эффективности связывания катионов металлов фрагментом краун-соединения, а комплексообразование должно в свою очередь изменить спектральные и фотохимические характеристики фрагмента красителя.

Сопряженные реакции этого типа, по-видимому, могут происходить в супрамолекулярных структурах, образованных в результате самосборки^{8,9} с участием молекул КСК, что может быть использовано для разработки и создания неизвестных ранее типов молекулярных фотохимических и фотофизических устройств¹⁰. Наиболее перспективным способом управления такими устройствами может стать легкодоступное селективное облучение светом.

Строение КСК

Нами осуществлен синтез ряда соединений этого нового типа¹¹ и впервые исследованы их спектральные и фотохимические свойства. Структура одного из них — *trans*-1 — установлена методом РСА (рис. 1)^{12,13}



Хромоген молекулы имеет плоское строение, определяемое, по-видимому, сильным сопряжением бензотиазольного остатка, этиленовой связи, бензольного цикла и двух атомов кислорода фрагмента бензокраун-эфира, а также характеризуется высокой степенью выровненности порядков π -связей хромофора.

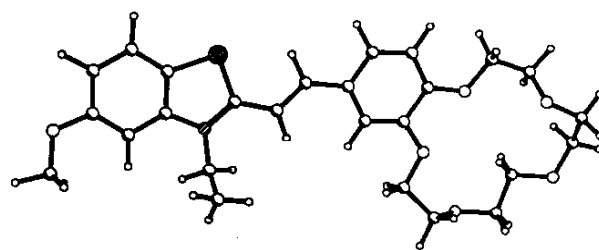


Рис. 1. Строение *trans*-1 в проекции на плоскость наименьшего перекрытия.

Плоское строение хромогена *trans*-1 приводит к возникновению невалентных взаимодействий, проявляющихся в уменьшении некоторых межатомных расстояний по сравнению с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов и в искажении ряда углов. Существование невалентных взаимодействий между атомами Н(2) и Н(6), S и Н(3), Н(3) и Н(4), атомов Н этильной группы с Н(1) и Н(2) свидетельствует о наличии значительного стерического напряжения в молекуле *trans*-1. Все эти закономерности строения фрагмента красителя в *trans*-1, по-видимому, носят общий характер для всех КСК и могут влиять на их спектральные и фотохимические свойства.

Еще одной особенностью строения *trans*-1 в отличие, например, от бензо-15-краун-5-эфира является ориентация неподеленных электронных пар атомов O(2), O(3) и O(4) макроцикла вне его полости, что указывает на необходимость изменения его конформации для эффективного связывания катиона металла при комплексообразовании. Причина этого эффекта, возможно, — электроноакцепторное влияние фрагмента красителя на связанные с бензольным циклом атомы O макроцикла.

Электронные спектры, темновое и фотоиндуцированное комплексообразование КСК

КСК имеют глубокую и интенсивную окраску в желтой (420–460 нм) и красной (520–550 нм) областях, которая связана с присутствием в *para*-положении к двойной связи атома O (или N) краун-эфирного фрагмента¹¹. Судя по величине КССВ ($^3J = 15.6$ – 16.7 Гц) для oleфиновых протонов, все полученные КСК в растворе характеризуются *trans*-конfigurацией двойной связи. Общими свойствами КСК являются значительный гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения (ДПП) и увеличение стока сдвига спектра флуоресценции с ростом полярности растворителя.

При облучении раствора, например, *trans*-2 в воде светом с $\lambda = 436$ нм поглощение в области ДПП уменьшается с одновременным увеличением поглощения в коротковолновой части спектра, пока не достигается фотостационарное состояние. Обратное изменение спектра происходит при облучении того же раствора светом с $\lambda = 365$ нм вплоть до перехода в новое фотостационарное состояние. Наблюдаемые спектральные изменения связаны с протеканием обратимой фотохимической *trans*-*cis*-фотоизомеризации (рис. 2) (схема 1)¹⁴.

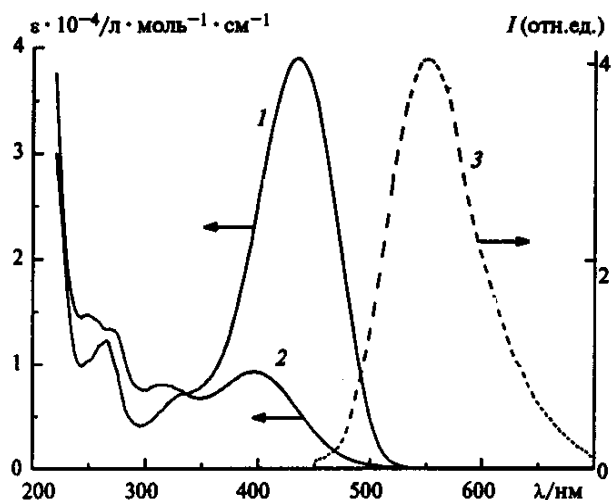
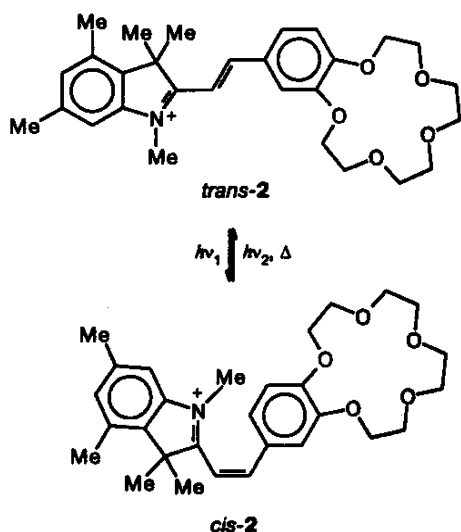


Рис. 2. Электронные спектры поглощения *транс*- (1) и *цис*-изомеров КСК 2 (2) и нескорректированный спектр флуоресценции *транс*-изомера 2 (3). Вода, $T = 295$ К.

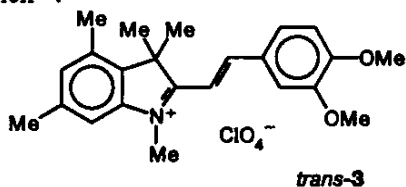
Схема 1



Значения квантовых выходов как прямой, так и обратной фотоизомеризации для всех КСК в полярных растворителях близки и находятся в диапазоне 0.4—0.5 (см. лит.⁷). Эффективность фотореакции не зависит от наличия в растворе кислорода воздуха.

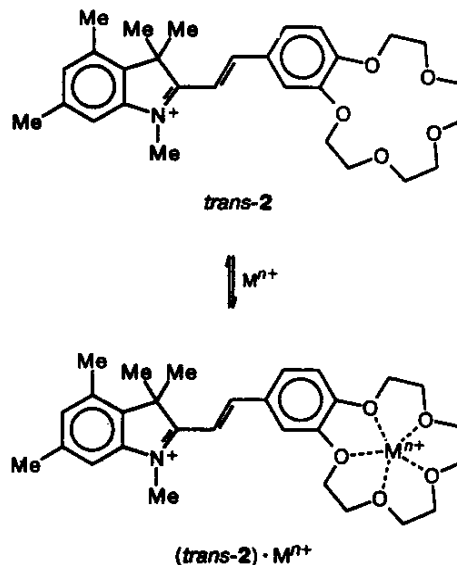
После облучения КСК в растворах происходит быстрое темновое восстановление спектров, что связано с протеканием термической *цис*—*транс*-изомеризации.

Сравнительное исследование КСК 2 и его аналога 3 показало, что макроциклический фрагмент не оказывает какого-либо специфического влияния на спектральные и фотохимические свойства красителей¹⁴.



Различие между этими соединениями проявилось при исследовании комплексобразования в MeCN (схема 2). Было найдено, что добавление в раствор перхлоратов щелочноземельных металлов приводит к значительному гипсохромному сдвигу ДПП *транс*-2, тогда как при добавлении тех же количеств солей металлов в раствор *транс*-3 происходят лишь незначительные спектральные изменения.

Схема 2

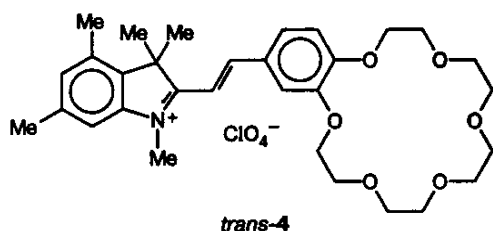


Как показали наши расчеты^{15,16}, ДПП в электронных спектрах КСК относится к электронному переходу с небольшим переносом заряда (~0.2 e) с бензокраун-эфира (донор) на гетероцикл (акцептор). Связывание краун-эфирного фрагмента с катионом металла приводит к появлению кулоновского взаимодействия, которое делает такое смещение электронной плотности энергетически невыгодным (электронная плотность смещается от катиона). Этим объясняется наблюдаемый экспериментально гипсохромный сдвиг ДПП.

Добавление в раствор *цис*-изомеров КСК перхлоратов щелочноземельных металлов обычно также приводит к гипсохромным сдвигам ДПП, однако их величины заметно уступают соответствующим сдвигам ДПП *транс*-изомеров. Это связано, по-видимому, с нарушением эффективного сопряжения в неплоском *цис*-изомере КСК.

С учетом известных¹⁷ эмпирических правил для краун-эфиров более простого строения следовало ожидать, что величина сдвига ДПП при комплексобразовании КСК будет зависеть от пространственного соответствия размеров полости краун-эфира и иона металла, плотности заряда на катионе металла и природы растворителя. Действительно, Mg^{2+} вызывает сдвиг ДПП *транс*-2 в MeCN более чем на 40 нм (табл. 1). В то же время сдвиг ДПП *транс*-4 при добавлении Mg^{2+} составляет всего 1 нм. По-видимому, размер полости фрагмента 15-краун-5-эфира *транс*-2 в наибольшей степени соответствует размеру

Mg^{2+} , что и предопределяет его эффективное взаимодействие с донорными атомами кислорода краун-эфира, в том числе с атомом кислорода, находящимся в сопряжении с хромофором. Аналогично, при добавлении Eu^{3+} к раствору *trans*-4, содержащего фрагмент 18-краун-6-эфира, наблюдается значительный гипсохромный сдвиг ДПП на 44 нм. Из катионов щелочноземельных металлов наибольшим пространственным соответствием полости краун-эфира *trans*-4 обладает Sr^{2+} (см. лит.¹⁸).



Сравнение катионов щелочных и щелочноземельных металлов показывает, что последние вызывают гораздо более сильные сдвиги ДПП. Соответственно, для катионов трехвалентных металлов с еще большей плотностью заряда наблюдается дальнейший рост величины сдвига.

Следует отметить, что для КСК регистрируется заметное уменьшение величины сдвига при переходе от MeCN к MeOH. Это, по-видимому, связано с тем, что молекулы MeOH в большей степени, чем MeCN, конкурируют с краун-эфирами при комплексобразовании.

Можно предположить, что значения констант комплексобразования в ряду Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} будут симбатны величинам гипсохромных сдвигов ДПП в спектрах их комплексов с КСК. С этой целью нами измерены константы устойчивости комплексов *trans*-5 с этими ионами¹⁹.

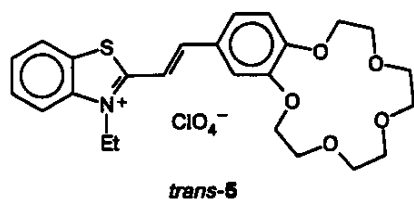


Таблица 1. Изменения положений максимумов ДПП *trans*-2,4 ($C_L = 1 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$) при комплексобразовании ($C_M = 1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) в MeCN и MeOH

$M^{n+}X^-$	$\lambda_L - \lambda_{LM}/nm$		
	<i>trans</i> -2 в MeCN	<i>trans</i> -4 в MeCN	<i>trans</i> -4 в MeOH
LiClO ₄	15	1	0
NaClO ₄	11	8	8
KClO ₄	8	13	2
KSCN	3	11	3
CsClO ₄	3	5	4
NH ₄ ClO ₄	4	13	4
Mg(ClO ₄) ₂	42	1	2
Ca(ClO ₄) ₂	39	26	4
Sr(ClO ₄) ₂	33	29	23
Ba(ClO ₄) ₂	28	27	27
Eu(ClO ₄) ₃	2	44	3
Tb(ClO ₄) ₃	1	34	2

Простейшей схеме комплексобразования (схема 3), в которой L — молекула красителя, M — катион металла, K_1 — константа устойчивости комплекса, соответствует уравнение

$$C_M/\alpha C_L = 1 + (K_1 C_L)^{-1} \cdot (1 - \alpha)^{-1}, \quad (1)$$

где α — степень комплексобразования, которая вычисляется по формуле $\alpha = (D_L - D)/(D_L - D_{LM})$ (D_L , D и D_{LM} — оптические плотности исходного раствора, текущая и при полном комплексобразовании соответственно).

Схема 3



Уравнение (1) в координатах $C_M/\alpha C_L$ и $(1 - \alpha)^{-1}$ представляет собой прямую линию с наклоном $(K_1 C_L)^{-1}$ и отсечением на оси ординат, равным единице. Ниже все экспериментальные данные по титрованию раствором соли металла представлены именно в этих координатах, поскольку каждое расширение схемы 3 приводит к отклонению соответствующей зависимости от линейной. В частности, для объяснения нелинейного характера зависимости α от C_M при взаимодействии *trans*-5 с ионами Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} (рис. 3) был предложен дополнительный процесс — взаимодействие перхлорат-аниона (A^-) с трехзарядным комплексным катионом $(LM)^{3+}$ (схема 4) (K_2 — константа образования ионной пары).

Схема 4



Образование ионных пар $(LM)^{3+} \dots ClO_4^-$ было также подтверждено в экспериментах по титрованию в присутствии перхлората тетраэтиламмония (при постоянной концентрации анионов).

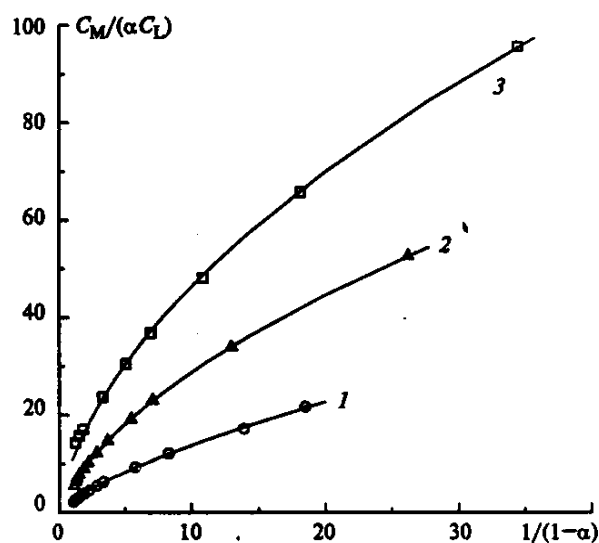


Рис. 3. Зависимости степени комплексобразования α от концентрации добавленной соли C_M в координатах уравнения (1) для *trans*-5 и ионов: 1 — Mg^{2+} ($C_L = 2.1 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$), 2 — Ca^{2+} ($C_L = 2.0 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$), 3 — Ba^{2+} ($C_L = 2.0 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$). MeCN, $T = 295$ К.

Таблица 2. Константы устойчивости комплексов и изменения положений максимумов ДПП *trans-5* с перхлоратами щелочноземельных металлов ($C_M = 1 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$) в MeCN при $T = 295$ К

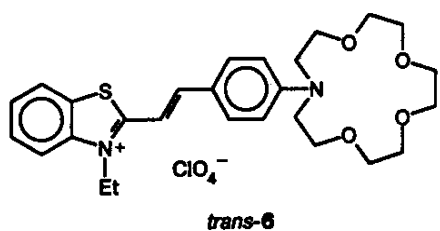
Катион	$C_L \cdot 10^5$ /моль \cdot л $^{-1}$	$\lg K_1$	$\lg K_i$	$\lambda_L - \lambda_{LM}$ /нм
Mg $^{2+}$	2.1	4.5	2.8	39
Ca $^{2+}$	2.0	4.0	2.8	36
Ba $^{2+}$	2.0	3.7	2.8	28

Сплошными линиями на рис. 3 представлены теоретические зависимости, рассчитанные с учетом этого дополнительного равновесия. Полученные константы K_1 и K_i приведены в табл. 2.

На основании этих данных можно сделать вывод, что величины сдвигов ДПП симбатны $\lg K_1$ комплексов *trans-5* с ионами металлов. Найденная закономерность позволяет качественно оценивать эффективность связывания КСК различными катионами металлов, по крайней мере, для красителей, содержащих только атомы O в макрогетероциклическом фрагменте.

Следует отметить, что устойчивость комплексов M и L стехиометрии 1:1 с ионом Mg $^{2+}$ для *trans-5* почти на три порядка ниже, чем для бензо-15-краун-5-эфира (B15K5) ($\lg K_1$ 7.2, см. лит.¹⁹). Этот эффект можно объяснить тем, что при переходе от B15K5 к КСК электронная плотность на атомах O краун-эфирного фрагмента, непосредственно связанных с бензольным кольцом, значительно снижается из-за сильного электроноакцепторного влияния положительно заряженного гетероциклического остатка.

Представляло интерес исследовать стироловые красители, содержащие вместо бензокраун-эфирного *N*-фенилаза-15-краун-5-эфирный фрагмент. При такой замене ДПП КСК смещается bathochromно (почти на 90 нм для *trans-6*) из-за участия неподеленной пары электронов атома азота краун-эфирного фрагмента в сопряжении с хромофором²⁰.



На рис. 4 представлена зависимость спектра поглощения *trans-6* от концентрации ионов Ca $^{2+}$. Значительный иохромный эффект, наблюдаемый в данной системе, может быть приписан, как и в случае *trans-2*, комплексообразованию катиона металла с краун-эфирным фрагментом красителя.

Измеренная нами в рамках простейшей схемы комплексообразования (см. схему 3) константа устойчивости для комплекса *trans-6* с Ca $^{2+}$ ($\lg K = 2.4$) является эффективной величиной, поскольку в расчетах не учитывался процесс ассоциации трехзарядного комплекса с ионом ClO $_4^-$. Однако можно показать, что в условиях эксперимента зависимость D от C_M должна с хорошей точностью описываться урав-

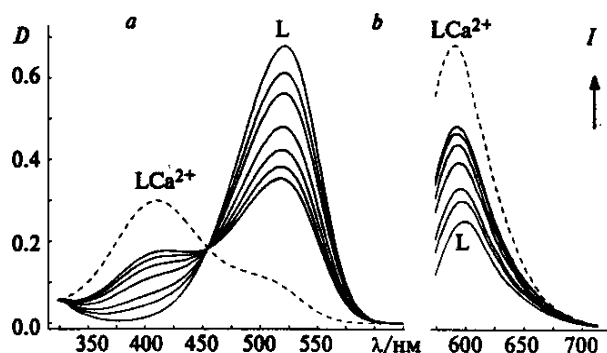


Рис. 4. Зависимость спектров поглощения (a) и флуоресценции (b) *trans-6* ($C_L = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$) в MeCN от концентрации ионов Ca $^{2+}$ ($C_M/C_L = 50, 100, 200, 300, 400, 500$) при постоянной концентрации перхлорат-ионов $C_A = 0.01$ моль \cdot л $^{-1}$. Пунктиром показаны вычисленные спектры комплекса.

нением (1) с эффективной константой:

$$K \approx K_{LM}(1 + K_{LMA}C_L)/(1 + K_{MA}C_L). \quad (2)$$

Для сравнения способности краун-эфирных фрагментов *trans-5* и *trans-6* к образованию комплекса с Ca $^{2+}$ можно оценить эффективную константу K для *trans-5* аналогичным образом, используя значения $\lg K_{LM} = 4.0$ и $\lg K_{LMA} = 2.8$ (см. табл. 2). Полученная оценка ($\lg K \approx 4.8$) показывает, что устойчивость комплексов при переходе от *trans-5* к *trans-6* снижается более чем на два порядка. Такой же эффект имеет место и в случае простых краун-эфиров — бензо-15-краун-5 ($\lg K_{LM} = 6.6$, см. лит.¹⁹) и *N*-фенилаза-15-краун-5 ($\lg K_{LM} = 3.23$, см. лит.²¹). Снижение устойчивости комплексов *trans-6* относительно *N*-фенилаза-15-краун-5 можно объяснить сильным электроноакцепторным влиянием положительно заряженного бензотиазольного остатка в молекуле красителя.

При облучении растворов *trans-6* видимым светом происходят спектральные изменения, характерные для реакции *транс-цис*-изомеризации. Образующийся в ходе реакции *цис*-изомер нестабилен и в темноте переходит в соответствующий *транс*-изомер²². Константа скорости темновой *цис-транс*-изомеризации более чем на три порядка выше, чем для КСК типа *trans-5* ($k_{c \rightarrow t} = 2 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$, см. лит.²³). Это обусловлено более высокой степенью сопряжения в хромофорном фрагменте *cis-6* по сравнению с *cis-5* из-за наличия атома азота с неподеленной электронной парой в *пара*-положении к связи C=C.

При добавлении к раствору **6** ($C_L = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$) раствора Ca(ClO $_4$) $_2$ с концентрацией 0.05 моль \cdot л $^{-1}$ $k_{c \rightarrow t}$ падает до $6.4 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$ (в 50 раз). Это, по-видимому, указывает на образование достаточно прочной координационной связи в (*cis-6*) \cdot Ca $^{2+}$ между катионом металла и атомом азота азокраун-эфирного фрагмента, которое приводит к уменьшению степени участия атома азота в сопряжении с хромофором.

Для (*cis-6*) \cdot Ca $^{2+}$ кинетика темновой *цис-транс*-изомеризации (рис. 5), за которой следили по изменению оптической плотности раствора при 522 нм,

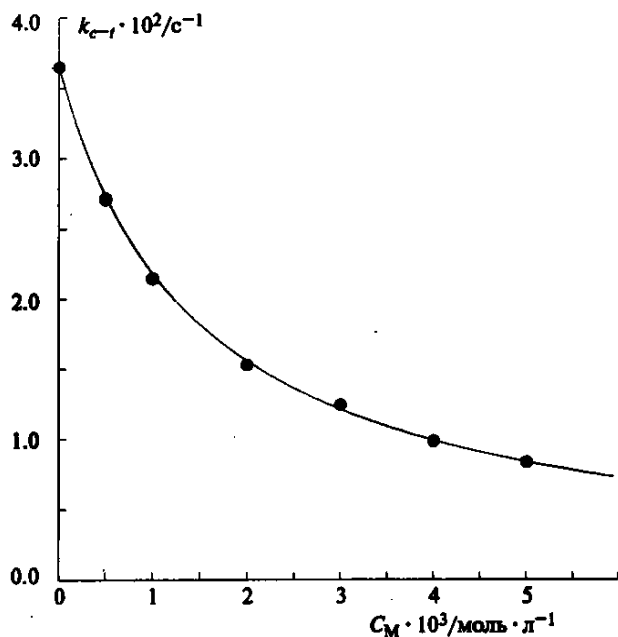


Рис. 5. Экспериментальная (точки) и теоретическая (уравнение (1)) (кривая) зависимости константы скорости темновой *cis*–*trans*-изомеризации в MeCN красителя 6 ($C_L = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$) от концентрации ионов Ca^{2+} при постоянной концентрации ClO_4^- ($C_A = 0.01$ моль \cdot л $^{-1}$).

строго соответствовала уравнению первого порядка. Зависимость была проанализирована в рамках схемы 3.

Данные при $C_M = 0.05$ моль \cdot л $^{-1}$ показывают, что k_{c-t} для полного комплекса много ниже, чем для свободного *cis*-6. Тогда при степенях комплексообразования от 0 до 0.8 отношение концентрации свободного *cis*-изомера к его общей концентрации в растворе можно принять равным отношению текущего значения k_{c-t} к k_{c-t}^0 при $C_M = 0$. С учетом того, что в экспериментах выполнялось соотношение $C_M > C_L$, можно записать следующее приближенное уравнение, соответствующее схеме 3:

$$k_{c-t} \approx k_{c-t}^0 / (1 + KC_M). \quad (3)$$

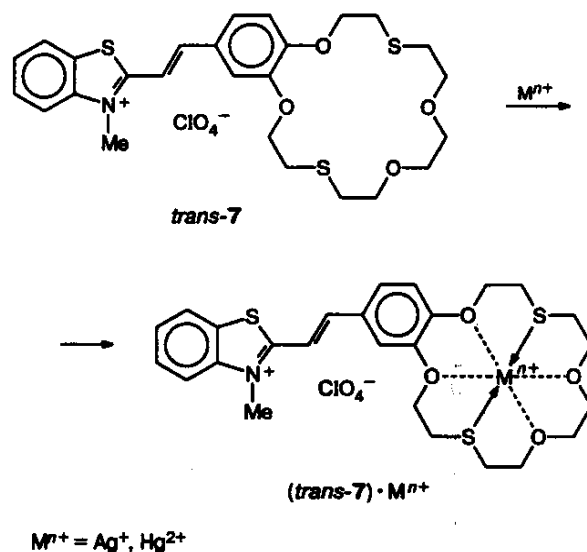
Из рис. 5 видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретическую кривую. Константа устойчивости $\lg K$ комплексов *cis*-6 с Ca^{2+} , полученная при аппроксимации, составляет 2.85.

При переходе *trans*-6 в *cis*-форму устойчивость комплексов возрастает в ~2.5 раза. Этот небольшой эффект обусловлен, по-видимому, ослаблением электроакцепторного влияния положительно заряженного бензотиазольного остатка на связывание катиона металла, так как известно, что в *cis*-изомерах алкенов по сравнению с *trans*-изомерами эффекты заместителей передаются через связь $\text{C}=\text{C}$ хуже. Другой причиной этого ослабления может быть нарушение сопряжения в *cis*-6 из-за его неплоского строения.

Тиакраун-соединения мало изучены, хотя они имеют значительные преимущества перед кислородными и азакраун-эфирами, поскольку обладают повышенной склонностью к образованию комплексов

с тяжелыми и переходными металлами²⁴. Например, добавление к *trans*-7 (схема 5) нитратов щелочных или щелочноземельных металлов (Na, K, Mg, Ca) в MeOH не приводит к заметным изменениям спектров поглощения, поскольку дитиакраун-эфирный фрагмент практически не способен связывать ионы, обладающие низким сродством к серосодержащим лигандам. В то же время при добавлении нитратов или перхлоратов серебра и ртути(II) в MeOH с той же концентрацией наблюдаются гипсохромные сдвиги ДПП *trans*-7 соответственно на 12 и 20 нм, которые обусловлены образованием комплексов (*trans*-7) \cdot M^{n+} (см. лит.²⁵).

Схема 5



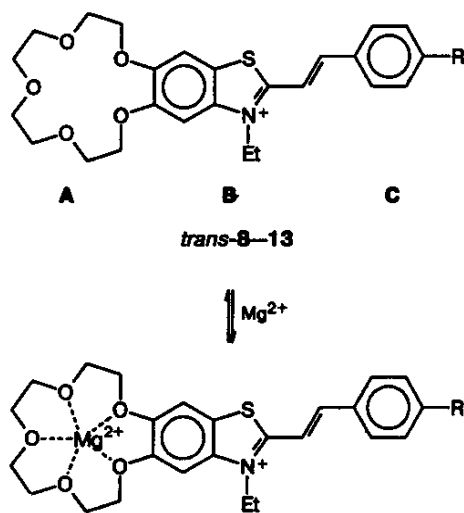
Следует обратить внимание на то, что гипсохромный сдвиг ДПП *trans*-7 с Hg^{2+} в MeCN не намного больше, чем соответствующий сдвиг КСК с фрагментом бензо-18-краун-6-эфира, в то время как константы комплексообразования ионов ртути(II) с дитиакраун-эфирами и краун-эфирами различаются очень сильно²⁶, в частности для 1,10-дитиа-18-краун-6-эфира и Hg^{2+} в 0.5 M HNO_3 $\lg K_1$ равен²⁷ 19.5. Выше было указано, что при комплексообразовании наибольшее влияние на хромофорную систему КСК оказывает взаимодействие катиона с атомом O, находящимся в цепи сопряжения хромофора. По-видимому, атомы S дитиакраун-эфирного фрагмента *trans*-7, которые образуют очень прочные связи с Hg^{2+} , координационно насыщают его, что препятствует эффективному взаимодействию Hg^{2+} с атомами O, находящимися в сопряжении с бензольным циклом. Это приводит к небольшим, например по сравнению с Mg^{2+} и *trans*-5, гипсохромным сдвигам ДПП при комплексообразовании. В то же время прочность связей Hg^{2+} с атомами S фрагмента дитиакраун-эфира КСК столь высока, что сдвиги ДПП наблюдаются даже в присутствии воды.

Значение $\lg K_1$, которое было определено для *trans*-7 и Ag^+ в MeCN в соответствии с простейшей схемой комплексообразования 3, составляет 4.8. Определение константы устойчивости комплекса *trans*-7 и Hg^{2+} методом прямого титрования оказалось не-

возможным из-за ее очень большого значения, поэтому был применен метод титрования раствором лиганда-конкурента (см. ниже). Полученное значение отношения констант K_1/K_c для $(trans-7) \cdot Hg^{2+}$ составляет 0.040. Таким образом, константа устойчивости этого комплекса K_1 меньше в 25 раз константы устойчивости K_c комплекса бензодитиа-18-краун-6-эфира с Hg^{2+} . Этот эффект можно объяснить тем, что при переходе к красителю снижается электронная плотность на атомах O краун-эфирного цикла, связанных с бензольным ядром, из-за электроноакцепторного влияния положительно заряженного бензотиазолиевого остатка. Однако константа устойчивости $(trans-5) \cdot Mg^{2+}$ почти на 3 порядка ниже, чем для соответствующего комплекса бензо-15-краун-5-эфира (см. лит.¹⁹). Такие различия в свойствах двух типов КСК обусловлены высокой прочностью двух координационных связей атомов S с Hg^{2+} . Наоборот, прочность координационных связей атомов O с Hg^{2+} невелика, что в значительной степени уменьшает влияние положительно заряженного бензотиазолиевого остатка на комплексообразование макроциклическим фрагментом и, по-видимому, обуславливает также то, что гипсохромные сдвиги ДПП не являются адекватной оценкой эффективности связывания ионов металлов с КСК этого типа.

Рассмотрим спектральные свойства и комплексообразование $trans-8-13$ (схема 6), содержащих краун-эфирный фрагмент не в бензольной, а в гетероциклической части молекулы.

Схема 6



R = H (8), OMe (9), OH (10), SMe (11), NMe₂ (12), O⁻ (13)

В случае таких КСК удалось путем введения в *para*-положение бензольного ядра различных заместителей значительно изменять положение ДПП (рис. 6)²⁸. Например, для наиболее донорного заместителя R = O⁻ ($trans-13$, $\lambda = 571$ нм) сдвиг ДПП по сравнению с красителем $trans-8$ (R = H) составил 162 нм.

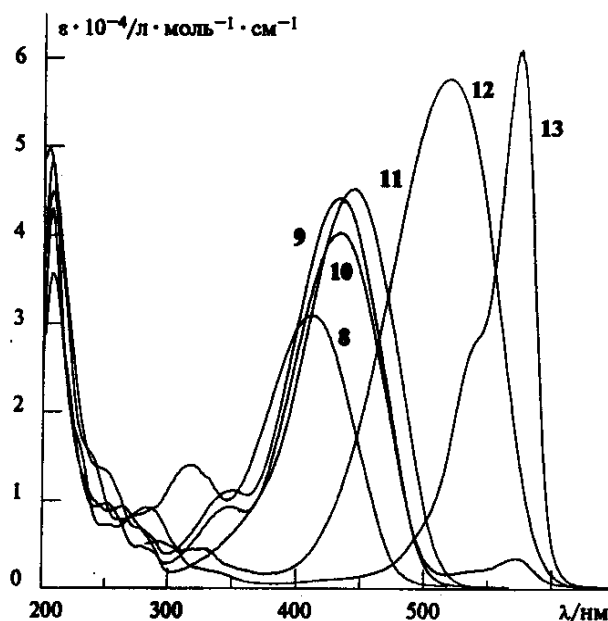


Рис. 6. Спектры поглощения комплексов $trans-8-13$ (спектр $trans-13$ уменьшен в 2.5 раза) в MeCN при $C_L = 2 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л⁻¹, $C_M = 1 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л⁻¹ и $T = 295$ К. Спектр $trans-13$ получен добавлением NEt₃ с $C_B = 0.1$ моль \cdot л⁻¹ к раствору $trans-10$.

Изменения положений максимумов ДПП ($\lambda_L - \lambda_{LM}/nm$) $trans-8-12$ ($C_L = 2 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л⁻¹) при добавлении Mg(ClO₄)₂ ($C_M = 1 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л⁻¹) в MeCN приведены ниже.

$trans-8$	$trans-9$	$trans-10$	$trans-11$	$trans-12$
21	12	7	4	-14

При комплексообразовании $trans-8-11$ с ионом Mg^{2+} наблюдается постепенное уменьшение гипсохромных сдвигов ДПП с ростом электронодонорности заместителя R, а для $trans-12$ — bathochромный сдвиг. Как показали квантово-химические расчеты методом CNDO/S-CI, при R = H ($trans-8$) длинноволновый электронный переход сопровождается значительным переносом электронной плотности с фрагмента А в основном на центральный фрагмент В и частично на фрагмент С. Поэтому образование $(trans-8) \cdot Mg^{2+}$ энергетически более выгодно в основном состоянии. Это объясняет экспериментально наблюдаемый гипсохромный сдвиг ДПП при комплексообразовании. В случае такого сильного электронодонорного заместителя как NMe₂ ($trans-12$) при переходе в нижнее электронно-возбужденное состояние, наоборот, начинает доминировать смещение электронной плотности в противоположном направлении, т.е. с фрагмента С в сторону краун-эфирного фрагмента. Поэтому энергия образования комплекса $trans-12$ с Mg^{2+} в нижнем электронно-возбужденном состоянии больше, чем в основном, что обуславливает экспериментально наблюдаемый bathochромный сдвиг ДПП.

Введение электронодонорных заместителей R в *para*-положение бензольного ядра 8-12 приводит к возрастанию степени сопряжения между бензольным кольцом и положительно заряженным гетероциклом, что соответственно ведет к увеличению скорос-

ти их темновой *cis*—*trans*-изомеризации. Так, для *cis*-8 время жизни $\tau = 3.5 \cdot 10^4$ с, а для *cis*-12 $\tau = 250$ с. При этом время жизни (*cis*-8—12) $\cdot \text{Mg}^{2+}$ становится еще меньше по сравнению с *cis*-8—12, что отличает их от КСК, содержащих бензокраун-эфирный фрагмент.

trans-Изомеры КСК слабо флуоресцируют в MeCN и MeOH при 293 К (квантовый выход флуоресценции $\phi_f = 0.002$ — 0.1)^{29,30}. В отличие от них *cis*-изомеры КСК не флуоресцируют совсем. Интенсивность флуоресценции *trans*-изомеров КСК существенно возрастает при понижении температуры (до $\phi_f = 0.6$ при 173 К)²⁹. Увеличение электронодонорной способности гетероциклического остатка и краун-эфирного фрагмента КСК приводит к сдвигу полос флуоресценции в длинноволновую область и к увеличению ϕ_f . Для КСК характерен рост времени жизни флуоресценции от 150 пс в MeOH до 2.3 нс в глицерине³¹. Наблюдаемые изменения времени жизни флуоресценции мы связываем с барьерной *trans*—*cis*-изомеризацией, происходящей в возбужденном синглетном электронном состоянии.

Добавление солей щелочных и щелочноземельных металлов приводит, как правило, к смещению максимумов флуоресценции λ_f в коротковолновую область и к тушению флуоресценции. Уменьшение ϕ_f нельзя объяснить изменением квантового выхода фотоизомеризации ϕ_{ic} , так как комплексообразование КСК не сопровождается заметным изменением ϕ_{ic} . Известно, что введение метоксигруппы в цепь сопряжения хромофора органического люминофора обычно приводит к увеличению ϕ_f (см. лит.³²). Следовательно, можно было ожидать, что комплексообразование с ионом металла, при котором неподеленные электронные пары атомов O участвуют в образовании координационных связей и таким образом выводятся из сопряжения с хромофором, обусловит противоположный эффект, т.е. уменьшение ϕ_f , что и наблюдалось нами в эксперименте²⁹.

В ряде случаев отмечается необычное поведение КСК, которое характеризуется тем, что положение λ_f мало изменяется после добавления солей металлов²⁹. По-видимому, малую величину или отсут-

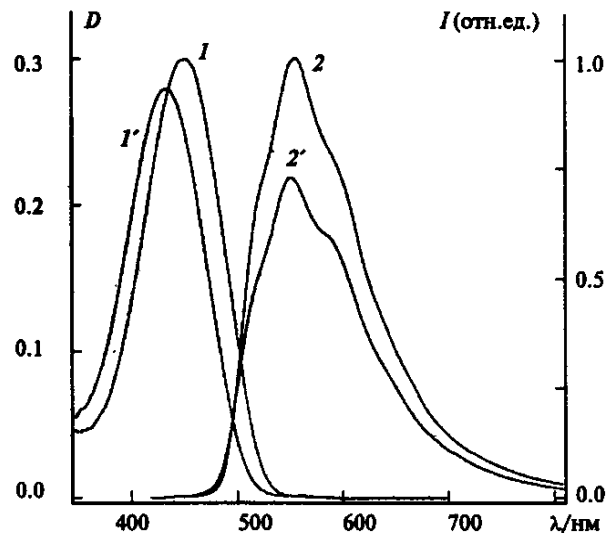
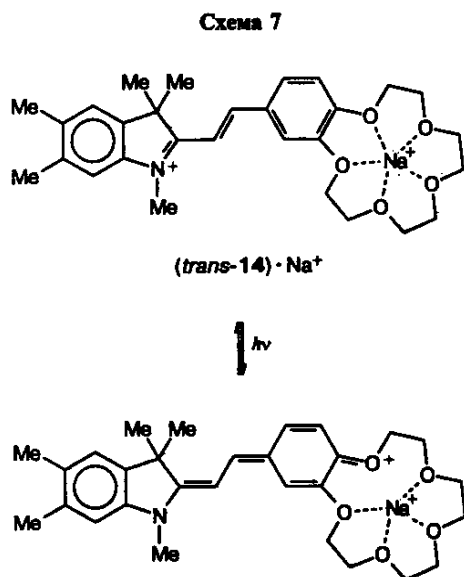


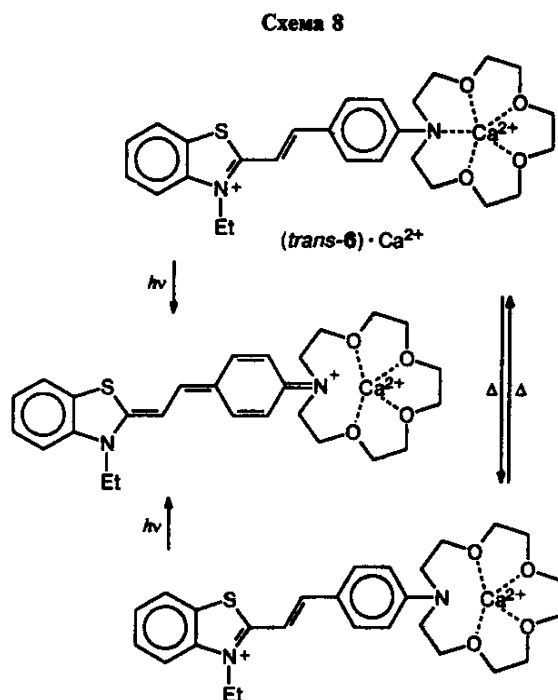
Рис. 7. Спектры поглощения (1, 1') при $T = 293$ К и исправленные спектры флуоресценции (2, 2') при 173 К *trans*-14 в EtOH. Концентрация $\text{NaClO}_4 = 0$ (1, 2) и 0.01 моль \cdot л⁻¹ (1', 2').

ствия сдвига спектра флуоресценции при комплексообразовании по сравнению со значительным сдвигом ДПП, как это регистрируется, например, для *trans*-14 и Na^+ (рис. 7), можно объяснить изменением характера координации иона металла и его положения в макротетрацикле (схема 7). При переходе в первое возбужденное состояние красителя *trans*-14 электронная плотность на атоме O, входящем в структуру хромофора и находящимся в *para*-положении по отношению к связи C=C, уменьшается, что вызывает ослабление координационной связи иона металла с этим атомом O. Это приводит к изменению равновесного положения иона металла в макротетрацикле, когда он связан преимущественно с четырьмя из пяти атомов O фрагмента 15-краун-5-эфира. Наблюдаемое явление можно таким образом определить как фотоиндуцированную рекоординацию катиона металла.

Интересный случай рекоординации в основном и возбужденном состояниях мы наблюдали на примере *trans*-6 (см. лит.²⁰). Проведенный нами анализ формы спектра поглощения (см. рис. 4, а) показал, что длинноволновое плечо, которое имеет полоса с максимумом при 410 нм, нельзя отнести к остаточному поглощению свободного лиганда. Этот вывод подтверждается тем, что вычисленный спектр практически совпадает с экспериментальным, который был получен при добавлении к раствору *trans*-6 большого количества $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ($C_M = 0.5$ моль \cdot л⁻¹).

Происхождение полосы малой интенсивности можно, по-видимому, объяснить существованием термодинамического равновесия между двумя формами комплекса. В основной форме, которой соответствует ДПП с максимумом при 410 нм, ион Ca^{2+} эффективно взаимодействует с атомом N краун-эфирного фрагмента. В другой форме координационная связь с атомом N ослаблена, но сохраняется взаимодействие с атомами O (схема 8). Влияние катиона на электронное строение хромофора во втором случае значительно слабее.

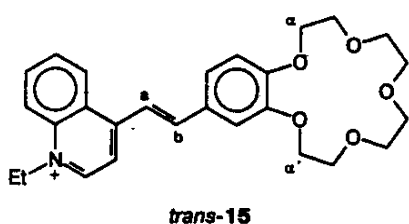




На рис. 4, *b* представлена зависимость спектра флуоресценции *trans-6* от концентрации ионов Ca²⁺. Поскольку при фотовозбуждении *trans-6* электронная плотность на атоме N уменьшается, можно допустить, что в возбужденном состоянии равновесие будет сдвигаться в сторону комплекса с отсутствующей координационной связью. Эта форма комплекса, по-видимому, вносит основной вклад в спектр флуоресценции, и поэтому при комплексообразовании положение полосы флуоресценции *trans-6* изменяется незначительно.

Спектры ЯМР ¹H комплексов КСК с ионами металлов

Спектроскопия ЯМР дает богатую информацию о строении и реакционной способности металлокомплексов³³. Нами было показано, что добавление солей щелочных и щелочноземельных металлов к растворам КСК в MeCN-d₃ приводит к смещению всех сигналов протонов в спектрах ЯМР ¹H лигандов в слабое поле³⁴. Наибольшее смещение претерпевают сигналы протонов метиленовых групп, особенно находящихся в α- и α'-положениях краун-эфирного фрагмента (см., например, рис. 8)^{34,35}.



По мере удаления от краун-эфирного фрагмента изменения химических сдвигов протонов становятся меньше (см. протоны бензольного цикла бензокраун-

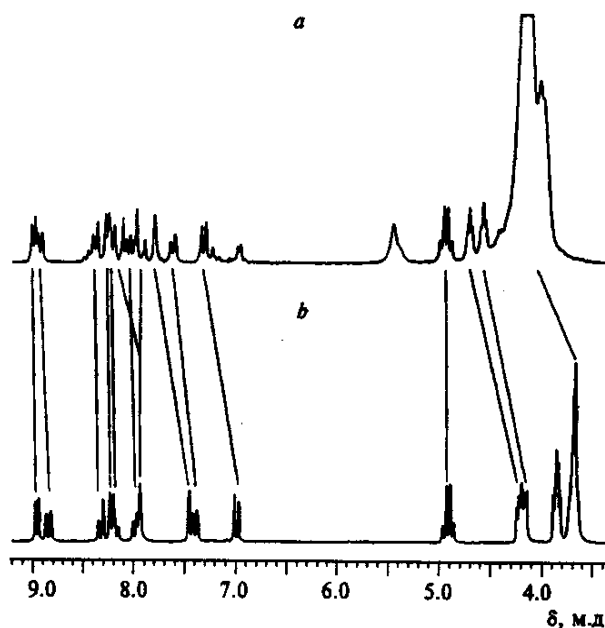


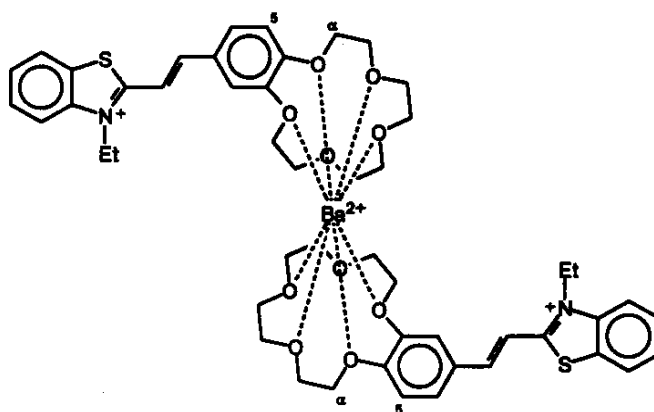
Рис. 8. Спектры ЯМР ¹H (*trans-15*) · Mg²⁺ (*a*) и *trans-15* (*b*) в MeCN-d₃ при T = 295 К. Прямыми линиями соединены сигналы одних и тех же протонов.

ун-эфирного фрагмента), но еще достаточно заметны для H(a) и H(b). Это может быть связано с эффективной передачей электроноакцепторного влияния связанного в комплекс катиона металла по цепи сопряжения хромофора.

Изменения химических сдвигов протонов КСК заметно больше в MeCN-d₃, чем в метаноле-d₄, что может свидетельствовать о большей прочности комплексов в этом растворителе. Мы обнаружили согласованность некоторых данных ЯМР ¹H и УФ-спектроскопии при исследовании комплексообразования КСК, что указывает на общую природу этих спектральных эффектов. Наибольшая корреляция прослеживается между сдвигами ДПП и изменениями химических сдвигов протонов метиленовых групп α, α', которые непосредственно связаны с цепочкой сопряжения хромофора. Следует отметить, что метод ЯМР ¹H позволяет фиксировать более тонкие изменения структуры КСК при комплексообразовании.

Особенно эффективным при изучении стехиометрии комплексообразования КСК оказался метод ЯМР ¹H-титрования, который позволяет изучать этот процесс при значительно более высоких концентрациях красителя (C₁ > 10⁻² моль · л⁻¹), чем УФ-спектроскопия³⁴. Так, например, анализ спектров ЯМР ¹H *trans-5* в присутствии Ba(ClO₄)₂ показал, что изменение монотонного характера зависимости Δδ от [Ba²⁺]/[L] для сигналов всех протонов наблюдается в области значений [Ba²⁺]/[L], близких к 0.5 и 1.0 (рис. 9). По-видимому, в первом случае образуется координационное соединение с соотношением M/L = 0.5, в котором ион Ba²⁺ находится между краун-эфирными полостями двух молекул *trans-5*, образуя структуру типа сэндвича.

Второй случай соответствует ранее обнаруженному методом УФ-спектроскопии координационному соединению состава BaL (см. лит.¹⁹), обладающему



структурой полусэндвича или, что менее вероятно из-за большого ионного радиуса Ba^{2+} , инклизивной структурой.

Нами были также получены комплексы Cu^{2+} с рядом азот- и серосодержащих краун-соединений, являющихся основными фрагментами исследуемых КСК, установлено влияние природы гетероатомов и размера макрогетероцикла на электронную структуру комплексов методами ЭПР и оптической спектроскопии³⁶. В рамках метода МО ЛКАО из g - и A -тензоров и оптических данных оценены доли неспаренного электрона на орбиталях σ - и π -типа Cu^{2+} и лигандов. Изученные комплексы имеют значительно большую ковалентность σ - и π -связывания по сравнению с краун-эфиром, содержащими только атомы O. Таким образом, спектроскопия ЭПР может стать полезным методом исследования комплексов КСК с парамагнитными ионами металлов.

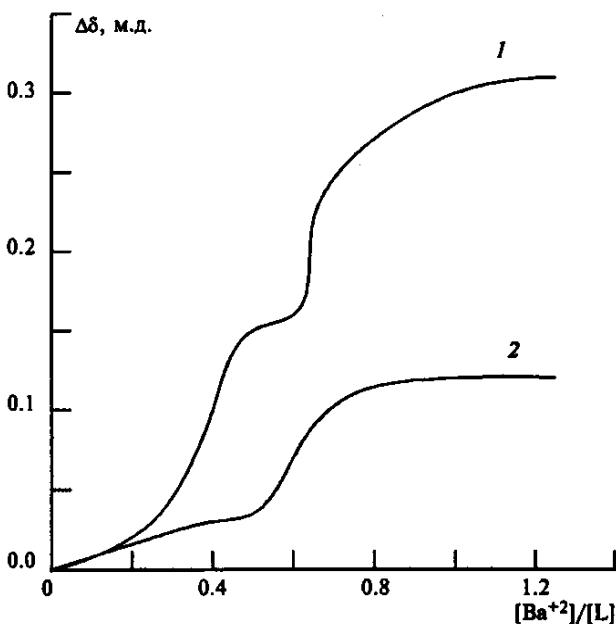


Рис. 9. Зависимость величины смещения сигналов α - CH_2 (1) и H(5) (2) в спектре ЯМР 1H *trans*-5 от соотношения концентраций $Ba(ClO_4)_2$ и *trans*-5 в $MeCN-d_3$ при $T = 295$ К.

Исследование КСК и их комплексов с ионами металлов методом комбинационного рассеяния

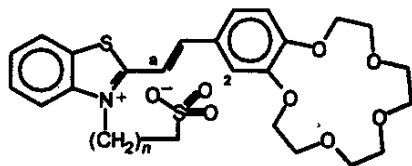
Спектры комбинационного рассеяния КСК ряда бензотиазола и индолина в области $300-1750$ cm^{-1} были получены с использованием нескольких длин волн возбуждения³⁷⁻³⁹. Образование комплекса между молекулой красителя и Mg^{2+} в $MeCN$ приводит к внутримолекулярному переносу электронной плотности. Это проявляется в спектрах КР как сдвиг в низкочастотную область линии, отнесенной к колебаниям $Ph-O$ в краун-эфирном фрагменте, и сдвиг в высокочастотную область нескольких линий, связанных с фрагментом $Ph-N^+=C-C=C-Ph$, включающим бензольный цикл, связи $C=C$ и $+N=C$. Эти изменения в частотах линий КР находятся в соответствии с изменениями в положениях максимумов ДПП, которые мы наблюдали ранее в зависимости от структуры КСК, при комплексообразовании с Mg^{2+} и при варьировании полярности растворителя.

Полученные результаты демонстрируют чувствительность спектров КР к изменениям структуры и характера связей этих фотохромных ионофоров, происходящих при связывании ионов металлов, и свидетельствуют о высокой информативности этого метода при изучении сложных сопряженных процессов фотонизомеризации и комплексообразования КСК.

Спектры поглощения и комплексообразование *cis*-изомеров бетанинов КСК, образование анион-«накрытых» комплексов

Известно, что ионофоров, содержащие краун-эфирный фрагмент и функциональную группу в пространственно доступном положении, выступающую в качестве дополнительного лиганда при комплексообразовании (ларинатные краун-эфиры), оказываются более эффективными рецепторами катионов металлов⁴⁰. Мы предположили, что синтез КСК с терминальными анионными группами позволит получить фотохромные краун-эфиры, способные при фотооблучении «надевать» в *cis*-форме и «снимать» в *trans*-форме свою «анионную шапочку», что, в свою очередь, даст возможность управлять с помощью света связыванием катионов металлов. С этой целью

были синтезированы бетаины КСК *trans*-16–18 (см. лит. 41–43), сульфогруппа которых при определенных условиях может являться дополнительным лигандом при комплексообразовании катиона щелочноземельного металла.



trans-16–18

$n = 1$ (16), 2 (17), 3 (18)

Согласно данным ЯМР ^1H , *trans*-16–18 имеют в растворе в MeCN-d_3 *транс*-конфигурацию. Сульфогруппа *N*-заместителя образует внутримолекулярную ионную пару с положительно заряженным атомом *N* гетероцикла. Об этом свидетельствуют значительные изменения химических сдвигов протонов *H*(а) и *H*(2) при добавлении в раствор *trans*-17,18 в MeCN-d_3 небольшого количества D_2O , которая вызывает, по-видимому, диссоциацию ионной пары, в то время как химические сдвиги протонов *trans*-5 остаются в этих условиях практически неизменными³⁵.

Из спектров поглощения, которые приведены на рис. 10, видно, что в MeCN максимумы ДПП свободных *trans*-17 и *cis*-17 отстоят друг от друга всего

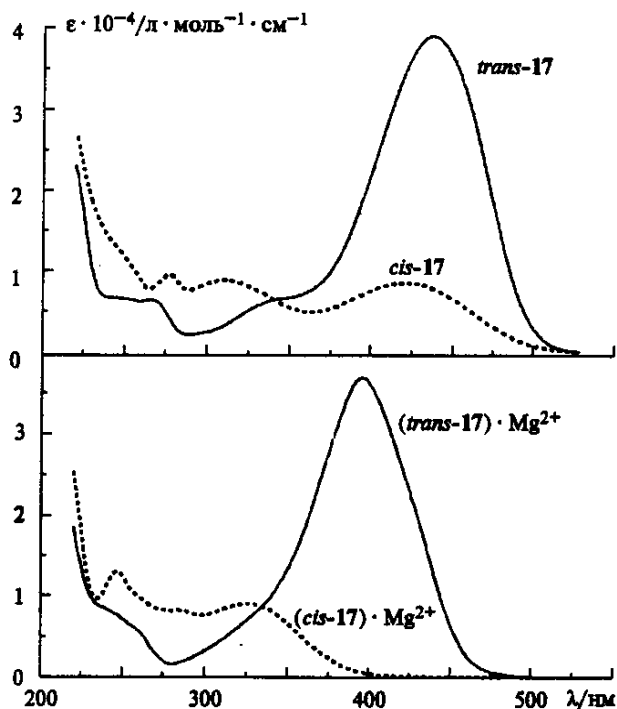


Рис. 10. Спектры поглощения *trans*-17 и *cis*-17 и их комплексов с Mg^{2+} в MeCN при $C_L = 2 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$ и $C_M = 1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$.

на 15 нм. В то же время гипсохромный сдвиг ДПП комплексов (*cis*-17) \cdot Mg^{2+} относительно (*trans*-17) \cdot Mg^{2+} достигает^{41,42} 70 нм. Такая же картина наблюдается и для комплексов с ионами Ca^{2+} и Ba^{2+} . Максимумы ДПП *cis*-17 и его комплексов с ионами Ba^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} регистрируются при 421, 338, 325 и 321 нм соответственно.

Константы устойчивости для (*cis*-17,18) \cdot Mg^{2+} настолько велики, что находятся за пределами чувствительности метода прямого титрования раствором $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, поэтому для их измерения был применен метод титрования раствором лиганда-конкурента. Реакционная схема для этой системы включает помимо процесса схемы 3 равновесие с лигандом конкурентом (L^1) (схема 9).

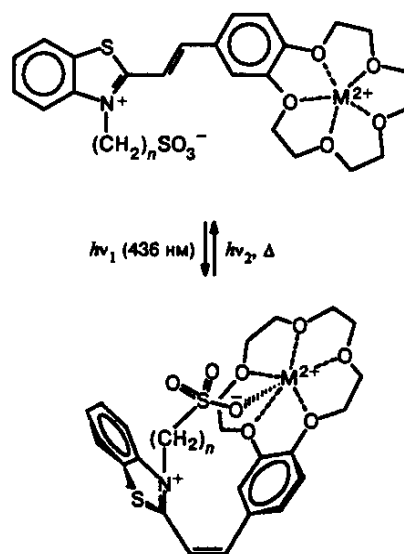
Схема 9



В качестве конкурента использовали Б15К5, константа устойчивости которого с Mg^{2+} предварительно была измерена методом прямого титрования раствором соли металла.

Экспериментальные зависимости степени комплексообразования *cis*-17 и *cis*-18 от концентрации добавленного Б15К5 хорошо соответствовали теоретическим кривым, которые были рассчитаны исходя из принятой схемы. Полученные значения констант $\lg K_C$ для комплексов (*cis*-17) \cdot Mg^{2+} и (*cis*-18) \cdot Mg^{2+} равны 9.4 и 10.3 соответственно. Наблюдаемые эффекты приписаны образованию в (*cis*-17,18) \cdot Mg^{2+} внутримолекулярной координационной связи (ВКС) между сульфогруппой и катионом, расположенным в полости краун-эфирного фрагмента (схема 10).

Схема 10

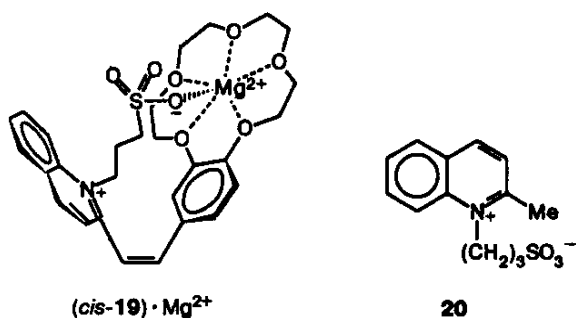


Анион «накрытый»
(*cis*-17,18) \cdot M^{2+}

Рост устойчивости комплексов с ВКС при переходе от $(cis-17) \cdot Mg^{2+}$ к $(cis-18) \cdot Mg^{2+}$ обусловлен уменьшением стерического напряжения в хелатном макроцикле при увеличении его размера⁴³. Из-за относительно небольшой длины *N*-ω-сульфоалкильного заместителя (спейсера) координационная связь может образоваться только при значительном скручивании отдельных частей хромофора вокруг ординарных связей С—С (этиленовый фрагмент—гетероциклический остаток и этиленовый фрагмент—бензокраун-эфирный остаток) и, следовательно, при сильном нарушении сопряжения в хромофоре. Стабилизация скрученной конформации *cis*-17,18, по-видимому, и является причиной наблюдаемых спектральных изменений при образовании анион-«накрытых» $(cis-17,18) \cdot Mg^{2+}$.

Природа этих изменений была изучена нами с использованием метода молекулярной механики путем компьютерного моделирования комплексов *cis*-изомеров КСК с катионами металлов, а также с помощью квантово-химических расчетов спектров поглощения $(cis-17,18) \cdot Mg^{2+}$. Выяснилось, что гипсохромные сдвиги ДПП этих комплексов на самом деле не являются таковыми, а связаны с резким уменьшением интенсивности полосы переноса заряда из-за нарушения сопряжения в хромофоре⁴⁴.

С целью экспериментальной оценки степени нарушения сопряжения в хромофоре при образовании анион-«накрытых» комплексов *cis*-изомерами КСК нами были сопоставлены их спектры со спектрами, полученными сложением спектров поглощения бетаинов гетероциклических оснований и комплекса Б15К5 с Mg^{2+} . Во всех случаях такие теоретические спектры качественно воспроизводили спектры поглощения анион-«накрытых» комплексов КСК (см., например, рис. 11). Вместе с тем интегральная интенсивность полос в экспериментальных спектрах была заметно больше, по-видимому, вследствие того, что длинноволновые полосы переноса заряда в анион-«накрытых» комплексах КСК не исчезают полностью, что указывает на наличие некоторого остаточного сопряжения в скрученных конформациях анион-«накрытых» комплексов КСК с Mg^{2+} (см. лит.⁴⁵).



При увеличении концентрации $Mg(ClO_4)_2$ до $C_M > 1 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л⁻¹ в растворе анион-«накрытого» $(cis-17) \cdot Mg^{2+}$ ($C_L = 2 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л⁻¹) поглощение в длинноволновой части спектра начинает заметно возрастать и при $C_M = 0,5$ моль \cdot л⁻¹ спектр комплекса принимает совершенно иную форму. Эти спектральные изменения приписаны разрушению ВКС в результате взаимодействия сульфогруппы с

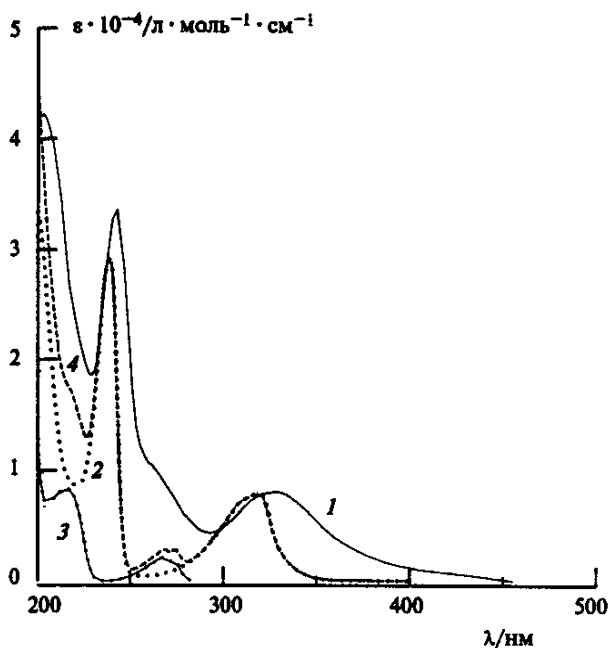
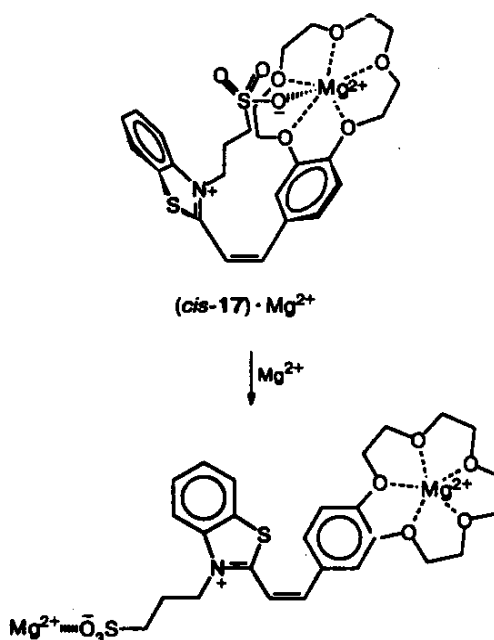


Рис. 11. Спектры поглощения в MeCN: 1 — комплекс *cis*-19 с Mg^{2+} , $C_L = 2,07 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л⁻¹ и $C_M = 1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹; 2 — бетаин 20, $C_0 = 2,01 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л⁻¹; 3 — комплекс Б15К5 с Mg^{2+} , $C_0 = 10^{-5}$ моль \cdot л⁻¹ и $C_M = 10^{-2}$ моль \cdot л⁻¹; 4 — теоретический спектр $(cis-19) \cdot Mg^{2+}$, полученный сложением спектров поглощения бетаина 20 и комплекса Б15К5 с Mg^{2+} .

избыточными ионами Mg^{2+} . При разрыве ВКС восстанавливается конформация хромофора, близкая к планарной, и, следовательно, восстанавливается сопряжение в хромофоре⁴¹ (схема 11).

Схема 11

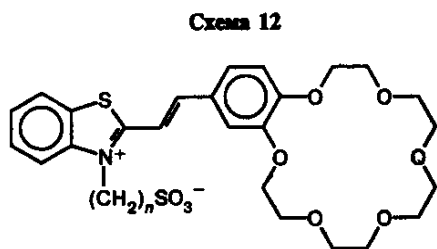


Наоборот, спектры поглощения $(cis-5) \cdot Mg^{2+}$ и $(cis-16) \cdot Mg^{2+}$ практически не зависят от избыточной концентрации $Mg(ClO_4)_2$ и по форме близки к соответствующему спектру $(cis-17) \cdot Mg^{2+}$, полученному при $C_M = 0.5$ моль \cdot л $^{-1}$. Это связано с тем, что структура хромофора в $cis-5$ и $cis-16$ такая же, как и у $cis-17$, однако образование ВКС в комплексах этих соединений с Mg^{2+} невозможно, поскольку в $cis-5$ отсутствует сульфогруппа, а $cis-16$ имеет слишком короткий спейсер.

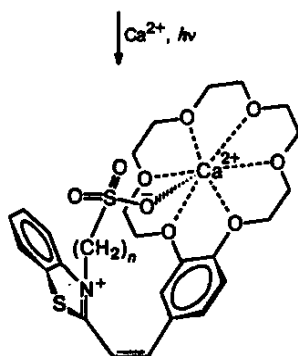
Спектральные данные, полученные для комплексов $cis-18$, в общих чертах совпадают с приведенными выше для комплексов $cis-17$. Поэтому сделано заключение, что, во-первых, в комплексах $cis-18$ также может реализоваться ВКС и, во-вторых, длина $N-4$ -сульфобутильного спейсера еще недостаточна для того, чтобы ВКС образовалась без сильного скручивания фрагментов хромофора.

Синтез анион-«накрытых» комплексов *цис*-изомеров КСК является ион-селективной реакцией. Так, в отличие от $cis-17,18$ добавление $Mg(ClO_4)_2$ в растворы $cis-21,22$ не приводит к заметному изменению спектров поглощения, поскольку краун-эфирный фрагмент $cis-21,22$ практически не способен связывать Mg^{2+} , диаметр которого значительно меньше размера полости 18-краун-6-эфира.

Наоборот, для комплексов $cis-21,22$ с Ca^{2+} равновесие в разбавленных растворах полностью смещено в сторону анион-«накрытых» комплексов, в которых образование ВКС приводит к скручиванию фрагментов КСК с нарушением сопряжения в хромофоре (схема 12). Здесь наличие ВКС также обеспечивает значительно более высокую устойчивость $(cis-21,22) \cdot Ca^{2+}$ относительно $(trans-21,22) \cdot Ca^{2+}$ (см. лит.⁴⁶).

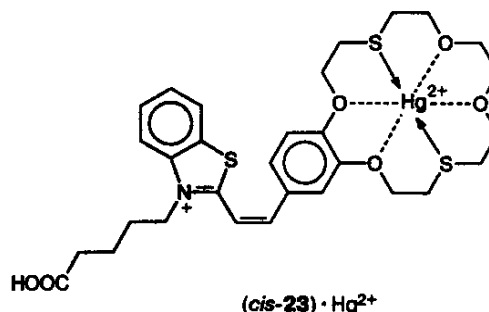


$trans-21$ ($n = 3$), $trans-22$ ($n = 4$)



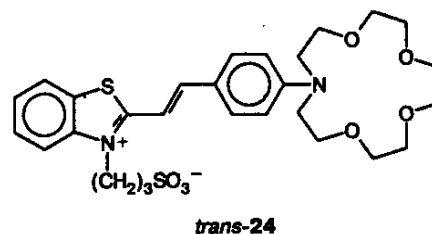
КСК $cis-23$ содержит дитиакраун-эфирный фрагмент, способный к селективному комплексообразованию с Hg^{2+} , и в качестве спейсера $N-4$ -карбоксивутильный заместитель. Изучение спектральных

свойств комплекса $(cis-23) \cdot Hg^{2+}$ позволяет сделать вывод, что сопряжение в хромофоре этого комплекса не нарушено, а структура хромофора близка к планарной²⁵. По-видимому, в MeCN карбоксильная группа $cis-23$ не может диссоциировать и соответственно образовывать анион-«накрытый» комплекс



Рассмотренные выше анион-«накрытые» комплексы получали^{41,43} облучением растворов комплексов *транс*-изомеров КСК с катионами металлов светом с $\lambda = 436$ нм.

Принципиально важным является синтез и исследование КСК, способных к молекулярному фотопереключению в красной области спектра. Введение донорного атома N, имеющего неподеленную электронную пару (НЭП), в *пара*-положение к связи C=C хромофора КСК позволяет получить фотохромный переход в этой области. На примере фотохромного красителя $trans-24$ нами исследовано влияние атома N краун-эфирного фрагмента, а также природы катиона металла на фотоизомеризацию и образование анион-«накрытых» комплексов²².



При $C_M/C_L = 1.5$ ($M = Ca^{2+}$) и при содержании $cis-24$, не превышающем 20% от общей концентрации красителя, темновая зависимость оптической плотности раствора имеет моноэкспоненциальный вид. Константа скорости *цис*-*транс*-изомеризации составляет $9.0 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$. Подставляя это значение в формулу (3), можно оценить снизу константу устойчивости комплексов $cis-24$ с Ca^{2+} и получить $lgK > 6.3$, т.е. при переходе от $cis-6$ к $cis-24$ устойчивость комплексов возрастает более чем на три порядка. Этот эффект можно, по-видимому, объяснить образованием ВКС в комплексах $cis-24$ между ионом Ca^{2+} , находящимся в полости краун-эфирного фрагмента, и сульфогруппой спейсера.

При облучении раствора 24 с Ca^{2+} светом с $\lambda = 546$ нм в условиях, когда равновесие для *транс*-изомера смещено в сторону мономерных комплексов (при $C_L = 1 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$ и $C_M = 1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$), устанавливается *транс*-*цис*-фото-стационарное состояние, которое, как видно из рис. 12, сильно сдвинуто в сторону *цис*-изомера (>97%).

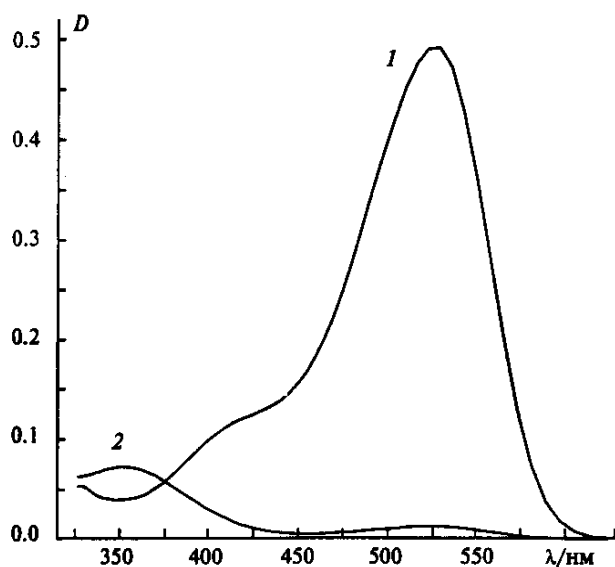
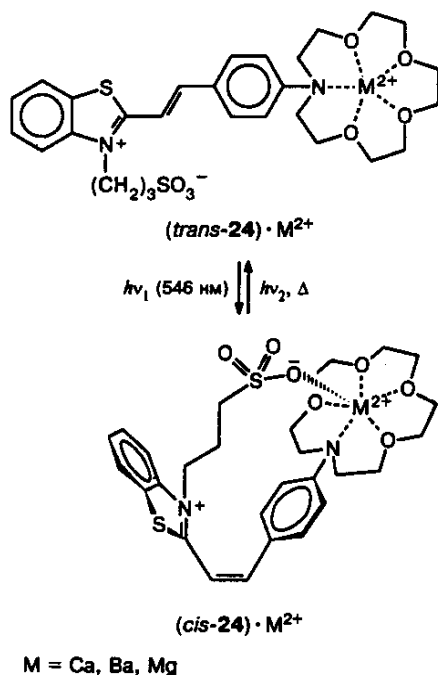


Рис. 12. Спектры поглощения красителя **24** в MeCN ($C_L = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$) в присутствии $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ при $C_M/C_L = 100$; 1 — *транс*-изомер, 2 — *транс-цис*-фотостационарное состояние, образующееся при облучении светом с длиной волны $\lambda = 546$ нм и интенсивностью $\sim 1 \cdot 10^{16}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$.

В спектре $(\text{cis-24}) \cdot \text{Ca}^{2+}$ имеется полоса средней интенсивности с максимумом в области 350–360 нм, а в длинноволновой части спектра остаточное поглощение чрезвычайно мало. Очень большой гипсохромный сдвиг на 170 нм при переходе от $(\text{cis-24}) \cdot \text{Ca}^{2+}$ к $(\text{trans-24}) \cdot \text{Ca}^{2+}$ (схема 13), как и в случае красителей **17**, **18**, можно, по-видимому, объяснить образованием анион-«накрытого» комплекса, в котором молекула красителя приобретает скрученную конформацию с сильным нарушением сопряжения в хромофоре²².

Схема 13



Катионы щелочноземельных металлов оказывают значительное ингибирующее влияние на *цис*—*транс*-изомеризацию **24**, что свидетельствует о взаимодействии этих катионов с азакраун-эфирным фрагментом *cis-24* и образовании анион-«накрытых» комплексов. Максимальный эффект отмечается в случае ионов Ca^{2+} , которые, как известно⁴⁷, в ряду катионов щелочноземельных металлов дают наиболее устойчивые комплексы с аза-15-краун-5-эфирами.

При увеличении концентрации комплексов *cis-17,18* с Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} в MeCN до $C_L > 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ и при незначительном избытке $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ спектр поглощения испытывает изменения, аналогичные тем, которые имели место при добавлении большого избытка соли. Этот эффект был приписан разрыву ВКС с восстановлением конформации хромофора, близкой к планарной. Высказано предположение, что причиной разрыва ВКС является образование димерных комплексов $\{(\text{cis-17,18}) \cdot \text{M}^{2+}\}_2$, содержащих две межмолекулярные координационные связи (МКС) (см. лит.^{23,48}).

После разбавления концентрированного раствора $\{(\text{cis-17,18}) \cdot \text{M}^{2+}\}_2$ до $C_L \approx 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$ восстанавливается спектр поглощения, характерный для анион-«накрытых» комплексов с ВКС (рис. 13).

Временная зависимость оптической плотности на всех длинах волн хорошо описывается кинетикой первого порядка с константой скорости $k_d = 1.8 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, которая не зависит от степени разбавления раствора в диапазоне $10^{-5} < C_L < 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$. Значение k_d для $\{(\text{cis-18}) \cdot \text{Mg}^{2+}\}_2$ при аналогичных условиях эксперимента практически не отличается от приведенного выше для $\{(\text{cis-17}) \cdot \text{Mg}^{2+}\}_2$.

При добавлении $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в разбавленный раствор *cis-17,18* спектр поглощения мгновенно принимает форму, характерную для мономерного анион-«накрытого» комплекса с ВКС. Следовательно, процесс образования ВКС не является лимитирующей стадией темновой реакции, наблюдаемой после разбавления концентрированного раствора $\{(\text{cis-17,18}) \cdot \text{Mg}^{2+}\}_2$. В соответствии с этими данными сделан вывод, что темновая реакция лимитирует-

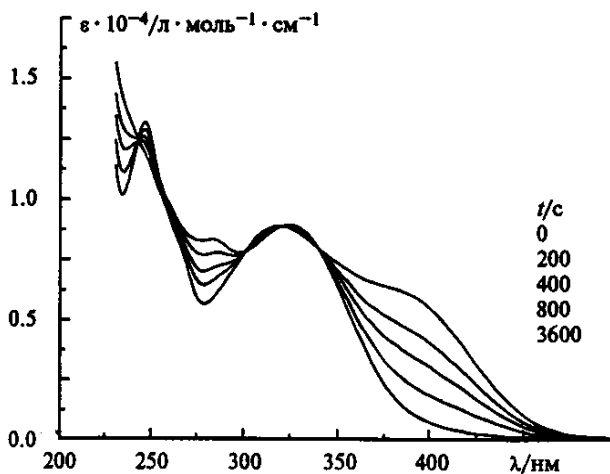
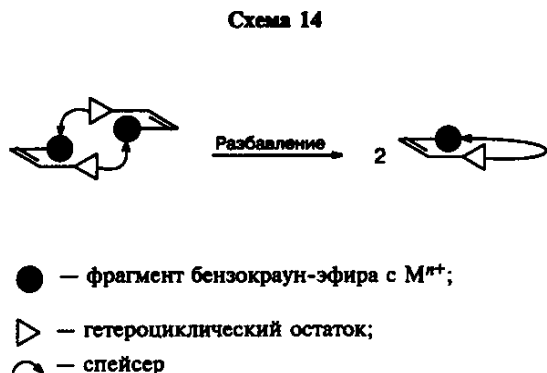


Рис. 13. Временная зависимость изменения спектра поглощения $\{(\text{cis-17}) \cdot \text{Mg}^{2+}\}_2$ после разбавления раствора с концентрацией $C_L = 2.2 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ до $C_L = 5.9 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$ при избытке $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ($C_M = 1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$) в MeCN при $T = 295$ К.

ся скоростью перехода димерного комплекса в мономерный (диссоциацией димеров) (схема 14), а измеренные величины k_d являются константами скорости диссоциации $[(cis-17,18) \cdot Mg^{2+}]_2$.



Для димерных комплексов *cis*-17,18 с ионами Ca^{2+} и Ba^{2+} значение k_d оказалось много выше, чем в случае Mg^{2+} . Время, прошедшее с момента разбавления растворов до начала записи спектра (5–10 с), превышало время жизни этих димерных комплексов.

**Комплексообразование
транс-изомеров бетанинов КСК и их самосборка
 в димерные комплексы**

Проведенное нами рентгеноструктурное исследование *trans*-1 показало, что молекулы красителя расположены в монокристалле парами «голова-к-хвосту» так, что этиленовые связи находятся друг над другом (рис. 14)^{12,13}. Можно было предположить, что в случае растворов *транс*-изомеров бетанинов КСК возникновению димеров может способствовать образование МКС между сульфогруппой одной молекулы красителя и катионом из полости краун-эфирного фрагмента другой молекулы красителя.

После кратковременного облучения разбавленных растворов $(trans-17,18) \cdot Mg^{2+}$ происходят^{23,48} медленные темновые изменения в спектрах поглощения (рис. 15). Временная зависимость оптической плотности на всех длинах волн хорошо описывается

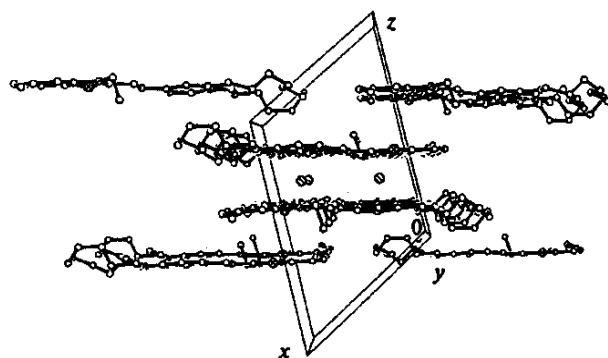


Рис. 14. Способ упаковки (без атомов водорода) в монокристалле *trans*-1 и анионов иода в проекции на плоскость (xOz).

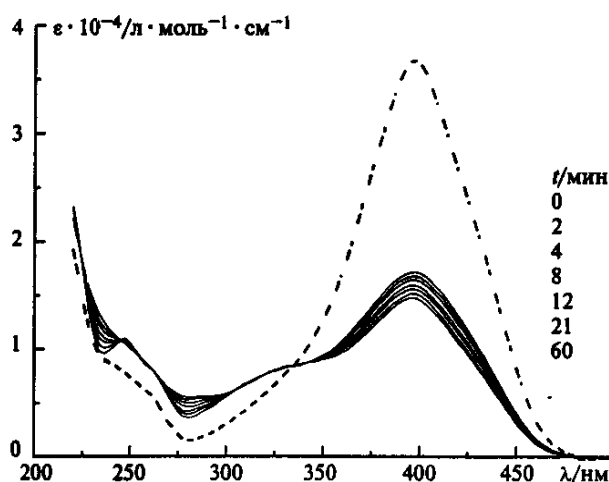
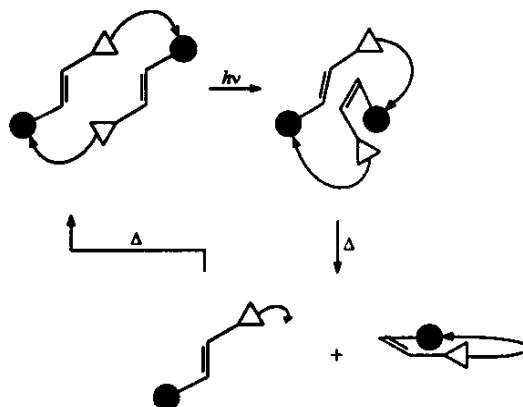


Рис. 15. Темновые изменения спектра поглощения после облучения раствора $[(trans-17) \cdot Mg^{2+}]_2$ ($C_L \approx 2 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $C_M = 1.2 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$) в MeCN светом с $\lambda = 436$ нм в течение 5 с ($I = 6 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$) при $T = 295$ К. Спектр исходного раствора показан пунктирной линией.

кинетикой первого порядка с константой скорости $1.5 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, которая не зависит от глубины *транс*—*цис*-фотоизомеризации. Полученное значение константы скорости очень близко к значению k_d , измеренному для $[(cis-17) \cdot Mg^{2+}]_2$.

На основании этих данных был сделан вывод, что $(trans-17,18) \cdot Mg^{2+}$ даже в разбавленных растворах, по-видимому, димеризованы за счет образования двух МКС такого же типа, как и в димерных комплексах *цис*-изомеров, причем при *транс*—*цис*-фотоизомеризации МКС сохраняются. Получающиеся в процессе реакции димерные комплексы, включающие молекулы *цис*-изомера, медленно диссоциируют, поскольку для *цис*-изомера равновесие в разбавленном растворе полностью сдвинуто в сторону мономерных анион-«накрытых» комплексов. Именно этот процесс и является причиной темновых изменений спектров поглощения после облучения растворов $[(trans-17,18) \cdot Mg^{2+}]_2$ (схема 15).

Схема 15

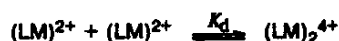


Амплитуда темновых изменений оптической плотности на фиксированной длине волны в соответствии со сделанным выше предположением должна определяться степенью димеризации комплексов *trans*-изомеров КСК с ионами металлов в исходном растворе (до облучения). Экспериментальные зависимости этой амплитуды от исходной концентрации $(trans-17,18) \cdot Mg^{2+}$ позволили оценить величину равновесной константы димеризации (lgK_d), которая составила 5.5 и 7.0 соответственно¹⁹. Значительный рост устойчивости димерных комплексов при переходе от $[(trans-17) \cdot Mg^{2+}]_2$ к $[(trans-18) \cdot Mg^{2+}]_2$, по-видимому, можно объяснить снижением стерических напряжений при увеличении размера псевдомакроцикла, состоящего из двух молекул *trans*-17,18 и двух ионов Mg^{2+} .

Получены доказательства образования димерных комплексов также на поверхности серебра при адсорбции на электрохимическом электроде при изучении спектров гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) *trans*-17,18 и их комплексов с Mg^{2+} в диапазоне концентраций 10^{-4} – 10^{-8} моль \cdot л⁻¹.⁴⁹ Было найдено, что в случае *trans*-17 при $C_L = 10^{-5}$ моль \cdot л⁻¹ в MeCN и при отношении $C_M/C_L = 3$ –9 комплексы $(trans-17) \cdot Mg^{2+}$ объединяются в димерные комплексы $[(trans-17) \cdot Mg^{2+}]_2$ по типу «голова-к-хвосту». Значительный избыток Mg^{2+} ($C_M/C_L > 100$) приводит к диссоциации димерных комплексов с образованием $(trans-17) \cdot 2Mg^{2+}$.

Оказалось, что при определении констант устойчивости K_1 для $(trans-17,18) \cdot Mg^{2+}$ наряду с равновесием схемы 3 необходимо также учитывать процесс димеризации (схема 16).

Схема 16



В расчетах не учитывалось взаимодействие с ClO_4^- , которым можно пренебречь из-за очень высокой устойчивости $(trans-17,18) \cdot Mg^{2+}$.

Для $(trans-16) \cdot Mg^{2+}$ экспериментальные кривые комплексообразования и рассчитанные по ним значения констант устойчивости практически не отличались от полученных для $(trans-5) \cdot Mg^{2+}$.

Анализ экспериментальных зависимостей α от C_M для взаимодействия *trans*-17,18 с ионами Ca^{2+} и Ba^{2+} показал, что в реакционной схеме этих процессов следует дополнительно учитывать образование комплексов L и M^{2+} типа сэндвича стехиометрии 2:1 (схема 17).

Схема 17



Надежным доказательством получения $(trans-17,18)_2 \cdot Ba^{2+}$ служит тот факт, что расход *trans*-17,18 при небольших α заметно превышает расход добавляемого $Ba(ClO_4)_2$. Было сделано предположение, что в этом случае процессом димеризации

Таблица 3. Константы устойчивости комплексов *trans*-16–18 и B15K5 с катионами щелочноземельных металлов в MeCN при $T = 295$ К

КСК	M^{2+}	$C_L \cdot 10^{-5}$ /моль \cdot л ⁻¹	lgK_1^*	lgK_1	lgK_2
B15K5	Mg^{2+}	1.0	7.2 (7.3)	—	—
<i>trans</i> -16	Mg^{2+}	2.2	4.7	—	—
	Ca^{2+}	2.1	4.0	2.7	—
	Ba^{2+}	2.0	3.7	2.9	—
<i>trans</i> -17	Mg^{2+}	0.4	6.7 (6.65)	—	—
	Ca^{2+}	1.9	6.0	—	3.7
	Ba^{2+}	2.0	5.7	—	5.0
<i>trans</i> -18	Mg^{2+}	0.4	6.6 (6.7)	—	—
	Ca^{2+}	2.1	6.0	—	3.7
	Ba^{2+}	2.0	5.7	—	5.0

* В скобках приведены значения lgK_1 , которые были получены методом титрования раствором лиганда-конкурента.

комплексов при расчете констант устойчивости можно пренебречь. Поэтому расчет констант K_1 и K_2 (табл. 3) проводили, исходя из схемы, включающей только равновесия схем 3 и 17.

Для изучения комплексообразования *trans*-17,18 с Mg^{2+} , как и в случае анион-«накрытых» (*cis*-17,18) $\cdot Mg^{2+}$ был дополнительно использован метод титрования раствора комплекса раствором лиганда-конкурента (B15K5). Реакционная схема для этой системы включает помимо процессов схем 3 и 16 равновесие схемы 9.

Для примера на рис. 16 точками дана экспериментальная зависимость α от концентрации добавленного конкурента C_c для $(trans-17) \cdot Mg^{2+}$. Приближение этой зависимости к теоретической кривой проводили с использованием измеренной фотохи-

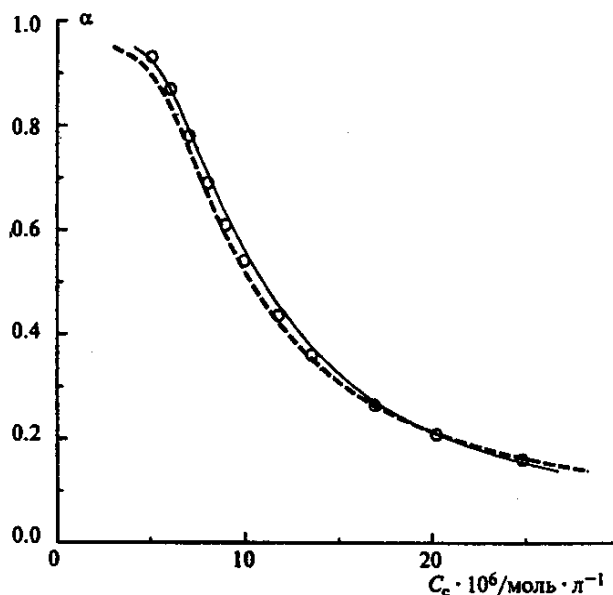


Рис. 16. Зависимость степени комплексообразования *trans*-17 с Mg^{2+} от концентрации конкурента B15K5 (C_c) при постоянных $C_L = 4.2 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л⁻¹ и $C_M = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л⁻¹ в MeCN при $T = 295$ К (точки). Сплошная и пунктирная линии — приближения экспериментальных зависимостей с использованием схемы 16 и соответственно упрощенной схемы, включающей только равновесия схем 3 и 9.

мическим методом константы K_4 . Это наилучшее приближение дано сплошной линией.

Рассчитанные значения K_1 для *trans*-17 и Б15К5 хорошо согласуются с соответствующими величинами, найденными при экспериментах по прямому титрованию (см. табл. 3). Аналогичные результаты были получены и для (*trans*-18) · Mg²⁺.

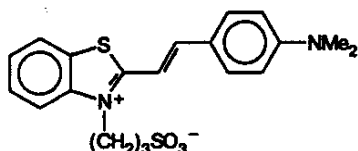
Введение сульфогруппы в положение 2 *N*-этильного заместителя КСК (переход от *trans*-5 к *trans*-16) практически не влияет на константу устойчивости комплексов L · M²⁺ (1 : 1). Однако увеличение длины спейсера всего на одно метиленовое звено (переход к *trans*-17) приводит к резкому росту K_1 . При увеличении длины спейсера еще на одно метиленовое звено (переход к *trans*-18) K_1 практически не изменяется. Устойчивость комплексов КСК с Ba²⁺ стехиометрии 2 : 1 (типа сэндвича) также не изменяется при переходе от *trans*-17 к *trans*-18. В случае *trans*-5 и *trans*-16 значение K_2 получить не удалось. Однако экспериментальные данные показали, что K_2 так же, как и K_1 , резко возрастает при переходе от *trans*-16 к *trans*-17.

Немонотонный характер зависимости устойчивости комплексов L · M²⁺ (1 : 1 и 2 : 1) от длины *N*-ω-сульфоалкильного спейсера можно, по-видимому, объяснить образованием внутримолекулярной ионной пары между сульфогруппой и четвертичным атомом *N* бензотиазольного остатка или, что менее вероятно, между этой группой и катионом металла, находящимся в полости краун-эфирного фрагмента.

Из табл. 2 и 3 видно, что для *trans*-5,16—18 значение K_1 уменьшается с ростом диаметра иона в ряду Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺. Эти данные подтверждают сделанное из анализа спектральных сдвигов при комплексообразовании ($\lambda_L - \lambda_{LM}$) предположение о том, что полость краун-эфирного фрагмента *trans*-5,16—18 наилучшим образом подходит по размеру для Mg²⁺.

Зависимости спектров поглощения и флуоресценции *trans*-24 от концентрации Ca²⁺ носили более сложный характер. Анализ этих зависимостей показал²⁰, что малые добавки иона Ca²⁺ приводят к образованию агрегатов, в которых на один катион металла может приходиться до четырех молекул красителя. В агрегатах катион не взаимодействует с краун-эфирными фрагментами, а связан только с сульфогруппами молекул *trans*-24. С ростом концентрации Ca²⁺ степень агрегации сначала увеличивается, а затем равновесие смещается в сторону мономерных комплексов A—LM, MA—L и MA—LM, где A—L — молекула *trans*-24 (A — сульфогруппа, L — азакраун-эфирный фрагмент, M — катион металла).

Одной из причин катион-индуцированной агрегации *trans*-24, по-видимому, является более низкая способность азакраун-эфирного фрагмента по сравнению с сульфогруппой к связыванию иона Ca²⁺. Аналогичный эффект катион-индуцированной агрегации установлен также и для красителя *trans*-25.



trans-25

Агрегация молекул *trans*-24,25 может также промотироваться другими двухзарядными катионами, такими как Mg²⁺, Ba²⁺ или Zn²⁺. Напротив, однозарядный катион Na⁺ не вызывал агрегации этих красителей.

Регио- и стереоспецифическое катион-зависимое [2+2]-автофотоциклоприсоединение *trans*-изомеров бетаннов КСК

Стереохимия основного продукта согласованной реакции [2π+2π]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) алкенов, протекающей с участием низшего возбужденного синглетного состояния одной из двух реагирующих молекул, определяется с учетом орбитальной симметрии и орбитального перекрытия^{50,51}. В растворе эти межмолекулярные реакции идут с низким квантовым выходом из-за быстрой дезактивации возбужденного состояния, которая обусловлена реализацией конкурирующих процессов, в первую очередь, реакции *транс*—*цис*-фотоизомеризации и флуоресценции. Межмолекулярные реакции ФЦП, протекающие по согласованному механизму, характеризуются, как правило, низкой регио- и стереоселективностью, так как взаимодействующие молекулы могут иметь различную взаимную ориентацию, а идущая параллельно фотоизомеризация приводит к участию в реакции как *транс*-, так и *цис*-изомеров алкенов⁵¹.

Наиболее изучено регио- и стереоселективное ФЦП производных этилена в молекулярно-организованных микросистемах, когда стереоселективность процесса достигается за счет определенной ориентации молекул в полости матрицы (в обычном или жидком кристалле, в мицелле, на поверхности силикагеля, в комплексе «гость—хозяин»)⁵².

Перспективным инструментом управления регио- и стереоселективностью ФЦП, а также эффективностью его протекания может стать самопроизвольная сборка алкенов в супрамолекулярную структуру с такой предорганизацией реагентов, при которой взаимная ориентация молекул будет благоприятствовать образованию с высоким выходом только одного изомера циклобутана. При определенных обстоятельствах комплексы [(*trans*-17,18) · Mg²⁺]₂ могут служить такими заготовками для синтеза фотоциклоаддуктов. При этом можно было ожидать фотоциклоприсоединения по типу «голова-к-хвосту» в соответствии с наиболее вероятной ориентацией молекул в димерных комплексах.

Действительно, при облучении растворов [(*trans*-17,18) · Mg²⁺]₂ светом с $\lambda = 365$ нм помимо быстрых процессов *транс*—*цис*- и *цис*—*транс*-фотоизомеризации протекает относительно медленная фотореакция^{53,54}. В отличие от *транс*- и *цис*-изомеров (17,18) · Mg²⁺, продукты этой реакции не поглощают свет с $\lambda = 365$ нм (рис. 17), поэтому длительный фотолиз приводит практически к полному фотопревращению исходных КСК. Фотореакция является обратимой, поскольку при облучении ее продуктов светом с $\lambda = 313$ нм образуются исходные КСК.

Строение продуктов фотолиза 26, 27 (схема 18), полученных из [(*trans*-17,18) · Mg²⁺]₂ соответственно, было установлено с применением методик спек-

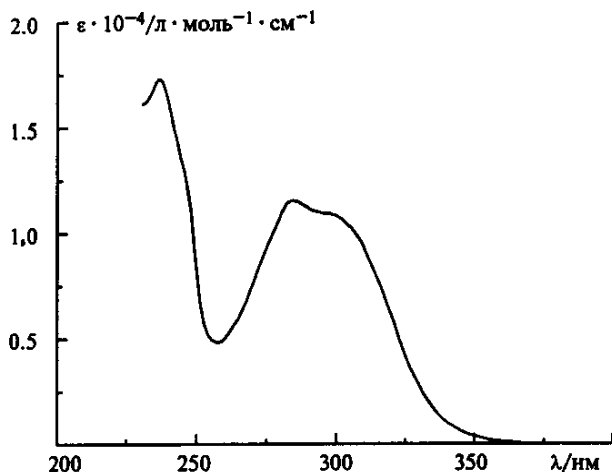
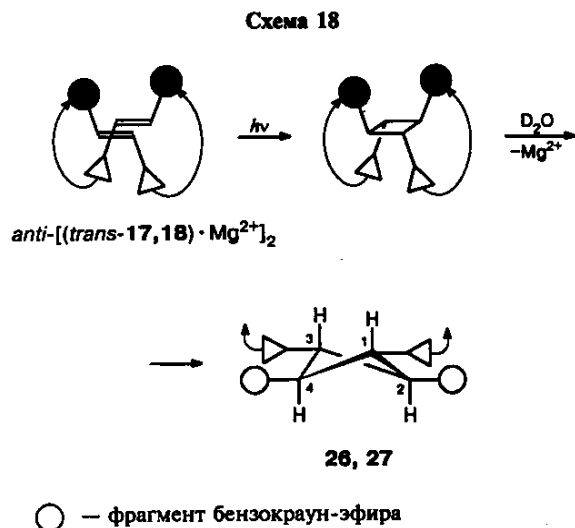


Рис. 17. Спектр поглощения фотопродукта, полученного при фотолизе светом с $\lambda = 365$ нм раствора $[(trans-17) \cdot Mg^{2+}]_2$ ($C_L = 2.0 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $C_M = 1.2 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$) в MeCN при $T = 295$ К.

троскопии ЯМР 1H COSY и NOESY. Для этого в растворы комплексов **26**, **27** с Mg^{2+} в MeCN- d_3 добавляли D_2O . В этих условиях краун-эфирный фрагмент не способен к комплексообразованию с ионами Mg^{2+} , которые сильно сольватированы молекулами D_2O . Независимо от исходной концентрации КСК образуется единственный из 11 теоретически возможных изомеров производных циклобутана **26**, **27**, которому соответствует спектр типа A_2B_2 с КССВ $J_{AB} = 9.9$ Гц.



Проведенный нами методом молекулярной механики конформационный анализ модельного соединения, 1,2,3,4-тетрафенилциклобутана, показал⁵⁵, что для изомера типа **26**, **27** энергия конформера с экваториальными заместителями ниже энергии конформера с аксиальными заместителями на 5.6 ккал \cdot моль $^{-1}$. Конформация с экваториальными заместителями характеризуется внутренним двугранным углом циклобутанового цикла 22.6° и протонной вицинальной КССВ 10.75 Гц (рассчитана с по-

мощью уравнения Карплуса). Соответствующие значения для конформации с аксиальными заместителями равны 17.6° и 2.2 Гц. Близость значения экспериментальной вицинальной КССВ в соединениях **26**, **27** и соответствующей рассчитанной константы для конформации с экваториальными заместителями модельного соединения позволяет сделать вывод об устойчивости соединений **26**, **27** в конформации с экваториальным расположением заместителей.

Полученные циклобутаны **26**, **27** могут быть использованы в качестве нового перспективного типа молекул хозяев (фотопереключаемых рецепторов), которые в конформации с аксиальными краун-эфирными фрагментами будут, по-видимому, обладать значительной селективностью к ионам металлов большого диаметра или даже к небольшим органическим катионам.

Предполагая согласованный механизм реакции $[2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения, можно сделать вывод, что **26**, **27** образуются из $[(trans-17,18) \cdot Mg^{2+}]_2$ с перекрестным расположением молекул по типу *анти*-«голова-к-хвосту».

Для подтверждения того, что в реакции ФЦП участвуют только димерные комплексы *транс*-изомеров КСК, были проведены дополнительные эксперименты. На рис. 18 представлены зависимости относительной концентрации *cis*-**18**, входящего в состав димерных комплексов, в *транс-цис*-фотостационарном состоянии (C_{rel}) и квантового выхода расхода КСК в реакции ФЦП (Φ) от интенсивности света. Видно, что при уменьшении интенсивности света значение C_{rel} резко падает, в то же время Φ немного возрастает. Это доказывает, что *cis*-**18**, входящий в состав димерных комплексов, не участвует в реакции ФЦП.

Неэффективность реакции ФЦП с участием *cis*-**17,18** можно, по-видимому, объяснить большим расстоянием между этиленовыми связями и их неблагоприятной взаимной ориентацией в супрамоле-

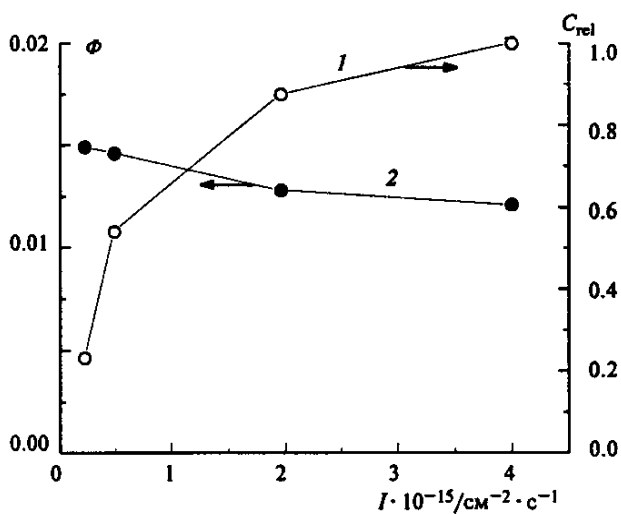


Рис. 18. Зависимости относительной концентрации $(cis-18) \cdot Mg^{2+}$, входящего в состав димерных комплексов, в *транс-цис*-фотостационарном состоянии C_{rel} (1) и квантового выхода реакции ФЦП Φ (2) от интенсивности света с $\lambda = 365$ нм в MeCN + 0.08% H_2O при избыточной концентрации $Mg(ClO_4)_2 - 1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$ ($T = 295$ К).

кулярных комплексах $[(cis-17,18) \cdot Mg^{2+}]_2$ и $(cis-17,18) \cdot Mg^{2+} \cdot (trans-17,18) \cdot Mg^{2+}$.

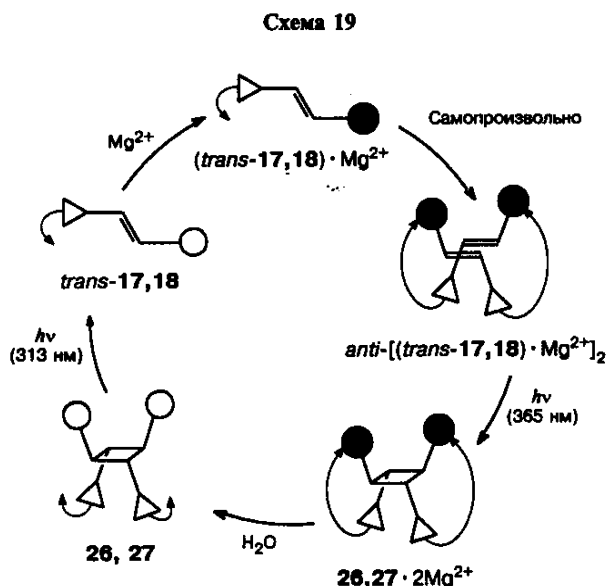
Зависимость квантового выхода реакции [2+2]-авто-ФЦП от концентрации комплексов 17 с Mg^{2+} в MeCN при облучении светом с $\lambda = 365$ нм и интенсивностью $3.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (постоянный избыток $Mg(ClO_4)_2 - 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) приведена ниже.

C_L /моль · л ⁻¹	$5 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Φ	0.0022	0.0043	0.0052	0.0051	0.0055

Анализ зависимости квантового выхода расхода 17 в реакции ФЦП от концентрации комплексов показал, что циклобутан образуется только из димерного комплекса, а поскольку супрамолекулярные комплексы, включающие молекулы *cis*-изомера, не участвуют в реакции ФЦП, то таким димером является $[(trans-17) \cdot Mg^{2+}]_2$. Снижение квантового выхода реакции ФЦП в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в ~2.5 раза можно, по-видимому, объяснить уменьшением степени димеризации $(trans-17) \cdot Mg^{2+}$.

Для $(trans-17,18) \cdot Mg^{2+}$ значения Φ , измеренные при $C_L = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и интенсивности света $I = 3.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, составляют 0.005 и 0.013 соответственно. Рост Φ при переходе к *trans*-18 можно объяснить тем, что при увеличении длины спейсера, по-видимому, уменьшаются стерические препятствия для взаимодействия между молекулами КСК, входящими в состав димерных комплексов.

Наблюдаемое при облучении светом и в присутствии $Mg(ClO_4)_2$ авто-ФЦП *trans*-17,18 может быть представлено в виде следующей обобщенной схемы (схема 19).



В реакцию ФЦП вступают также комплексы *trans*-17,18 с Ca^{2+} и Ba^{2+} . Значение Φ в случае Ca^{2+} , измеренное при $C_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, составляет 0.001 для *trans*-17 и 0.01 для *trans*-18. Падение Φ при переходе от Mg^{2+} к Ca^{2+} , по-видимому, обусловлено более низким значением равновесной константы димеризации комплексов *trans*-17,18 с Ca^{2+} и, следова-

тельно, более низкой степенью димеризации при данной концентрации красителя.

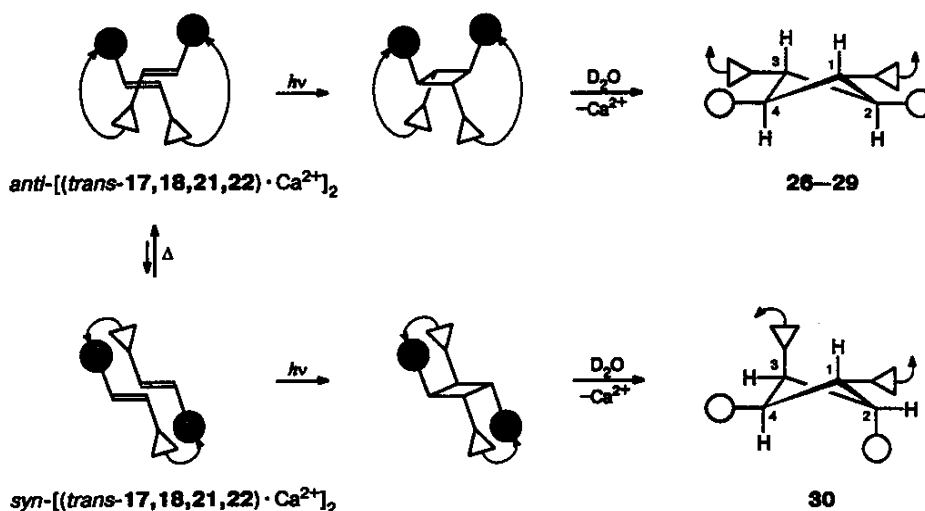
Следует отметить, что *trans*-16—18 и *trans*-5 в отсутствие катионов щелочноземельных металлов, а также комплексы *trans*-5,16 с Mg^{2+} , Ca^{2+} или Ba^{2+} в приведенных выше условиях не вступают в реакцию ФЦП, что можно объяснить высокой степенью сопряжения с участием связи C=C в красителях и кулоновским отталкиванием положительно заряженных фрагментов молекул, мешающим их пространственному сближению. В случае комплексов *trans*-5,16 с M^{2+} дополнительными факторами, препятствующими протеканию реакции ФЦП, являются также отсутствие сульфоалкильного спейсера или его недостаточная длина, при которой невозможно образование димерных комплексов. Найденный эффект прототирования реакции ФЦП солями щелочноземельных металлов для производных этилена с низкой реакционной способностью ранее не был описан и представляет, на наш взгляд, самостоятельный интерес.

Влияние ионов щелочноземельных металлов на реакцию авто-ФЦП КСК нельзя объяснить темплатным (матричным) эффектом⁵⁶, при котором катион металла непосредственно связан с реакционными центрами реагирующих молекул, облегчая протекание реакции. Решающее значение в нашем случае, по-видимому, играет эффект концентрирования КСК на участке протекания реакции и эффект взаимной ориентации, как это имеет место, например, в кристаллическом состоянии в отсутствие катионов металла¹².

Разработанная нами на основе молекулярной механики методика компьютерного моделирования [2+2]-авто-ФЦП димерных комплексов КСК с катионами металлов позволила установить связь между регио- и стереоселективностью образования краунсодержащих производных циклобутана и пространственными структурами димерных комплексов КСК с M^{2+} .⁵⁷ Это дало возможность предсказать образование изомерных димерных комплексов с расположением молекул КСК по типу *анти*-«голова-хвосту» и точно одна над другой (*син*-«голова-хвосту», схема 20), а при облучении — производных циклобутана соответствующего строения. Действительно, с помощью спектроскопии ЯМР ¹H среди фотопродуктов, полученных из $[(trans-17,18,21,22) \cdot Ca^{2+}]_2$ (из *trans*-17,18,22 соответственно 26, 27, 29), в случае 21 нами было обнаружено⁴⁶ два изомерных краунсодержащих производных циклобутана (28 и 30) в соотношении 2 : 1.

Циклобутановая часть спектра 28, 29 полностью аналогична соответствующей части спектра 26, 27 и относится также к типу A_2B_2 с КССВ $J_{AB} = 9.85$ Гц. Спектр ЯМР ¹H циклобутановых протонов 30 описывается спиновой системой типа AA'BB' с набором вицинальных КССВ ${}^3J_{H(1),H(2)} = {}^3J_{H(3),H(4)} = 10.54$ Гц, ${}^3J_{H(3),H(2)} = {}^3J_{H(1),H(4)} = 7.74$ Гц и хорошо согласуется с константами 10.5 и 7.7 Гц ранее изученного 1,2,3,4-тетразамещенного циклобутана⁵⁸, а также со значениями вицинальных констант, рассчитанными нами с помощью молекулярной механики. Эти расчеты показали⁵⁵, что 1,2,3,4-тетрафенилциклобутан с расположением заместителей по типу структуры 30 после быстрого конформацион-

Схема 20



ного усреднения из-за низкого энергетического барьера характеризуется вицинальными константами $^3J_{cis} = 8.97$ и $^3J_{trans} = 6.78$ Гц, которые также хорошо соответствуют набору экспериментальных вицинальных КССВ в 30.

Существование в продуктах ФЦП двух изомерных производных циклобутана 28 и 30 является единственным обнаруженным нами примером нарушения строгой стереоспецифичности, которую мы наблюдали для реакции ФЦП КСК, что, вероятно, связано с низким общим квантовым выходом реакции в этом случае (см. ниже). По-видимому, в обоих димерных комплексах *anti*- и *syn*-[(*trans*-21) · Ca²⁺]₂ связи С=C *trans*-21 располагаются друг относительно друга неблагоприятным образом, препятствуя как эффективному протеканию реакции ФЦП, так и ее высокой стереоспецифичности.

Квантовые выходы реакции ФЦП для комплексов *trans*-17,18,21,22 с Ca²⁺ измеряли при $C_L = 2.0 \cdot 10^{-5}$ моль · л⁻¹ и $C_M = 1.2 \cdot 10^{-4}$ моль · л⁻¹ по кинетике расхода КСК при облучении светом с $\lambda = 365$ нм. Значения квантовых выходов (Φ) реакции ФЦП, полученные в расчете на общее поглощение красителя на длине волны облучения, приведены ниже.

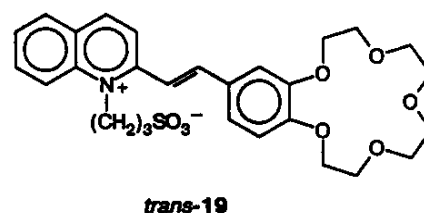
КСК	17	18	21	22
Φ	0.001	0.01	0.0004	0.06

Димерные комплексы КСК с M²⁺, как уже отмечалось, имеют псевдомacroциклическую структуру. Поэтому рост эффективности ФЦП для *trans*-17,18,21,22, содержащих различные краун-эфирные фрагменты, с увеличением длины спейсера можно было бы приписать уменьшению стерических напряжений в псевдомacroцикле. Однако противоположные по знаку зависимости Φ от размера полости краун-эфирного фрагмента для КСК со спейсерами различной длины наводят на мысль о важной роли фактора тонкой подстройки во взаимной ориентации реагирующих связей С=C в предорганизованном для авто-ФЦП димерном комплексе.

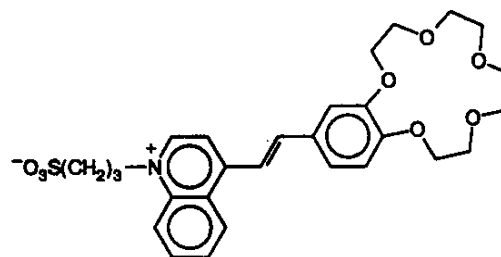
Следует также отметить, что *trans*-21,22 в присутствии Mg²⁺, в отличие от *trans*-17,18, в приведенных выше условиях не вступают в реакцию авто-ФЦП.

Итак, варьирование размера краун-эфирного фрагмента позволяет изменять ионную селективность реакции ФЦП и контролировать эффективность взаимодействия.

Можно было предположить, что варьирование строения гетероциклического остатка позволит целенаправленно изменять супрамолекулярную пространственную структуру димерного комплекса таким образом, чтобы контролировать эффективность взаимодействия и стереохимию конечного продукта ФЦП. С этой целью мы провели⁵⁵ сравнительное исследование изомерных КСК хинолининового ряда, содержащих фрагменты 15-краун-5-эфира, *trans*-19 и *trans*-31.



trans-19



trans-31

Рассмотрение молекулярных моделей димерных комплексов на основе *trans*-19 и Mg²⁺ показало, что сульфопропильный спейсер обладает достаточной длиной для образования *anti*-[(*trans*-19) · Mg²⁺]₂ с перекрестным расположением молекул 19 по типу «голова-к-хвосту», аналогично димерным комплексам на основе *trans*-17,18 и Mg²⁺.

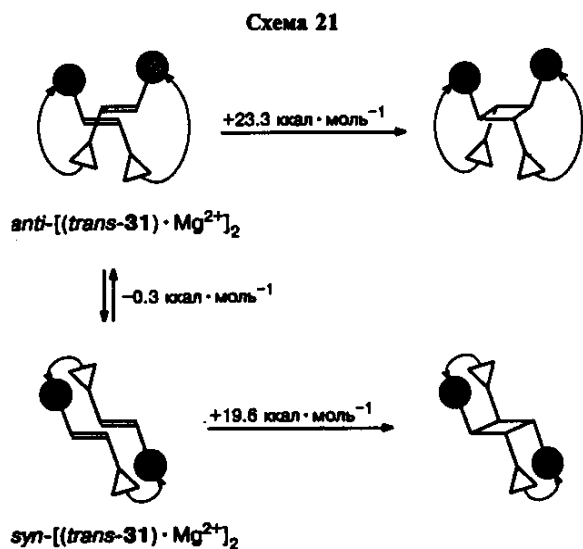
Облучение раствора *trans*-19 в MeCN в присутствии Mg(ClO₄)₂ светом с $\lambda = 405$ нм приводит к

быстрому изменению спектра поглощения вплоть до установления фотостационарного состояния, которое обусловлено протеканием обратимой реакции *транс*-цис-фотизомеризации (*trans-19*) · Mg²⁺. При дальнейшем облучении спектр поглощения реакционного раствора претерпевает очень медленные изменения, которые связаны с процессом авто-ФЦП молекул *trans-19*. Общий квантовый выход реакции ФЦП *trans-19* (ϕ) составляет ~0.0007 и оценивался нами по кинетике спада оптической плотности реакционного раствора при 405 нм (продукт ФЦП в этой области спектра не поглощает).

Анализ спектров ЯМР ¹H продукта реакции с помощью методик COSY и NOESY показал, что, как и в случае *trans-17,18*, независимо от исходной концентрации *trans-19*, образуется только один изомер производного циклобутана, которому соответствует спектр типа A₂B₂ с КССВ J_{AB} = 9.85 Гц и структура, аналогичная краунсодержащим циклобутанам 26, 27.

При облучении раствора *trans-31* в MeCN в присутствии Mg(ClO₄)₂ светом с $\lambda = 405$ нм изменения в спектре поглощения нельзя разделить на быструю и медленную стадии. Квантовый выход реакции ФЦП, измеренный для комплекса *trans-31* с Ca²⁺ при облучении светом с $\lambda = 436$ нм, значительно выше ($\phi = 0.15$), чем для *trans-19*, и сравним по величине с квантовыми выходами *транс*-цис-фотизомеризации *trans-31*. Это показывает, что степень димеризации комплексов данного красителя остается значительной даже при достаточно сильном разбавлении и димерные комплексы, по-видимому, имеют весьма выгодную для реакции ФЦП пространственную структуру.

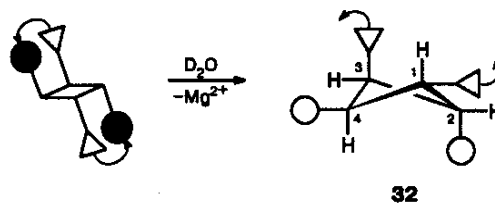
Разработанная нами методика компьютерного моделирования [2+2]-авто-ФЦП КСК позволила предсказать стереохимию краунсодержащего производного циклобутана, ожидаемого в результате реакции ФЦП в одной из двух рассчитанных преимущественных конформаций [(*trans-31*) · Mg²⁺]₂ с расположением молекул *trans-31* точно одна над другой по типу *син*-«голова-к-хвосту»⁵⁹ (схема 21).



Из анализа схемы 21 следуют три основных вывода: 1) в реакционной смеси могут присутствовать

как *syn*-, так и *anti*-[(*trans-31*) · Mg²⁺]₂; 2) основным продуктом реакции, по-видимому, будет краунсодержащий циклобутан 32 (схема 22), т.е. ФЦП будет протекать в димерном комплексе типа *син*-«голова-к-хвосту», в отличие от предыдущих случаев; 3) квантовый выход будет, по-видимому, значительно выше, чем наблюдался в предыдущих случаях, поскольку ФЦП становится много менее эндотермической. Эти выводы подтвердились экспериментально.

Схема 22



Действительно, методом ЯМР ¹H для производного циклобутана, полученного из 31 в результате реакции ФЦП в присутствии перхлоратов магния или кальция, было установлено строение 32 (спектр описывается спиновой системой типа AA'BB' со следующим набором вицинальных КССВ: ³J_{H(1),H(2)}} = ³J_{H(3),H(4)}} = 10.29 Гц и ³J_{H(1),H(4)}} = ³J_{H(2),H(3)}} = 7.61 Гц). Других фотопродуктов, кроме 32, не обнаружено.

Два последних теоретических прогноза могут быть проиллюстрированы сравнением пространственного строения *syn*- и *anti*-[(*trans-31*) · Mg²⁺]₂ (рис. 19), которое позволяет понять причины высокой эффективности и стереоспецифичности реакции ФЦП в этом случае. Связи С=С в *syn*-[(*trans-31*) · Mg²⁺]₂ почти полностью параллельны друг другу, в то время как в *anti*-[(*trans-31*) · Mg²⁺]₂ они не только практически перпендикулярны друг к другу, но также лежат в почти взаимно перпендикулярных плоскостях, что делает невозможным их сближение и образование ненапряженного четырехчленного цикла. Следовательно, пространственные требования предопределяют образование 32 в реакции авто-ФЦП. Расстояние между связями С=С в *syn*-[(*trans-31*) · Mg²⁺]₂ (5.5–6.5 Å) существенно меньше, чем в *anti*-[(*trans-17*) · Mg²⁺]₂ (6.5–7 Å) и *anti*-[(*trans-22*) · Ca²⁺]₂ (7.4 Å), поэтому можно ожидать значительного увеличения квантового выхода образования циклобутана 32. Таким образом, оба фактора — относительная энергия и геометрия — действуют здесь в одном и том же направлении.

Согласно нашим расчетам⁵⁷, комплексам *syn*-[(*trans-31*) · Mg²⁺]₂ и *anti*-[(*trans-31*) · Mg²⁺]₂ соответствуют достаточно глубокие минимумы потенциальной энергии, а величина относительной энергии их образования мала, что позволяет предположить сосуществование обоих димерных комплексов в растворе. Действительно, в спектре ЯМР ¹H (*trans-31*) · Mg²⁺ регистрируются две группы сигналов, соответствующие двум формам [(*trans-31*) · Mg²⁺]₂ в соотношении 10 : 3 (рис. 20)³⁵. Как следует из спектра 2D NOESY, эти две формы находятся в динамическом равновесии между собой, а времена их жизни достаточно велики в шкале

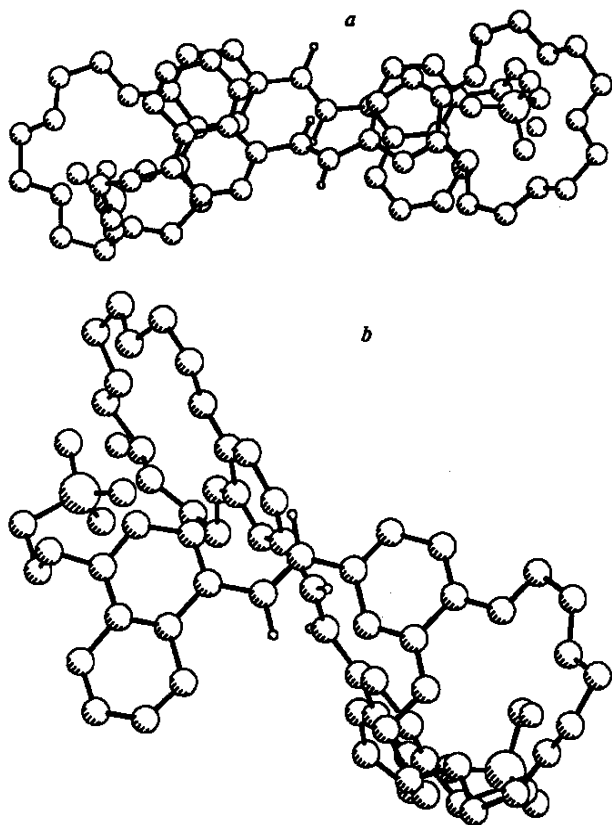


Рис. 19. Пространственные структуры $\text{sup-}[(\text{trans-31}) \cdot \text{Mg}^{2+}]_2$ (a) и $\text{anti-}[(\text{trans-31}) \cdot \text{Mg}^{2+}]_2$ (b). Показаны только атомы H, связанные с атомами C центральной связи C=C.

времени ЯМР, что позволяет наблюдать их при комнатной температуре раздельно. Точка коалесценции для этих двух форм равна 70°C , что соответствует активационному барьеру $16\text{--}17 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для подтверждения того, что при комплексообразовании получается $[(\text{trans-31}) \cdot \text{Mg}^{2+}]_2$, мы провели сравнительный анализ спектров ЯМР ^1H *trans-31* и *trans-15*, являющегося полным аналогом *trans-31*, но для которого образование димерных комплексов невозможно из-за отсутствия *N*- ω -сульфоалкильной группы. Химические сдвиги протонов *trans-31* и *trans-15* практически совпадают. При комплексообразовании с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ все химические сдвиги *trans-15* смещаются в слабое поле тем больше, чем ближе соответствующие протоны находятся к Mg^{2+} (см. рис. 8).

Из сравнения изменений химических сдвигов (*trans-15*) $\cdot \text{Mg}^{2+}$ и двух форм $[(\text{trans-31}) \cdot \text{Mg}^{2+}]_2$ видно, что при комплексообразовании практически все сигналы ароматических протонов и сигналы протонов связи C=C соединения *trans-31* смещаются в сильное поле. Это хорошо согласуется с образованием $[(\text{trans-31}) \cdot \text{Mg}^{2+}]_2$ по типу «голова-к-хвосту» с плоскопараллельным расположением ароматических колец, при котором бензольная часть бензокраун-эфирного фрагмента одной молекулы попадает в конус экранирования гетероароматической части второй молекулы и наоборот. Более детальный анализ спектров ЯМР ^1H позволил также установить, что комплекс, содержащийся в меньших количе-

ствах, имеет структуру $\text{sup-}[(\text{trans-31}) \cdot \text{Mg}^{2+}]_2$.

Таким образом, целенаправленное варьирование строения гетероциклического остатка, краун-эфирного фрагмента и длины сульфоалкильного спейсера позволяет кардинально изменять направление ион-селективной реакции ФЦП, контролировать эффективность взаимодействия и стереохимию конечного продукта. Изученные превращения демонстрируют также новые возможности в использовании КСК в процессах самосборки в фотопереключаемые молекулярные устройства⁶⁰, например, в качестве синтонов для стереоспецифического фотохимического синтеза нового перспективного типа молекул хозяев (фотопереключаемых рецепторов) — краунсодержащих циклобутанов.

Фотондуцированные реакции и комплексообразование КСК в полимерных слоях и в пленках Ленгьюра—Блэдкетт

Ранее был синтезирован ряд фоточувствительных полимеров, содержащих азобензольные или спиропирановые фрагменты⁶¹, при помощи которых удавалось управлять, например, вязкостью растворов, величиной pH и полярностью поверхности пленки. Все эти явления были вызваны фотондуцированными изменениями хромофорных групп.

Для фотоуправления экстракцией из водных растворов солей металлов может быть перспективным использование гидрофильной полимерной подложки. Гидрофильные полимеры, содержащие фотохромные и хромогенные ионофоры, могут применяться также для создания пленочных оптических сенсоров на ионы металлов.

С этой целью нами была исследована *транс-цис*-фотоизомеризация *trans-14* в пленках поливинилбутирала (ПВБ) и гидрогелях полиакриламида⁶².

Основная особенность фотоизомеризации в пленке ПВБ состоит в неполном взаимопревращении. В фотореакции участвует приблизительно 30% КСК,

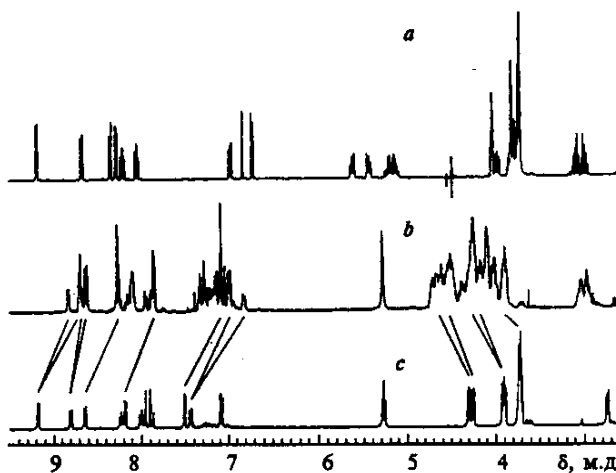
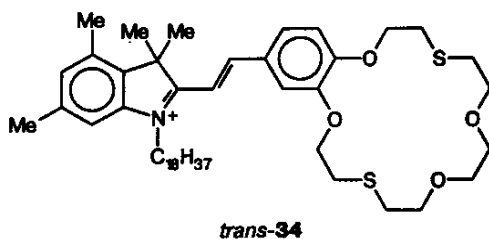
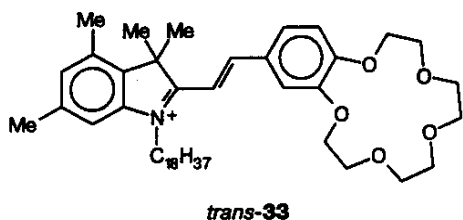


Рис. 20. Спектры ЯМР ^1H краунсодержащего циклобутана 32 (a) в D_2O , *syn-* и *anti-}[(\text{trans-31}) \cdot \text{Mg}^{2+}]_2 (b) и *trans-31* (c) в MeCN-d_3 при $T = 295 \text{ K}$. Линии показывают изменения химических сдвигов протонов *trans-31* при комплексообразовании с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.*

растворенного в пленке. Этот результат хорошо интерпретируется в рамках теории свободного «объема». Фотохимические реакции *trans*-14 в геле полиакриламида, как и в растворе, происходили с полным сохранением фотохромных свойств красителя.

Получение и исследование ион-селективных ультратонких пленок из краун-эфиров является относительно новой и быстро развивающейся областью науки^{6,63,64}. Эти пленки смогут найти применение при создании оптических сенсоров, чувствительных элементов ион-селективных электродов, уникальных инструментов для изучения ионного транспорта через биологические и модельные мембраны. Тем не менее есть только несколько публикаций, посвященных исследованию монослоев и пленок Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ) краун-эфиров. Это обусловлено неспособностью таких веществ образовывать стабильные монослои на поверхности раздела фаз воздух—вода из-за несбалансированного отношения между гидрофильной и гидрофобной частями молекулы. Модификация краун-эфиров длинной углеводородной цепочкой дает возможность синтезировать их поверхностно-активные производные, из которых легко могут быть получены монослои и пленки ЛБ^{65–67}. Амфифильные КСК могут быть использованы для самосборки с помощью техники ЛБ на поверхности раздела фаз перспективных супрамолекулярных структур, что позволит управлять комплексобразованием и фотохимическими реакциями.

Нам удалось впервые получить из амфифильного *trans*-33 с помощью техники ЛБ ультратонкие слои⁶⁸ и изучить влияние катионов металлов на их фотохимические и спектральные характеристики.



С помощью техники поверхностного плазмонного резонанса продемонстрирована очень высокая селективная чувствительность пленок ЛБ на основе амфифильного *trans*-34 с бензодитиа-18-краун-6-эфирным фрагментом к парам ртути⁶⁹. Найденные корреляции между структурой КСК и их свойствами в растворах позволили нам осуществить направленный синтез новых амфифильных КСК и предсказать возможность *trans*-цис-фотоизомеризации, агрегации и ФЦП, которые впоследствии действительно были обнаружены в монослоях и пленках ЛБ этих соединений^{70,71}.

Функциональные возможности КСК до проведения наших работ не изучались. Удалось обнаружить целый ряд новых эффектов и исследовать механизмы связанных с ними процессов, среди которых наиболее перспективными являются ион-селективное образование анион-«накрытых» комплексов и стереоспецифическое ион-селективное авто-ФЦП КСК. Полученные результаты позволяют прогнозировать возможность использования КСК для создания селективных хромо- и флуороионофоров, в том числе для катионов большого ионного радиуса, небольших органических катионов и катионов тяжелых металлов; фотохромных ионофоров для фотоуправляемого ионного транспорта через мембраны; полимерных пленок и пленок ЛБ с фотопереклюаемыми свойствами; фотопереклюаемых синтетических молекулярных устройств для молекулярной электроники. Мы надеемся, что супрамолекулярная органическая фотохимия КСК будет развиваться далее и эти системы найдут практическое применение.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (гранты M8Q000 и N38000), Международной ассоциации содействия сотрудничеству с учеными бывшего Советского Союза (INTAS, грант 93-2123) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 93-03-04089, 94-03-08531 и 95-03-09090).

Список литературы

1. Д. Мешлер, *Биохимия. Химические реакции в живой клетке*, Мир, Москва, 1980, 3, гл. 13.
2. *Photochromism: Molecules and Systems*, Eds. H. Dürr and H. Bouds-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 1990, 1068 pp.
3. S. Shinkai, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. J.-M. Lehn, Pergamon Press, New York, 1996, 1, Ch. 14.
4. А. К. Яцимирский, *Итоги науки и техники. Биоорганическая химия*, ВИНТИ, Москва, 1990, 17, 148 с.
5. *Supramolecular Reactivity and Transport: Bioorganic Systems*, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. J.-M. Lehn, Pergamon Press, New York, 1996, 4 and 5.
6. Y. Inoue and T. Hakushi, in *Cation Binding by Macrocycles*, Eds. Y. Inoue and G. W. Gokel, Marcel Dekker, New York, 1990, Ch. 13.
7. M. V. Alfimov and S. P. Gromov, in *Supramolecular Chemistry*, Eds. V. Balzani and L. De Cola, NATO ASI Ser., Dordrecht, 1992, 371, 343.
8. J. S. Lindsey, *New J. Chem.*, 1991, 15, 153.
9. D. S. Lawrence, T. Jiang, and M. Levett, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 2229.
10. V. Balzani and F. Scandola, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. J.-M. Lehn, Pergamon Press, New York, 1996, 10, Ch. 27.
11. С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Фомина, М. В. Алфимов, Пат. РФ № 2012574, *Бюлл. изобрет.*, 1994.
12. С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, В. В. Ткачев, Л. О. Атовмян, *Докл. АН СССР*, 1991, 319, 1141 [*Dokl. Chem.*, 1991, 319 (Engl. Transl.)].
13. В. В. Ткачев, Л. О. Атовмян, С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, *Журн. структур. химии*, 1992, 33, 126 [*Russ. J. Struct. Chem.*, 1992, 33 (Engl. Transl.)].
14. С. П. Громов, М. В. Фомина, Е. Н. Ушаков, И. К. Леднев, М. В. Алфимов, *Докл. АН СССР*, 1990, 314, 1135 [*Dokl. Chem.*, 1990, 314 (Engl. Transl.)].

15. И. И. Баскин, К. Я. Бурштейн, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Докл. АН*, 1992, 325, 306 [*Dokl. Chem.*, 1992, 325 (Engl. Transl.)].
16. И. И. Баскин, К. Я. Бурштейн, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Журн. структур. химии*, 1993, 33, 29 [*Russ. J. Struct. Chem.*, 1993, 33 (Engl. Transl.)].
17. И. В. Плетнев, в кн. *Макроциклические соединения в аналитической химии*, под ред. Ю. А. Золотова и Н. М. Кузьмина, Наука, Москва, 1993, гл. II.
18. С. П. Громов, М. В. Фомина, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1993, 1625 [*Russ. Chem. Bull.*, 1993, 42, 1561 (Engl. Transl.)].
19. О. Б. Станиславский, Е. Н. Ушаков, С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1996, 605 [*Russ. Chem. Bull.*, 1996, 45, 564 (Engl. Transl.)].
20. Е. Н. Ушаков, С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1997, 484 [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, No. 3 (Engl. Transl.)].
21. S. Fery-Forgues, J. Bourson, L. Dallery, and B. Valeur, *New J. Chem.*, 1990, 14, 617.
22. С. П. Громов, Е. Н. Ушаков, О. А. Федорова, В. А. Солдатенкова, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1997, № 6 [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, № 6 (Engl. Transl.)].
23. A. V. Barzykin, M. A. Fox, E. N. Ushakov, O. B. Stanislavsky, S. P. Gromov, O. A. Fedorova, and M. V. Alfimov, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 6381.
24. *Crown compounds: Towards Future Application*, Ed. S. R. Cooper, VCH Publishers, New York, 1992, 259 pp.
25. M. V. Alfimov, Yu. V. Fedorov, O. A. Fedorova, S. A. Gromov, R. E. Hester, I. K. Lednev, J. N. Moore, V. P. Oleshko, and A. I. Vedernikov, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, 1441.
26. R. M. Izatt, R. E. Terry, L. D. Hansen, A. G. Avondet, J. S. Bradshaw, N. K. Dally, T. E. Jensen, and J. J. Christensen, *J. Inorg. Chim. Acta*, 1978, 30, 1.
27. R. M. Izatt, G. Wu, W. Jiang, and N. K. Dally, *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 3828.
28. С. П. Громов, Д. Э. Левин, К. Я. Бурштейн, В. А. Красновский, С. Н. Дмитриева, А. А. Голосов, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1997, № 5 [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, No. 5 (Engl. Transl.)].
29. С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, С. И. Дружинин, М. В. Русалов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1995, 2003 [*Russ. Chem. Bull.*, 1995, 44, 1922 (Engl. Transl.)].
30. S. I. Druzhinin, M. V. Rusalov, B. M. Uzhinov, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, and O. A. Fedorova, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1995, 107, 721.
31. М. В. Алфимов, О. Э. Бувич, С. П. Громов, В. Ф. Камалов, А. П. Лифанов, О. А. Федорова, *Докл. АН СССР*, 1991, 319, 1149 [*Dokl. Chem.*, 1991, 319 (Engl. Transl.)].
32. Б. М. Болотин, Б. М. Красовицкий, *Органические люминофоры*, Химия, Москва, 1984, 334 с.
33. Л. А. Федоров, А. Н. Ермаков, *Спектроскопия ЯМР в неорганическом анализе*, Наука, Москва, 1989, 245 с.
34. О. А. Федорова, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Докл. АН*, 1995, 341, 219 [*Dokl. Chem.*, 1995, 341 (Engl. Transl.)].
35. С. П. Громов, А. В. Бувич, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, *Докл. АН*, 1997, в печати [*Dokl. Chem.*, 1997, in press (Engl. Transl.)].
36. В. А. Лившиц, А. М. Пронин, В. В. Самошин, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1994, 1938 [*Russ. Chem. Bull.*, 1994, 43, 1827 (Engl. Transl.)].
37. I. K. Lednev, S. P. Gromov, E. N. Ushakov, M. V. Alfimov, J. N. Moore, and R. E. Hester, *Spectrochim. Acta*, 1992, 48A, 799.
38. I. K. Lednev, M. V. Fomina, S. P. Gromov, O. B. Stanislavsky, M. V. Alfimov, J. N. Moore, and R. E. Hester, *Spectrochim. Acta*, 1992, 48A, 931.
39. I. K. Lednev, O. A. Fyedorova, S. P. Gromov, M. V. Alfimov, J. N. Moore, and R. E. Hester, *Spectrochim. Acta*, 1993, 49A, 1055.
40. G. W. Gokel, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. J.-M. Lehn, Pergamon Press, New York, 1996, 1, Ch. 6.
41. С. П. Громов, О. А. Федорова, Е. Н. Ушаков, О. Б. Станиславский, И. К. Леднев, М. В. Алфимов, *Докл. АН СССР*, 1991, 317, 1134 [*Dokl. Chem.*, 1991, 317 (Engl. Transl.)].
42. M. V. Alfimov, S. P. Gromov, and I. K. Lednev, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, 185, 455.
43. С. П. Громов, О. А. Федорова, Е. Н. Ушаков, О. Б. Станиславский, М. В. Алфимов, *Докл. АН СССР*, 1991, 321, 104 [*Dokl. Chem.*, 1991, 321 (Engl. Transl.)].
44. I. I. Baskin, K. Ya. Burstein, A. A. Bagatur'yants, S. P. Gromov, and M. V. Alfimov, *J. Mol. Struct.*, 1992, 274, 93.
45. С. П. Громов, А. А. Голосов, О. А. Федорова, Д. Э. Левин, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1995, 129 [*Russ. Chem. Bull.*, 1995, 44, 124 (Engl. Transl.)].
46. С. П. Громов, Е. Н. Ушаков, О. А. Федорова, А. В. Бувич, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1996, 693 [*Russ. Chem. Bull.*, 1996, 45, 654 (Engl. Transl.)].
47. R. M. Izatt, K. Pawlak, and J. S. Bradshaw, *Chem. Rev.*, 1991, 91, 1721.
48. Е. Н. Ушаков, О. Б. Станиславский, С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, *Докл. АН*, 1992, 323, 702 [*Dokl. Chem.*, 1992, 323 (Engl. Transl.)].
49. А. В. Феофанов, А. И. Януль, В. А. Олейников, И. Р. Набиев, С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1995, 2429 [*Russ. Chem. Bull.*, 1995, 44, 2323 (Engl. Transl.)].
50. M. Nogradi, *Stereochemistry*, Akademiai Kiado, Budapest, 1981, Ch. 3.
51. J. A. Barltrop and J. D. Coyle, *Excited States in Organic Chemistry*, J. Wiley and Sons, London, 1975, Ch. 6.
52. V. Ramamurthy, *Tetrahedron*, 1986, 42, 5753.
53. М. В. Алфимов, С. П. Громов, О. Б. Станиславский, Е. Н. Ушаков, О. А. Федорова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1993, 1449 [*Russ. Chem. Bull.*, 1993, 42, 1385 (Engl. Transl.)].
54. S. P. Gromov, O. A. Fedorova, and M. V. Alfimov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 246, 183.
55. С. П. Громов, О. А. Федорова, Е. Н. Ушаков, А. В. Бувич, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1995, 2225 [*Russ. Chem. Bull.*, 1995, 44, 2131 (Engl. Transl.)].
56. R. Hoes and F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, 33, 375.
57. И. И. Баскин, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Докл. АН*, 1994, 335, 313 [*Dokl. Chem.*, 1994, 335 (Engl. Transl.)].
58. D. Donati, M. Fiorenza, and P. S. Fautoni, *J. Heterocycl. Chem.*, 1979, 16, 253.
59. I. I. Baskin, A. A. Bagatur'yants, S. P. Gromov, and M. V. Alfimov, *J. Mol. Structure*, 1997, in press.
60. *Molecular Devices and Applications of Supramolecular Chemistry*, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. J.-M. Lehn, Pergamon Press, New York, 1996, 10.
61. В. Д. Ермакова, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, А. Ю. Крюков, М. И. Черкашин, *Успехи науч. фотографии*, 1978, 19, 75.
62. М. В. Алфимов, С. П. Громов, В. Б. Назаров, О. М. Пилогина, М. В. Фомина, *Докл. АН*, 1993, 330, 453 [*Dokl. Chem.*, 1993, 330 (Engl. Transl.)].
63. Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, and A. M. Shkrob, *Membrane-active Complexes*, Elsevier, Amsterdam, 1974.
64. J.-I. Anzai and T. Osa, *Selective Electrode Rev.*, 1990, 12, 3.
65. С. Ю. Зайцев, В. В. Луценко, В. П. Zubov, *Биоорганическая химия*, 1983, 567 [*Sov. J. Bioorgan. Chem.*, 1983 (Engl. Transl.)].
66. H.-J. Winter and G. Manecke, *Macromol. Chem.*, 1985, 186, 1979.
67. S. Yu. Zaitsev, M. Belohradsky, J. Zavada, and D. Möbius, *Thin Solid Films*, 1994, 248, 78.
68. С. П. Громов, М. В. Фомина, Г. К. Чудинова, В. А. Барачевский, М. В. Алфимов, *Докл. АН СССР*, 1991, 321, 739 [*Dokl. Chem.*, 1991, 321 (Engl. Transl.)].

69. O. Fedorova, S. Gromov, M. Fomina, G. Chudinova, V. Savransky, V. Barachevsky, and M. Alfimov, *The Seventh Intern. Conf. on Organized Molecular Films*, Numana (Ancona), Italy, 1995, 108.
70. Г. К. Чудинова, В. А. Барачевский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1995, 471 [*Russ. Chem. Bull.*, 1995, 44, 455 (Engl. Transl.)].
71. I. K. Lednev and M. C. Petty, *The Seventh Intern. Conf. on Organized Molecular Films*, Numana (Ancona), Italy, 1995, 108.

Поступила в редакцию 18 октября 1996

Supramolecular organic photochemistry of crown-ether-containing styryl dyes

S. P. Gromov* and M. V. Alfimov

*N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
7A ul. Novatorov, 117421 Moscow, Russian Federation.
Fax: 007 (095) 936 1255. E-mail: gromov@mc.icp.rssi.ru*

The data on molecular design, spectral properties, photochemistry and complexation of photochromic crown ethers containing a C=C bond are generalized. Prospects of their applications are considered.

Key words: crown-ether-containing styryl dyes, *trans*—*cis*-photoisomerization, complexation, anion-«capped» complexes, dimeric complexes, stereospecific [2+2]-photocycloaddition.

Received October 18, 1996