

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Московский физико-технический институт
(государственный университет)

С.П. Громов

ФОТОХРОМИЗМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

*Рекомендовано Учебно-методическим советом
Московского физико-технического института
(государственного университета)
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений
по направлению “Прикладные математика и физика”*

МОСКВА 2002

УДК 547.535.661.3

Г87

Рецензенты:

Кафедра органической и биологической химии Московской
государственной академии ветеринарной медицины и биотехнологии им.
К.И. Скрябина

Доктор химических наук, доцент *А.А. Ходонов*

Громов С.П.

Т87 Фотохромизм молекулярных и супрамолекулярных систем: Учеб. пособие. – М.: МФТИ, 2002.– 88 с.

ISBN 5-7417-0194-9

Учебное пособие является частью лекционного курса Супрамолекулярная химия, читаемого автором в Московском физико-техническом институте на кафедре физики супрамолекулярных систем факультета молекулярной и биологической физики.

Подробно изложены различные теоретические концепции, объясняющие природу фотохромизма молекулярных и супрамолекулярных систем. Рассмотрены отдельные классы фотохромных соединений, Проведен анализ тенденций в области поиска эффективных фотохромных систем, представляющих наибольший интерес для практического использования.

Предназначено для студентов, специализирующихся в области физики супрамолекулярных систем.

УДК 547.535.661.3

ISBN 5-7417-0194-9

© Московский физико-технический институт
(государственный университет), 2002
© Громов С.П., 2002

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ФОТОХРОМНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ	7
Глава 2. ФОТОХРОМНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ	10
Глава 3. КЛАССЫ ФОТОХРОМНЫХ ВЕЩЕСТВ И КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	13
1. Фотодиссоциация.....	14
2. Фотоионизация.....	15
3. Фотоперегруппировки.....	16
Глава 4. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ	19
Глава 5. УЧАСТИЕ ГЕТЕРОАТОМОВ В ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ	29
Глава 6. СТЕРЕОХИМИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ	32
Глава 7. РЕАКЦИИ ФОТОДИССОЦИАЦИИ	36
1. Димеры триарилимидазолов.....	36
2. Лейкопроизводные трифенилметановых красителей.....	37
Глава 8. ФОТОХРОМНЫЕ ТАУТОМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ	39
1. Салицилиденанилины.....	39
2. Нитроарил(гетарил)алканы.....	41
3. Дитизонаты металлов.....	43

4.	<i>Пери</i> -арилокси- <i>n</i> -хиноны.	44
Глава 9.	РЕАКЦИИ ТРАНС-ЦИС- И ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЗАЦИИ.	47
1.	Бактериородопсин.	47
2.	Стильбены.	48
3.	Индигоидные красители.	49
4.	Стириловые красители.	51
5.	Азобензолы.	53
Глава 10.	РЕАКЦИИ ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ.	57
1.	Производные коричных кислот.	57
2.	Стириловые красители.	58
3.	Аценафтилены.	65
4.	Производные антрацена.	66
Глава 11.	ФОТОХРОМНЫЕ ЭЛЕКТРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ.	68
1.	Диарилалкены.	68
2.	Фульгиды.	71
3.	Хромены.	74
4.	Спиропираны и спирооксазины.	76
5.	Азулены.	79
Глава 12.	ФОТОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ И ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ.	80
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.	83
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.	86

ВВЕДЕНИЕ

Последнее десятилетие двадцатого века может быть охарактеризовано как период, в течение которого использование компьютеров для хранения и переработки информации вошло во все сферы жизни общества. Постоянно увеличивающееся количество данных, необходимость в их сохранении и обработке порождает потребность с одной стороны в высокоскоростных компьютерах, а с другой — в больших возможностях для хранения информации. Одним из наиболее важных вызовов в этой области является необходимость разработки материалов и методов, позволяющих разместить как можно больше данных на минимальной площади или в минимальном объеме материала. Конечная цель, которую необходимо будет достигнуть, — это хранение информации на молекулярном или даже на атомном уровне, причем обработка данных должна происходить со скоростями близкими к скорости света.

В последние годы исследования в области оптической записи информации привели к коммерчески доступным оптическим дискам для однократной записи, которые могут быть прочитаны практически неограниченное число раз. Движущей силой этих разработок были значительные преимущества оптической записи по сравнению с другими методами хранения информации. Одним из преимуществ оптической записи является возможность архивирования с высокой плотностью записи.

Наряду с оптическими дисками, предназначенными для чтения и однократной записи информации, в последние годы возникла также потребность в обратимых средах для оптической записи информации. Разработка этих технологий стала задачей первоочередной важности в промышленности в последние годы, благодаря огромному коммерческому успеху компакт диска.

Первоначально органические материалы не рассматривались в качестве перспективных кандидатов при создании оптических носителей информации из-за их недостаточной надежности. Однако ситуация стремительно меняется. Широкое использование CD-R (записывающих компакт дисков) с органическими красителями в качестве запоминающей среды изменило ситуацию, и фотохромные соединения в настоящее время оцениваются в качестве многообещающих компонентов для запоминающей и стираемой оптической среды следующей генерации.

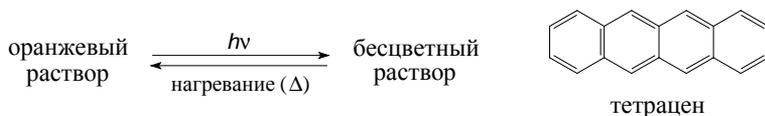
Емкость стандартного диска CD-R составляет примерно 0.5 гигабайт. Однако уже сейчас аудиовизуальная индустрия нуждается в оптических носителях с объемом памяти 200 гигабайт, а требования высокоскоростных компьютеров еще выше. Работы в этом направлении с использованием для записи всего объема образца-носителя памяти уже дали первые положительные результаты. В качестве молекулярных элементов трехмерной памяти (3D-память) в принципе пригодны те же фотохромные соединения.

Потенциал органических фотопереключаемых молекулярных устройств в области (нано)технологии также трудно переоценить. Эволюция в этом направлении стимулируется идеей, что дальнейшее совершенствование в хранении и переработке информации, теоретически на молекулярном уровне, может быть достигнуто. Известно, что наиболее совершенный “суперкомпьютер” — человеческий мозг — не содержит ни одной, даже самой простой интегральной микросхемы и состоит исключительно из органических молекул, которые образуют сложную архитектуру, способную думать и чувствовать. Поэтому заманчива идея создания молекулярного компьютера, в котором роль диодов и транзисторов выполняют обычные органические молекулы. Если сделать такой компьютер с использованием фоточувствительных соединений, то управлять им можно будет с помощью света. Уже сейчас ведутся интенсивные работы по син-

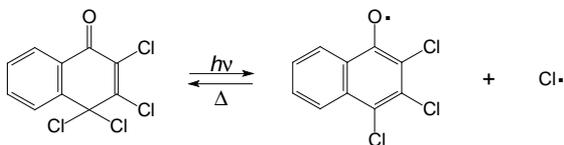
тезу фотохромных органических соединений в качестве элементов подобных молекулярных компьютеров.

ГЛАВА 1. ФОТОХРОМНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ

Фрицше описал в 1867 г. необычное поведение оранжевых растворов тетрацена, которые обесцвечивались при облучении дневным светом и восстанавливали свою окраску после выдерживания образца в темноте:

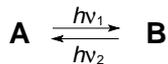


Впервые обстоятельно явление фотохромии было исследовано на примере 2,3,4,4-β-тетрахлор-α-кетонафталина (Марквальд, 1898 г.):



К настоящему времени описано множество фотохромных соединений и систем в более чем 50-ти классах веществ. К сожалению, в промышленности до сих пор используется только несколько фотохромных сред.

Фотохромизм — это обратимое, вызванное светом (УФ, видимый, ИК) изменение спектра поглощения соединения, которое обусловлено переходом соединения из формы **A** в форму **B** и обратно:



На практике наиболее часто имеют дело с соединениями, у которых, по крайней мере, одна форма поглощает свет в видимой области спектра (рис. 1).

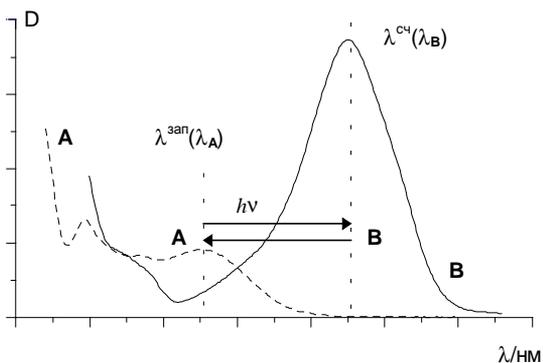


Рис. 1. Спектр типичного фотохромного соединения: спектр термически стабильной **A** и фотоиндуцированной **B** форм фотохромного соединения. В полосе формы **A** записывают, а в полосе формы **B** считывают и стирают информацию

Если соединения **A** и **B** поглощают только в УФ-области спектра, то такую разновидность фотохромии называют фототропией.

B может представлять собой одно или несколько термодинамически метастабильных или нестабильных соединений. При переходе **A** → **B** изменяются электронная структура хромофора и соответственно спектр поглощения соединения, а также другие важные свойства вещества, включая оптические (коэффициент преломления), электрические (проводимость, фотопроводимость), термодинамические (энтальпия образования, температура плавления) и другие характеристики. По способности к обратимости различают несколько типов фотохромных систем. Система может быть фотообратимой, т. е. окрашенная форма **B** переходит при об-

лучении светом в своей длинноволновой полосе поглощения обратно в бесцветную форму **A** в результате так называемого оптического отбеливания. Термообратимой называют фотохромную систему, которая спонтанно при комнатной температуре или при нагревании переходит в исходную форму **A** (термическое отбеливание, см. рис. 2 [13]).

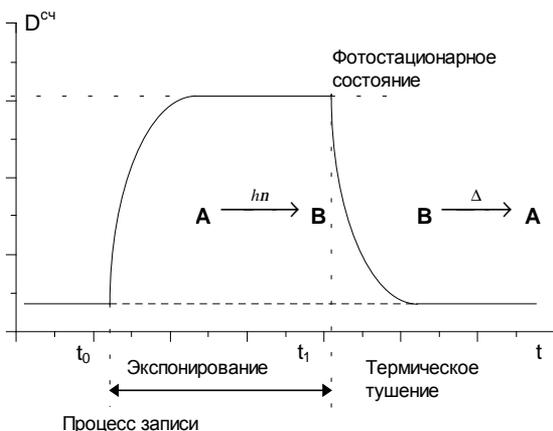


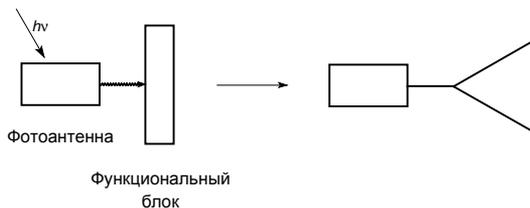
Рис. 2. Спектральные изменения фотохромной термообратимой системы

Часто фотохромные системы могут быть не только фото-, но и термообратимыми, т. е. термотропными. Если исходная термодинамически стабильная форма **A** фотохромного соединения поглощает свет в более длинноволновой области спектра, а при облучении или нагревании обратимо переходит в форму **B**, поглощающую в более коротковолновой области, то такую фотохромную систему называют инверсионной или обратной. В случае, когда более чем две формы обратимо превращаются друг в друга в результате фотоиндуцированных реакций, говорят о мультифотохромии. Многие фотохромные реакции в большей или меньшей степени сопровождаются побочными или необратимыми реакциями, в результате чего фотохромное соединение разрушается (фотохромная система устает).

ГЛАВА 2. ФОТОХРОМНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ

Успехи в развитии молекулярной химии, с одной стороны, и молекулярной биологии — с другой, определили формирование и интенсивное развитие нового пограничного с точки зрения структурной организации вещества направления — супрамолекулярной химии. Основным признаком, позволяющим отделить супрамолекулы от обычных больших молекул, является возможность выделения в супрамолекулярных системах индивидуальных молекулярных компонентов (структурных единиц супрамолекулы), способных к самостоятельному существованию. Однако свойства супрамолекул не являются простой суперпозицией свойств активных компонентов. Наличие в супрамолекулах нескольких компонентов приводит к появлению качественно новых свойств. Изучение фотохимических и фотофизических свойств супрамолекул является объектом исследования супрамолекулярной фотохимии.

В живой природе фоточувствительные системы встречаются повсеместно и обеспечивают, например, фотосинтез у растений и зрение у животных: поглощая фотон, молекулы хлорофилла и родопсина претерпевают определенные структурные перестройки, из-за чего изменяется их реакционная способность. В этих системах свет выполняет роль пускового механизма, приводящего в действие целый ряд жизненно важных процессов. Таким образом, молекулы, составляющие фоточувствительные супрамолекулярные системы, должны обладать антенной для поглощения фотона и превращения энергии этого фотона в изменение структуры молекулы, а также фрагментом (функциональным блоком), способным вследствие этого менять свою реакционную способность.



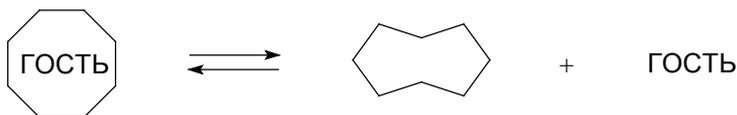
Одним из фундаментальных свойств этих молекул должна быть способность вместе с другими молекулами или ионами к самосборке в системы более высокой степени сложности (мультикомпонентные молекулы или супрамолекулы). Поэтому наиболее подходящим типом реакции, который может обеспечить процесс эффективной самосборки в супрамолекулу, может быть комплексообразование, а при создании разнообразных и сложных супрамолекул представляется желательным, чтобы искомые соединения были селективными комплексонами.

Управлять такими объектами удобно с помощью света определенной длины волны. Наиболее перспективными в этом отношении среди фоточувствительных соединений являются фотохромные и люминесцирующие соединения, отличающиеся способностью к обратимым фотоиндуцированным структурным превращениям при облучении светом (молекулярное фотопереключение).

Представляет интерес создание и изучение объектов, основанных на использовании фоточувствительных супрамолекул этого типа. Полученная информация позволит практически поставить и решить задачу молекулярной инженерии таких фотопереключаемых молекулярных устройств для практического использования.

Молекулярными устройствами называют структурно организованные и функционально интегрированные химические системы, которые представляют значительный интерес с точки зрения их потенциала в области супрамолекулярной технологии и нанотехнологии.

которая сильно зависит от строения и пространственной структуры:



Если связать ковалентными связями фрагменты краун-соединения и фотохромного соединения таким образом, чтобы один или два гетероатома макроцикла находились в сопряжении с хромофором, то это приведет к нарушению аддитивности в проявлении специфических свойств таких краунсодержащих фотохромных соединений. При этом превращения под действием света фотохромного фрагмента приведут к изменению эффективности связывания катионов металлов фрагментом краун-соединения, а комплексообразование должно в свою очередь изменить спектральные и фотохимические характеристики фотохромного фрагмента.

Сопряженные реакции этого типа происходят в супрамолекулярных структурах, образованных в результате самосборки с участием молекул краунсодержащего фотохромного соединения и ионов металла, что используется для разработки и создания фотопереключаемых молекулярных устройств.

ГЛАВА 3. КЛАССЫ ФОТОХРОМНЫХ ВЕЩЕСТВ И КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

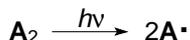
Фотохромия может основываться как на фотохимических, так и фотофизических процессах. Фотохромизм можно наблюдать в жидких и твердых растворах, а также в кристаллах разных классов органических и неорганических

веществ. При этом природа фотохромных эффектов может быть различной. Наиболее изучены системы, в которых изменение свойств происходит в ходе фотохимической реакции органического соединения, то есть в результате молекулярных изменений. Затем идут системы, которые проявляют фотохромия вследствие триплет-триплетных переходов. Известны системы, которые обесцвечиваются высокоинтенсивным лазерным лучом благодаря инверсионной заселенности. Их применяют в качестве оптических переключателей и защитных фильтров против высокоинтенсивных вспышек света. Наконец, представляют интерес системы, фотохромия которых вызвана превращениями твердых тел.

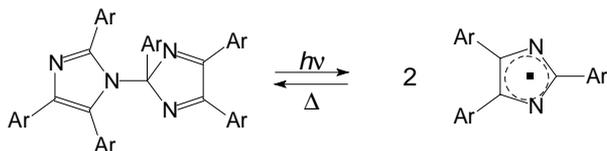
Рассмотрим механизмы, которые лежат в основе превращений наиболее известных фотохромных органических соединений.

1. Фотодиссоциация

Примером процесса с гомолитическим разрывом связи может служить фотолиз гексафенилбисимидазолила и октафенилдипиррола, которые реагируют по схеме:



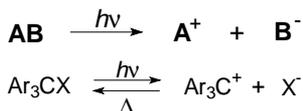
С относительно высокими квантовыми выходами возникают глубоко окрашенные радикалы A^\bullet , которые могут термически рекомбинировать с образованием исходных веществ:



Бисимидазол

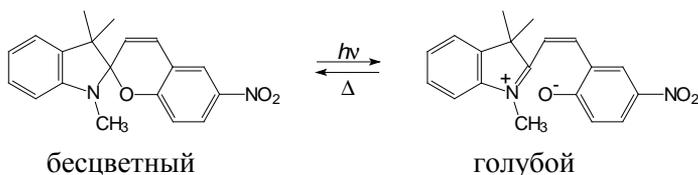
Гетеролитический разрыв связи характерен для соединений типа AB , например, для лейкосоединений триарилмета-

новых красителей Ar_3CX ($\text{X} = \text{CN}, \text{OH}, \text{SO}_3\text{H}$ и др.), которые реагируют фото- и термообратимо:



Эти реакции сопровождаются сильными изменениями электронных спектров. Катионы Ar_3C^+ имеют очень большие коэффициенты экстинкции и полосы поглощения в более длинноволновой области спектра, чем исходные молекулы Ar_3CX .

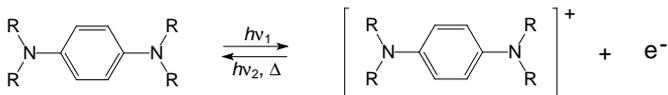
Фотохромизм многих производных спиропирана также обусловлен гетеролитическим расщеплением связи $\text{C}-\text{O}$:



Фотореакция заключается во внутримолекулярном раскрытии гетероциклического кольца.

2. Фотоионизация

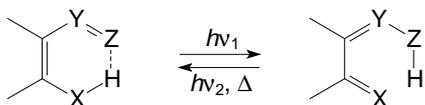
Обратимое изменение цвета может происходить также в результате фотоиндуцированных обратимых окислительно-восстановительных реакций (редокс-реакций). Окрашенной формой в зависимости от типа системы может быть **A** или **B**. Особый случай редокс-фотохромии — обратимая фотоионизация. Таким образом, из *p*-фенилендиаминов возникают известные глубоко окрашенные красители типа Вюрстера голубого:



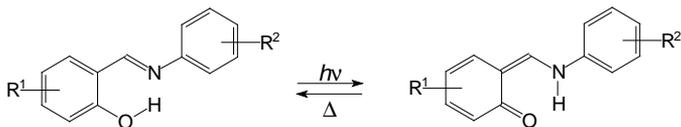
3. Фотоперегруппировки

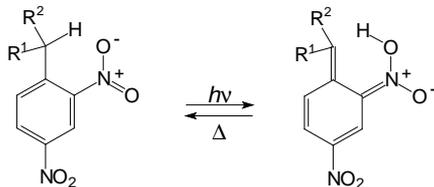
а) Фототаутомерия

Фотохромизм ряда соединений связан с индуцированным светом перемещением атома водорода — фототаутомерией. Наиболее важные случаи фототаутомерии - кетоенольная, нитро-*аци*-нитро- и фототаутомерия некоторых комплексов металлов. В первых двух случаях внутримолекулярный сдвиг атома водорода происходит в шестичленном переходном состоянии. Термически стабильны *орто*-замещенные ароматические соединения, которые в результате облучения дают глубоко окрашенные таутомеры, имеющие хиноидную структуру:

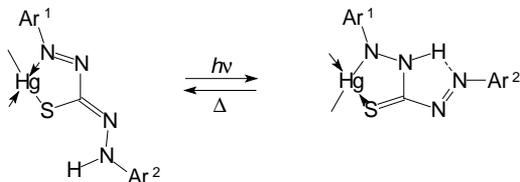


Так, широко известна фототаутомерия легко доступных анилов ароматических *о*-гидроксиальдегидов, например, салицилового альдегида, а также *о*-нитробензильных производных (нитро-*аци*-нитро-таутомерия):



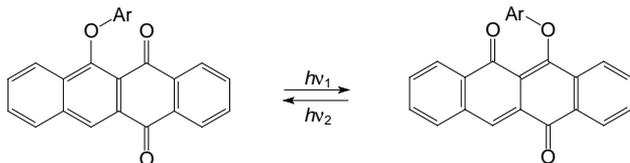


Комбинация фототаутомерии и изомеризации обуславливает фотохромизм дитизонатов Hg(II), Cu(II), Pd(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I). Реакция протекает не только в растворах, но и в полимерных пленках при комнатной температуре. Окраска изменяется при этом очень сильно — от желтой до синей:



б) Фотозамещение

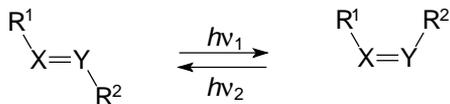
Интересный тип фотохромии (внутримолекулярное обратимое ароматическое фотозамещение) обнаружен у 6-арилокси-5,12-нафтаценхинона и некоторых других конденсированных ароматических соединений аналогичного типа:



с) Фотоизомеризация

Фотохимические превращения *транс*-формы органического соединения в *цис*-форму (*транс-цис*-изомерия) широко

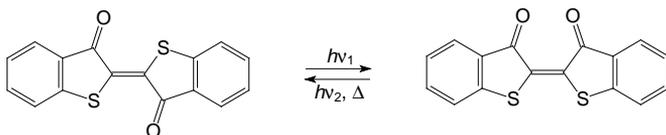
распространены и детально изучены. Пространственная *транс-цис*-изомеризация обусловлена затрудненным вращением вокруг двойной связи и является причиной фотохромных изменений в целом ряде органических соединений. В силу малого отличия электронных структур исходных и конечных продуктов спектральные изменения в случае *транс-цис*-изомеризации в сравнении с другими фотохромными процессами, как правило, менее значительны. Эти формы различаются по энергии на величину ΔH от 3 до 25 кДж · моль⁻¹.



транс-изомер

цис-изомер

Обычно *транс*-форма термодинамически более стабильна. При $X = Y = N$ общая формула соответствует фотохромным азосоединениям, триазенам и некоторым другим группам соединений. При $X = CR$ и $Y = N$ — анилам и азометинам, азинам, формазанам и некоторым другим фотохромным красителям. При $X = Y = CR$ формула соответствует фотохромным этиленам, стильбенам, стириловым красителям, индигоидным красителям:



транс-Тиоиндиго

цис-Тиоиндиго

d) *Перициклические реакции*

Для классификации и качественного описания синхронно протекающих фотохимических реакций, например,

циклоприсоединения и распада циклов, электроциклических и хелатропных реакций, переноса групп, сигматропных перегруппировок и элиминирования, используют представления об орбитальной симметрии, вступающих в реакцию молекул. Из этих типов реакций в настоящее время в фотохромных системах используются лишь циклоприсоединение, распад циклов и электроциклические реакции.

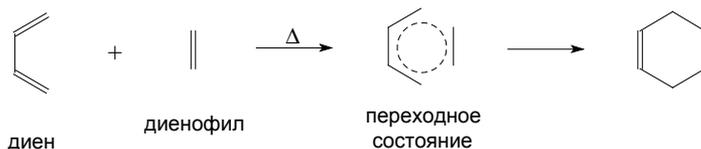
ГЛАВА 4. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Синхронные реакции, переходное состояние которых может быть представлено в виде цикла, называют перициклическими.

К этой категории реакций относятся следующие типы химических превращений.

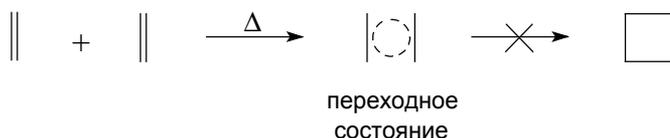
1. *Реакции циклоприсоединения*, приводящие к образованию циклических молекул из двух независимых непредельных (в том числе сопряженных) π -электронных систем путем образования двух новых σ -связей между их концевыми атомами. Обратные реакции этого типа называют *цикло-распадом*.
2. *Электроциклические реакции*, включающие образование новой σ -связи между концевыми атомами нециклической сопряженной π -электронной системы в результате участия двух ее p -электронов (или обратные процессы раскрытия цикла).
3. *Сигматропные сдвиги*, представляющие собой перегруппировки сопряженных нециклических π -электронных систем, которые происходят путем внутримолекулярного перемещения одной из имеющихся σ -связей от одного из концевых атомов молекулы к другому ее концевому атому.

Английский химик Эванс (1938—1939 гг.) предположил, что реакция Дильса–Альдера протекает как синхронный процесс через циклическое переходное состояние.



Это переходное состояние содержит так же, как и бензол, 6 делокализованных электронов и является по своей природе ароматическим, поэтому его образование должно благоприятным образом сказываться на протекании термической реакции.

Если применить данный подход к гипотетическому переходному состоянию для реакции [2+2]-циклоприсоединения двух молекул этилена, то окажется, что оно содержит 4 электрона и эквивалентно крайне нестабильному циклобутадиену. Следовательно, это состояние не будет ароматическим, и поэтому данная реакция не может протекать термически, что и наблюдали в эксперименте:

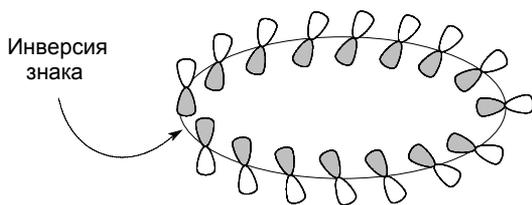


Ароматичность — одна из важнейших концепций в органической химии. Правило Хюккеля, согласно которому плоские циклические полиены с $(4n + 2)\pi$ -электронами (n — целое число) более стабильны, чем соответствующие ациклические соединения, в то время как циклические системы с $4n\pi$ -электронами менее стабильны, нашло широкое теоретическое и практическое подтверждение.

Это положение лежит в основе теорий Дьюара (1952 г.) и Циммермана (1966 г.). Точно так же, как $(4n + 2)\pi$ -циклополиены могут быть описаны как ароматические, $4n\pi$ -системы — как антиароматические, так и циклические переходные состояния согласованных перициклических реакций могут быть классифицированы как *ароматические* и *антиароматические*.

Поэтому можно сделать вывод, что четырехэлектронное циклическое переходное состояние дестабилизировано по сравнению с аналогичным ациклическим состоянием, в то время как шестиэлектронное циклическое переходное состояние более стабильно, чем соответствующее ациклическое по тем же самым причинам, по которым бензол стабильнее гексатриена.

Эта концепция чрезвычайно полезна практически. Для того чтобы она могла быть использована в полном объеме, необходимо также включить в рассмотрение системы Мебиуса. Впервые этот необычный тип циклических π -электронных систем с перекрученной нечетное число раз полиеновой лентой рассмотрел Хейльброннер (1964 г.).



π -Система Мебиуса

Такие циклические π -электронные системы с топологией ленты Мебиуса называют антихюккелевскими или мебиусовскими.

Теоретически можно представить себе аналогичные полиены с 2, 3, 4 ... изгибами. Полиены с нулевым или четным

числом изгибов классифицируются как хюккелевские полиены, с нечетным числом — как мебиусовские. Скрученные полиены этого типа до сих пор не известны. Однако существование скрученного хюккелевского или мебиусовского *переходного состояния* в перициклических реакциях вполне реально.

Предсказания теории для хюккелевских полиенов уже были сформулированы. Для мебиусовских систем они дают противоположный результат. Мебиусовские полиены должны быть стабилизированы, если они имеют $4n\pi$ -электронов, и дестабилизированы при $(4n + 2)\pi$ -электронах. Таким образом, если получаются оба типа циклических переходных состояний, то предсказания для термических перициклических реакций могут быть суммированы следующим образом:

<i>Число электронов</i>	<i>Хюккелевский тип</i>	<i>Мебиусовский тип</i>
0, 4, 8, ..., $4n$	неблагоприятен	благоприятен
2, 6, 10, ..., $4n + 2$	благоприятен	неблагоприятен

Было также показано, что реакция, запрещенная в основном состоянии и которая таким образом не может протекать термически, разрешена фотохимически, то есть для фотохимических реакций эти правила обращаются.

Такое рассмотрение представляет собой, по-видимому, наиболее простую и ясную формулировку условий того, чтобы согласованная реакция могла происходить термически или фотохимически через циклическое переходное состояние. Метод его использования следующий.

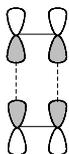
1. Переходное состояние изображают в виде ряда перекрывающихся *s*- и *p*-орбиталей. Знаки + и – (темный и белый цвета долей орбиталей) расставляют таким образом, чтобы свести к минимуму число разрывов знака в участвующих орбиталях.

2. Подсчитывают число разрывов знака в циклическом переходном состоянии, причем если цикл включает обе доли одной p -орбитали, то неизбежное изменение знака при переходе через эти доли не учитывают. Подсчитывают число участвующих в переходном состоянии электронов.

3. Переходное состояние классифицируют как цикл Хюккеля (нулевое или четное число инверсий знака) или типа Мебиуса (нечетное число инверсий знака). В соответствии с числом участвующих электронов делают вывод о том, является ли переходное состояние ароматическим или антиароматическим.

Несколько реакций, рассмотренных ниже, помогут понять эту методику.

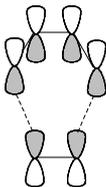
Циклоприсоединение этилена. Простейшее переходное состояние для циклоприсоединения показано ниже, причем знаки выбраны таким образом, чтобы свести к минимуму изменение фазы в участвующих компонентах.



Четыре атома углерода копланарны, причем верхние доли одной π -системы взаимодействуют с нижними долями другой. Переходное состояние относится к хюккелевскому типу и антиароматично, поскольку включает 4 электрона. Поэтому термическая реакция запрещена, а фотохимическая реакция, наоборот, разрешена.

Циклоприсоединение бутадиена и этилена. Переходное состояние для этой реакции циклоприсоединения по Дильсу–Альдеру рассмотрено ниже, причем в общем случае оно представляет собой согласованную реакцию. Знаки выбраны

таким образом, чтобы, как и в предыдущем случае, свести к минимуму изменение фазы в участвующих компонентах.

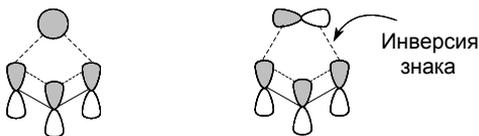


Хотя шесть атомов углерода не являются копланарными, это не препятствует тому, чтобы верхние доли π -системы этилена взаимодействовали с нижними долями концевых атомов углерода молекулы бутадиена. Переходное состояние относится к хюккелевскому типу и ароматично, поскольку включает 6 электронов. Термическая реакция в этом случае оказывается разрешенной, а фотохимическая — запрещенной.

1,3-Миграция заместителей в аллильной системе. В этой реакции группа R мигрирует через верхнюю сторону аллильной системы от C-1 к C-3:

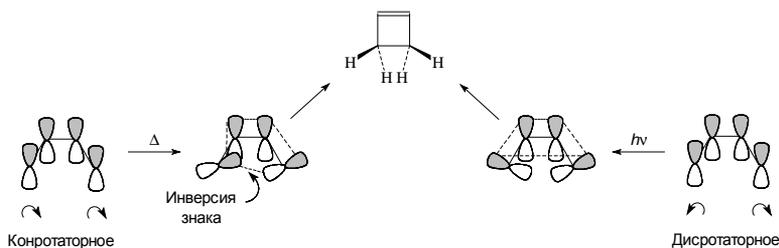


Возможны два переходных состояния в зависимости от того, какую орбиталь — s или p — использует R для образования мостика. Первое переходное состояние — хюккелевского типа, второе — мебиусовского типа.



Поскольку в переходном состоянии участвуют 4 электрона, то первое для термической реакции запрещено, а второе разрешено. Для фотохимической реакции предсказания противоположные.

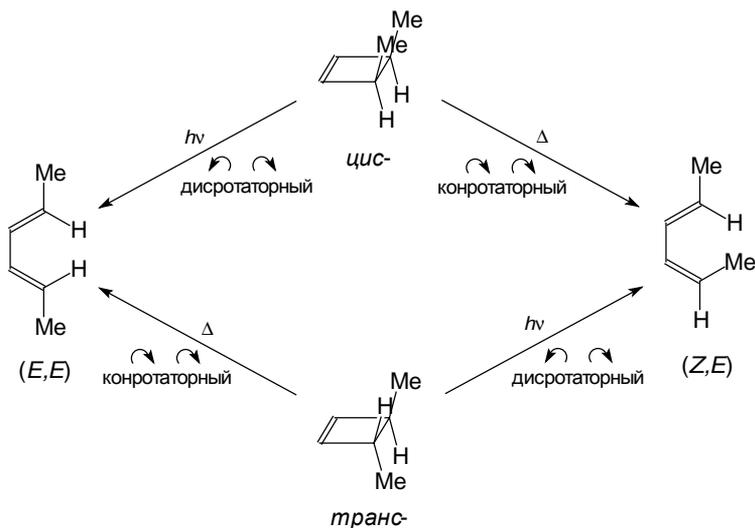
Циклизация бутадиена. В качестве примера реакции, одно из направлений которой можно трактовать как имеющее мебиусовское переходное состояние, рассмотрим циклизацию бутадиена. Реакция включает поворот концевых CH_2 -групп диена на 90° . Эти группы могут поворачиваться в одном и том же направлении (*конротаторное* движение) или в противоположных направлениях (*дисротаторное* движение):



Знаки на p -долях бутадиена выбраны так, чтобы свести к минимуму перекрытие противоположных фаз. Для конротаторной циклизации переходное состояние представляет собой систему Мебиуса, потому что между перекрывающимися p -долями C-1 и C-4 имеет место инверсия знака, а поскольку система включает 4 электрона, то должна быть разрешена термическая реакция и соответственно запрещена фотохимическая. Для дисротаторной циклизации предсказания имеют обратный характер. В этом случае разрешена фотохимическая реакция и запрещена термическая.

Хотя в данном случае продукты этих двух типов циклизации неразличимы, они могут быть разными в случае замещенных бутадиенов.

Термически активированные конротаторные и фотохимически индуцированные дисротаторные процессы раскрытия кольца циклобутена продемонстрированы на примере его *цис*- и *транс*-3,4-диметилпроизводных.



При этом конротаторный процесс в случае *цис*-производного (независимо от того, происходит ли он путем поворота связей по направлению часовой стрелки или против нее) приводит к образованию одного и того же (Z,E) -гексадиена. В то же время для соответствующего *транс*-производного два указанных направления конротаторного поворота должны приводить к образованию разных продуктов, а именно, (Z,Z) -гексадиена при повороте против часовой стрелки и (E,E) -гексадиена при повороте по часовой стрелке. На практике, правда, образуется только последний продукт, поскольку в переходном состоянии, ведущем к (Z,Z) -диену, взаимодействие валентно-несвязанных группировок (пространственное отталкивание заместителей — $\text{Me}\cdots\text{Me}$ —)

выражено сильнее, чем в переходном состоянии, ведущем к (*E,E*)-диену (где отталкиваются всего лишь атомы —Н...Н—).

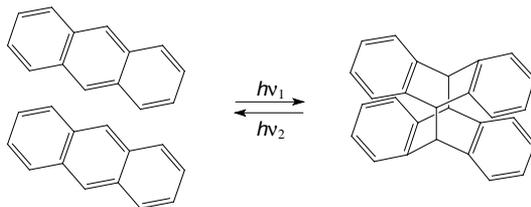
В полном соответствии с предсказаниями теории орбитальной симметрии стереохимические результаты раскрытия кольца 3,4-диметилциклобутенов при фотооблучении прямо противоположны их термическим превращениям, а именно, из *транс*-изомера при этом образуется (*Z,E*)-гексадиен, а из *цис*-изомера — продукт (*E,E*)-конфигурации.

При использовании предложенного подхода необходимо учитывать (до некоторой степени это показывает приведенный выше пример), что сам по себе он задает только вероятность протекания той или иной реакции по согласованному механизму. Вопрос о том, будет ли она в действительности иметь место, зависит от других, главным образом стерических факторов.

Рассмотрим некоторые примеры из известных классов фотохромных органических соединений, превращения которых относятся к перициклическим реакциям.

а) Циклоприсоединение

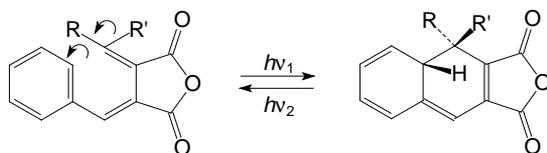
Антрацен в кристаллическом состоянии или в виде твердого раствора в полиэтилене вступает в реакцию фотоциклоприсоединения при УФ-облучении по положениям 9 и 10, что приводит к тушению флуоресценции. Обратная реакция представляет собой фотораспад нефлуоресцирующего непланарного димера на две молекулы антрацена:



Переходное состояние этой реакции [4+4]-фотоциклоприсоединения относится к хюккелевскому типу и антиароматично, поскольку включает 8 электронов. Фотохимическая реакция в этом случае оказывается разрешенной, а термическая — запрещена.

б) Электроциклическая реакция

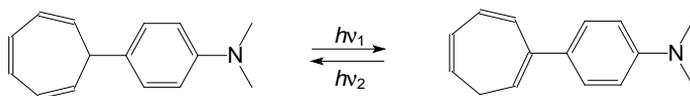
Фотохромные фульгиды испытывают переход из желтой формы в красную под действием УФ-облучения и обратно при облучении видимым светом. Эти фотохромные соединения обладают достаточно высокой устойчивостью к термическому обесцвечиванию, которая может быть увеличена при введении подходящих заместителей.



Электроциклическая реакция молекулы фульгида, представленного на схеме, включает поворот группы CRR' и атома водорода бензольного цикла на 90°. Если они поворачиваются, например, против часовой стрелки, то есть конротаторно, переходное состояние будет мебиусовского типа, а поскольку система включает 6 электронов, то разрешенной является фотохимическая реакция.

с) Сигматронный сдвиг

Интересный случай фототаутомерии реализуется при 1,3-сигматронном перемещении атома водорода.



Поскольку переходное состояние относится к хюккелевскому типу без инверсии знака и в нем участвуют 4 электрона, реакция должна протекать исключительно как фотохимическая, что и наблюдается в эксперименте.

ГЛАВА 5. УЧАСТИЕ ГЕТЕРОАТОМОВ В ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Большинство работ по изучению механизма перициклических реакций выполнено с неопределёнными соединениями, имеющими чисто углеродные скелеты. Для этих случаев, еще до того как согласованный механизм был подвергнут теоретическому анализу, в целом на основании экспериментальных данных был осознан тот факт, что связи в переходном состоянии образуются и разрываются одновременно. С другой стороны, например, в реакциях циклоприсоединения, хотя обе новые σ -связи и образуются одновременно, в переходном состоянии они не обязательно могут сформироваться в одинаковой степени. Отсутствие симметрии в переходном состоянии тем более вероятно, если наличие заместителей делает реагенты электроно-несимметричными.

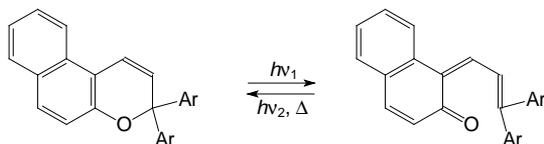
То, что общие схемы перициклических реакций сохраняются при замене атомов углерода в молекулах неопределённых соединений на гетероатомы, позволяет предположить, что и на эти системы распространяются основные положения о механизмах этих реакций. Однако надо иметь в виду, что при отсутствии детальных исследований в некоторых случаях такое предположение может оказаться ошибочным. Гетероатомы искажают простые полиеновые орбитали, и во многих случаях поэтому полярные интермедиаты оказываются стабилизированными. Хотя некоторые из этих реакций могут быть согласованными (с несимметричным переходным состоянием), другие почти наверняка являются ступенча-

тыми. Поэтому последующее обсуждение механизмов перicyклических реакций с участием гетероатомов с использованием предложенных подходов является, безусловно, продуктивным, но допускает и иные интерпретации.

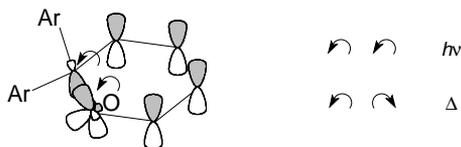
Среди большого числа перicyклических реакций с участием гетероатомов электроциклические реакции являются особенно подходящими для построения на их основе фотохромных систем. Особый интерес представляют соединения, способные вступать в $4n + 2$ электроциклические реакции.

а) *Электроциклическая реакция с участием одного гетероатома*

Фотохромные хромены способны вступать в обратимые электроциклические реакции под действием УФ-облучения.



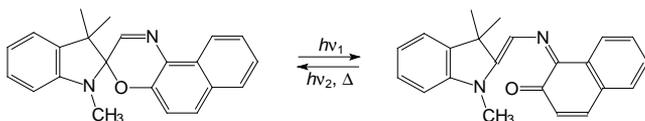
Для линейных (нециклических) систем с $(4n+2)\pi$ -электронами теория предсказывает, что разрешенными являются конротаторная фотохимическая и дисротаторная термическая циклизации. Для читателя будет полезным упражнением показать, что для такой системы нет необходимости в учете неподеленных электронных пар атома кислорода. Анализ реакции раскрытия пиранового цикла приводит к предсказанию возможности протекания реакции как фотохимическим, так и термическим образом.



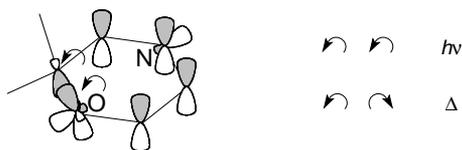
На практике реакция термического окрашивания хроменов при комнатной температуре в большинстве случаев не наблюдается.

б) *Электроциклическая реакция с участием двух гетероатомов*

Как и спиропираны, спиронафтоксазины вступают в обратимую электроциклическую реакцию с образованием окрашенной мероцианиновой формы:



Формально атом азота участвует в циклическом переходном состоянии электроциклической реакции своей p_z -орбиталью с одним электроном. Поскольку sp^2 -гибридная орбиталь неподеленной электронной пары атома азота ортогональна к участвующим в образовании переходного состояния p -орбиталям и не может с ними перекрываться, она никак не влияет на тип состояния.

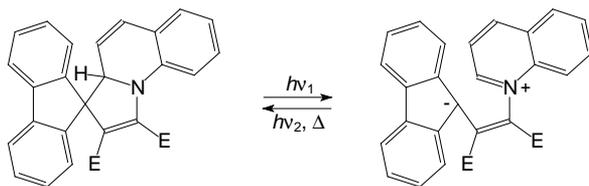


В связи с этим предсказания для спиронафтоксазинов полностью аналогичны выше приведенным для хроменов.

с) *Электроциклическая реакция гетероаналога пентадиенильного аниона*

Как и описанные выше примеры, дигидроиндолизины привлекают внимание исследователей своими интересными

оптическими свойствами. Дигидроиндолизины претерпевают фотоиндуцированную реакцию раскрытия с образованием бетаиновых структур.



E = COOEt, CN

Атом азота участвует в циклическом переходном состоянии $4n + 2$ электроциклической реакции своей неподделенной парой электронов. Это состояние является изоэлектронным переходному состоянию, которое образуется при раскрытии аниона циклопентенила в пентадиенильный анион.

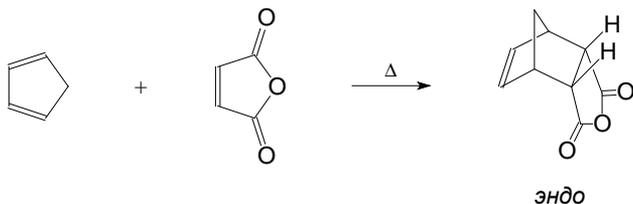


Теория предсказывает, как и в предыдущих случаях, разрешенные конротаторную фотохимическую и дисротаторную термическую реакции раскрытия.

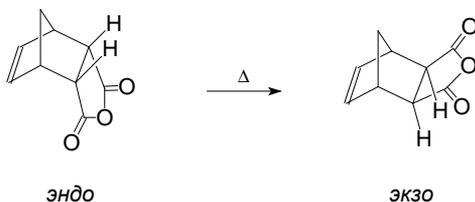
ГЛАВА 6. СТЕРЕОХИМИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Одной из самых больших нерешенных проблем этой реакции остается вопрос ориентации. Пока нет простого объяснения ориентации присоединения несимметричных диенов и диенофилов.

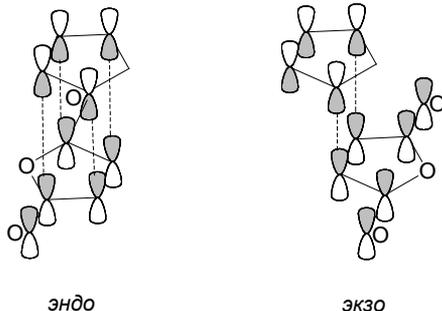
Другой важный стереохимический аспект реакции циклоприсоединения можно рассмотреть на примере присоединения малеинового ангидрида к цикlopентадиену:



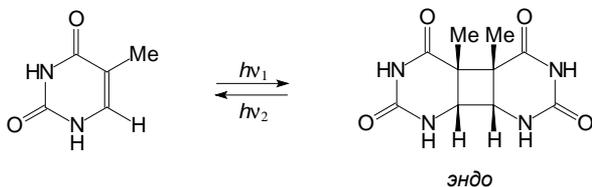
В этой и аналогичных реакциях циклоприсоединения *эндо*-аддукты обычно преобладают, а *экзо*-аддукты во многих случаях полностью отсутствуют. Возможны две ориентации, приводящие соответственно к *экзо*- или *эндо*-присоединению. Первоначально образующиеся *эндо*-аддукты могут изомеризоваться в менее стерически затрудненные, но более стабильные *экзо*-аддукты путем ретрореакции циклоприсоединения с последующей рекомбинацией:



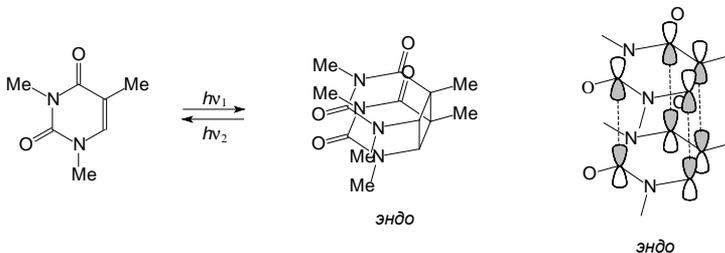
Вудворд и Гофман (1969 г.) предложили объяснение для этого широко наблюдаемого преобладания *эндо*-присоединения. Как *эндо*-, так и *экзо*-присоединение — разрешенные процессы, однако в случае диенофилов с дополнительными π -связями или другими доступными орбитальными взаимодействиями вторичные орбитальные взаимодействия благоприятствуют образованию переходного состояния *эндо*-типа:



[2+2]-Фотоциклоприсоединение имеет большое биологическое значение. Предполагают, что одна из причин повреждения ДНК при УФ-облучении заключается в фотоциклоприсоединении тиминовых остатков цепи ДНК. Сам тимин легко вступает в реакцию фотоциклоприсоединения. В результате этой реакции образуется только *эндо*-аддукт:

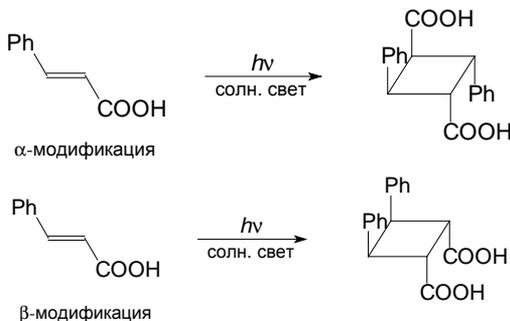


Перспективными свойствами обладает 1,3-диметилтимин, который был предложен для использования в системах записи информации. В этом случае также наблюдается преимущественное образование *эндо*-аддукта, по-видимому, за счет вторичных орбитальных взаимодействий, которые благоприятствуют образованию переходного состояния *эндо*-типа:



Важнейшее отличие реакций фотоциклоприсоединения в кристаллической фазе от реакций в растворах заключается в том, что в кристаллах стереохимия образующихся фотоаддуктов уже заранее задана определенным расположением мономеров в решетке кристалла. Невозможность значительных движений или смещений молекул в решетке приводит к сохранению конфигураций и взаимных ориентаций мономеров в ходе реакции (“контроль решетки”).

Иногда реакция вообще происходит только в кристаллической фазе и только для определенных кристаллических модификаций. Классическим примером служит *транс*-коричная кислота, у которой к реакции фотоциклоприсоединения способны ее α - и β -модификации с расстоянием между реагирующими углеродными атомами 3.6 Å, а γ -модификация, у которой это расстояние превышает 4 Å, в реакцию циклоприсоединения не вступает:

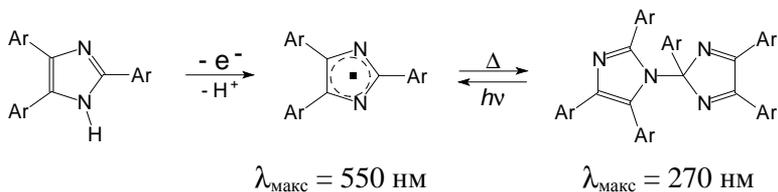


Твердофазное циклоприсоединение может протекать не только в кристаллических, но и в аморфных системах. Примером может служить межцепочечное циклоприсоединение поливиниловых эфиров коричной кислоты. В этом случае стереохимия продуктов реакции циклоприсоединения также зависит от взаимной ориентации непредельных фрагментов в полимерной цепи.

ГЛАВА 7. РЕАКЦИИ ФОТОДИССОЦИИИ

1. Димеры триарилимидазолов

Триарилимидазолы образуют при окислении димеры, которые проявляют фотохромные свойства в растворе и в кристаллическом состоянии. Принято считать, что долгоживущий радикальный интермедиат ответствен за наблюдаемую пурпурную окраску. Его радикальная природа была доказана методом ЭПР. Квантовый выход фотодиссоциации меньше единицы и составляет 0.5 в бензольных растворах при комнатной температуре.



орто-Заместители в арильных группах сильно влияют на скорость димеризации, что связано главным образом со стерическими эффектами. По данным рентгеноструктурного анализа арильные группы радикала не располагаются в плоскости, поэтому значительной стабилизации радикала за счет сопряжения с ними не наблюдается.

В случае разных арильных заместителей все изомеры со связью С—N между остатками имидазола являются фотохромными, в то время как изомеры со связью С—С, которые

тоже образуются при димеризации радикалов, не проявляют этих свойств.

Комбинация с сенсibilизаторами и вариация замещения в арильных группах позволяют получить материалы, чувствительные к видимому свету.

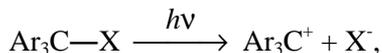
Димеры триарилимидазолов представляют значительный интерес с практической точки зрения и играют важную роль в фоточувствительных композициях (микролитография, несеребряная фотография).

2. Лейкопроизводные трифенилметановых красителей

Диссоциация лейкопроизводных трифенилметановых красителей (ЛТК) на ионы при облучении УФ-светом была обнаружена Лифшицем и Иоффе (1919 г.). Через несколько лет эта реакция была предложена для измерения небольших интенсивностей света в УФ-области. ЛТК часто применяются в качестве химических актинометров. В 60-е годы интерес к производным арилметанов возрос в связи с их фотохромными свойствами. Сейчас известно большое число фотохромных систем на основе лейконитрилов, лейкобисульфитов и других производных ЛТК. Такие фотохромные системы находили применение и продолжают представлять интерес для использования в фотографических и копировальных процессах, цветной печати, а также при создании материалов для защиты от мощных световых импульсов.

При облучении лейкопроизводных арилметанов происходит последовательно следующие процессы:

1. Фотодиссоциация с образованием арилметильного катиона и соответствующего аниона:



где в качестве уходящей группы X могут выступать группы CN, OH, HSO₃, CH₃COO, NaI и др.

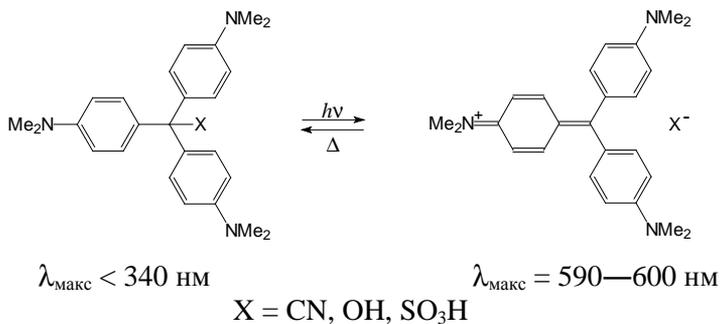
2. Темновая реакция взаимодействия катиона с нуклеофилом, присутствующим в растворе, с образованием лейко-соединения:



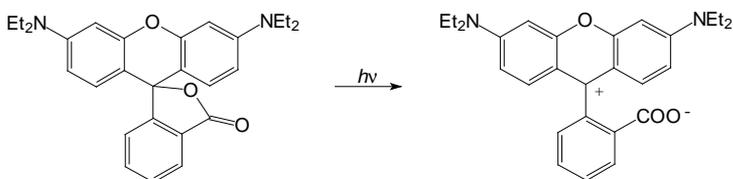
Нуклеофилом Y^- может быть либо анион X^- , образовавшийся в результате фотодиссоциации, либо другой нуклеофил, присутствующий в системе, либо растворитель. Лейкопроизводные арилметанов бесцветны, катионы окрашены. Поэтому при облучении лейкопроизводных УФ-светом происходит появление окраски, а в темноте окраска исчезает.

Катионные формы в растворах лейкосоединений чувствительны к полярности среды, в которой осуществляется фото-процесс; диэлектрическая проницаемость растворителя $\epsilon = 4.5$ является тем критическим значением, ниже которого не наблюдается фотодиссоциация на ионы.

Наиболее интенсивно исследован фотохромизм ЛТК. Это связано с тем, что большинство ЛТК содержат амино-группы, обладающие сильными электронодонорными свойствами и повышающие устойчивость катионов красителей. Чаще всего фотодиссоциация исследовалась на примере лейконитрилов. Времена жизни окрашенных форм в спиртовых растворах равны при комнатной температуре для лейкоцианида малахитового зеленого нескольким часам и для лейкоцианида кристаллического фиолетового нескольким месяцам.



В качестве арильных групп вместо фенила используются также остатки нафталина, фенантрена и антрацена. Известны также фотохромные свойства лактонов и других циклических эфиров. Так, при облучении в хлороформе лактона родамина С, относящегося к ксантоновым красителям (отличаются наличием кислородного мостика между двумя фенильными группами) наблюдается гетеролитическая фотодиссоциация связи С—О лактона с образованием цвиттер-иона родамина С:



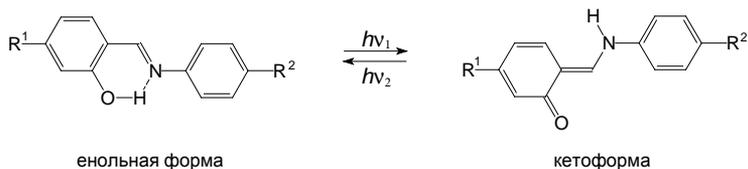
Хотя квантовый выход фотодиссоциации различных производных арилметанов сильно зависит от строения молекулы, в большинстве случаев он достаточно высокий ($\phi \approx 1$). Для дифенилметановых производных $\phi \ll 1$.

ГЛАВА 8. ФОТОХРОМНЫЕ ТАУТОМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

1. Салицилиденанилины

Фотохромная кето-енольная таутомерия имеет отношение к фотоиндуцированному внутримолекулярному переносу протона между изомерными енольной и кетоформами молекулы, как это происходит в *N*-салицилиденанилине, с одновременным вращением фенольного остатка и образованием *транс*-кетоформы. Исходная стабильная форма имеет *цис*-енольную конфигурацию с внутримолекулярной водородной связью между атомами кислорода и азота. При облучении УФ-светом поликристаллического слоя бесцветный *цис*-енол

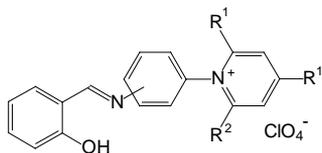
превращается в красную *транс*-кетоформу, которая может обратимо обесцвечиваться фотохимически под действием видимого света или термически.



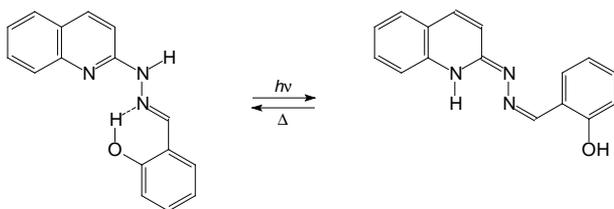
Эти соединения были предложены в качестве возможных кандидатов для оптически переключаемых устройств благодаря нескольким важным преимуществам: превосходная устойчивость к фотохимической деградации; способность к 10^4 — 10^5 циклам перезаписи информации, которую можно сравнить только с магнитными материалами; реакция переноса протона происходит в пикосекундном диапазоне ($< 10^{-12}$).

Основная проблема, которую необходимо решить в перспективе, это недостаточная светочувствительность ($\phi = 0.02$ в растворе) и невысокая термическая стабильность (обесцвечивание красной окраски за 3 часа при $25\text{ }^\circ\text{C}$) *транс*-кетоформы. Приемлемая стабильность наблюдалась только в поликристаллических слоях, не особенно подходящих для получения материалов. Кроме того, может происходить изомеризация в *цис*-кетоформу, которая ведет к быстрой обратной термической реакции.

К числу новых соединений из класса анилов относятся перхлораты *N*-бензальаминофенилпиридиния. Фотохромные свойства проявляются как в кристаллическом состоянии при обычной температуре, так и в замороженных растворах.



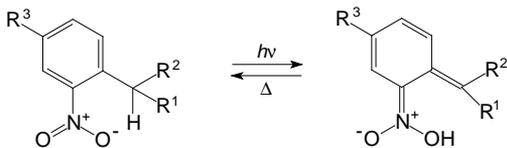
Продолжаются исследования фотохромизма растворов гидразонов, испытывающих следующие обратимые превращения:



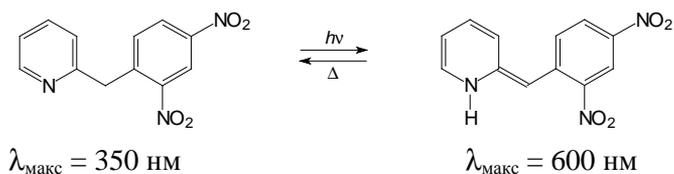
Для гидразонов ароматических альдегидов, проявляющих фотохромные свойства как в кристаллическом состоянии, так и в растворах и полимерных пленках, фотоиндуцированной формой является неравновесный *цис*-кетоизомер, поглощающий при 440—460 нм.

2. Нитроарил(гетарил)алканы

В последнее время снова возрос интерес к исследованию фотохромных систем на основе *o*-нитробензилпроизводных, испытывающих фотохромные превращения вследствие обратимого фотопереноса протона. Синтезирован ряд новых соединений этого класса.

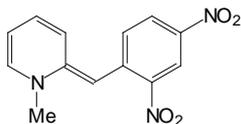


Начало исследованиям фотохромизма о-нитробензильных соединений положил Чичибабин (1925 г.), обнаруживший, что кристаллы 2-(2,4-динитробензил)пиридина обладают свойством фотохромии. Под действием солнечного света светло-желтые кристаллы этого соединения приобретали голубую окраску, а за несколько часов в темноте обесцвечивались. Нагревание ускоряло этот процесс, а при растворении он происходил мгновенно:



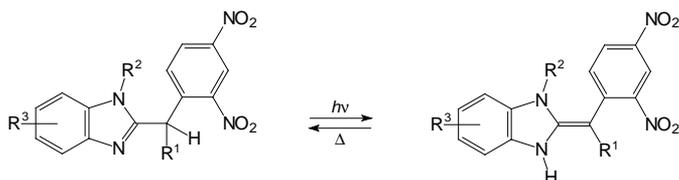
После открытия фотохромизма кристаллов 2-(2,4-динитробензил)пиридина у исследователей возник целый ряд вопросов: какими изменениями строения, происходящими под действием света, он обусловлен; далее, какими структурными особенностями исходной молекулы эти изменения определяются; характерен ли фотохромизм только для кристаллов или он может наблюдаться и в растворах, а также и для других агрегатных состояний вещества и т. д.

Чичибабин синтезировал модельное соединение — 1-метил-2-(2,4-динитробензилиден)-1,2-дигидропиридин, цвет которого совпал с цветом фотоиндуцированной формы 2-(2,4-динитробензил)пиридина:



Именно это и позволило авторам принять для фотоокрашенной формы строение азамероцианина.

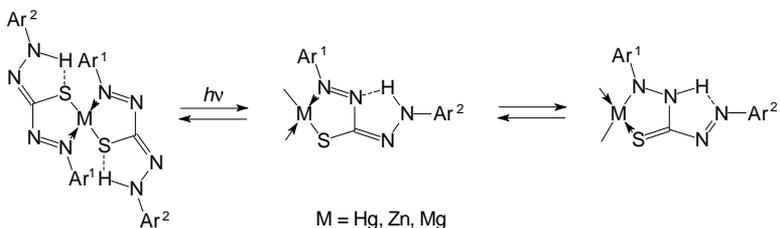
В связи с этим представляют интерес результаты исследования фотохромных свойств производных бензимидазола:



Для некоторых из этих соединений ($R^3 = H$, $R^1 = R^2 = Me$; $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = Me$) квантовые выходы фотоиндуцированной окрашенной формы ($\phi \approx 0.4$) значительно превосходят соответствующие значения как для других соединений этого типа, так и для 2-(2,4-динитробензил)пиридина ($\phi \approx 0.1$). Замена пиридинового цикла бензимидазольным привела, кроме того, к уменьшению квантовых выходов продуктов необратимых фотохимических реакций, образующихся как из исходной, так и фотоиндуцированной формы. В отличие от нитробензилпроизводных с хиноидной структурой окрашенной формы скорость термического обесцвечивания бензимидазольных производных значительно ниже. Это делает возможным наблюдение их фотохромных превращений в полимерной матрице при обычных условиях фотооблучения.

3. Дитизонаты металлов

К числу перспективных соединений, фотохромизм которых основан на таутомерии, относятся дитизонаты металлов, испытывающие под действием света обратимые реакции изомеризации и переноса водорода. Впервые наблюдали этот тип фотохромизма Ирвинг (1949 г.) и независимо от него Вебб (1950 г.):



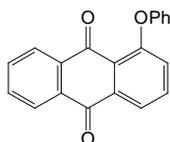
Центральный атом металла определяет фотохимическую стабильность, скорость обратной реакции и в некоторых случаях цвет комплексов. Наибольшую термическую стабильность фотоиндуцированной формы обнаруживает дитизонат ртути, который находит применение при разработке фотохромных материалов. Исследование квантовых выходов окрашивания и обесцвечивания фенилдитизоната ртути в полимере показало, что при облучении светом в полосе поглощения фотоиндуцированной синей формы ($\lambda = 600$ нм) квантовый выход для обратной фотореакции ($\phi = 0.004$) меньше, чем для прямой фотореакции ($\phi = 0.02$), индуцированной светом в полосе поглощения исходной оранжево-желтой формы ($\lambda = 480$ нм). Это различие в квантовых выходах фотореакций позволяет снизить скорость исчезновения изображения при воздействии считывающего излучения. Кроме того, дитизонаты обеспечивают высокоциклическую перезапись информации. После 600 циклов окрашивания — обесцвечивания характеристики материала не меняются. Однако применение этих фотохромных соединений недостаточно из-за ограниченного времени хранения записанной информации в темноте и ее разрушения при облучении считывающим излучением, хотя по этим характеристикам они и превосходят широко известные спиропираны.

4. Пери-арилокси-*n*-хиноны

Среди красителей ряда антрахинона, в том числе высокопрочных кубовых красителей, которые широко использу-

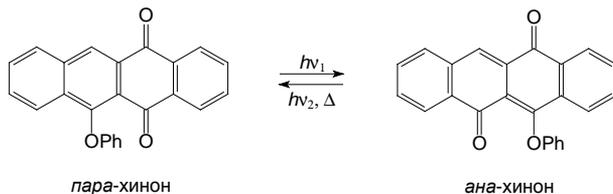
ются в качестве красителей для хлопка, синтетических волокон, шерсти полностью отсутствуют производные с арилоксигруппой в *peri*-положении к хиноидному карбонилу.

Объяснением этого факта может быть низкая прочность красителей с арилоксигруппой. Действительно, при исследовании отношения к свету 1-феноксиантрахинона обнаружено, что последний изменяет свою окраску при облучении светом как в кристаллическом состоянии, так и в растворителях:



Облучение приводит к обратимому изменению структуры молекул. Фотоиндуцированная форма оранжевого цвета в темноте или при облучении оранжевым светом исчезает и полностью восстанавливается окраска исходного 1-феноксиантрахинона.

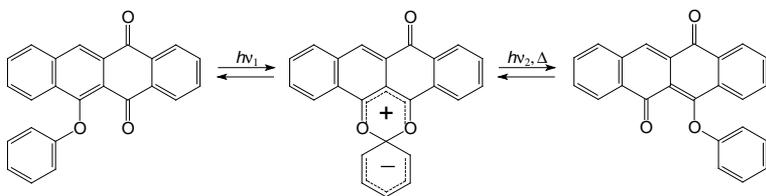
Фотоиндуцированная форма 1-феноксиантрахинона оказалась недостаточно стабильной для ее выделения в чистом виде, идентификации и исследований. Намного более устойчива фотоиндуцированная форма 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона, которая была выделена в виде оранжевых кристаллов из облученного УФ-светом бензольного раствора феноксипроизводного ($\phi = 0.3$).



Таким образом, фотоиндуцированная форма представляет собой 5-феноксипроизводное 6,12-нафтаценхинона, а фотохромный процесс отвечает фотоарилотропному переходу в таутомерной системе с обратимой перестройкой структур *n*-хинон - *ана*-хинон.

Обратная изомеризация происходит под действием видимого света ($\phi = 0.05$), либо термически — при плавлении. Фотоиндуцированный *ана*-нафтаценхинон в бензольном растворе при стоянии в темноте практически не изомеризуется.

Предполагают, что обратимая фотоизомеризация протекает как внутримолекулярное ароматическое замещение, инициируемое светом:

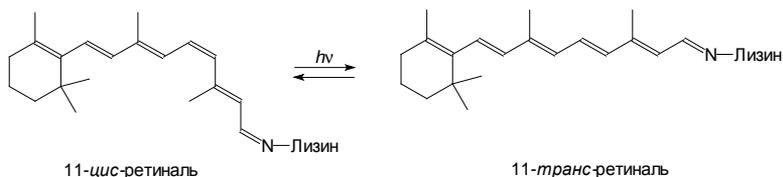


Арилокси-*n*-хиноны как фотохромные соединения обладают достаточно интересными с практической точки зрения свойствами, определяющими возможность создания фотохромных материалов на их основе: высоким квантовым выходом, хорошим цветовым контрастом, высокой “циклическостью” (превращение *n*-хинона в *ана*-хинон и обратно идет многократно без заметного ухудшения свойств материала), ничтожной скоростью обратной темновой реакции при комнатной температуре.

ГЛАВА 9. РЕАКЦИИ *ТРАНС-ЦИС-* И *ЦИС-ТРАНС-*ИЗОМЕРИЗАЦИИ

1. Бактериородопсин

Цис-транс-изомеризация непредельных соединений, включающая поворот на 180° вокруг двойной связи $C=C$, лежит в основе такого важного в живой природе процесса, как зрение. В результате поглощения фотона происходит превращение 11-*цис*-ретиная ($\lambda_{\text{макс}} = 498$ нм), связанного в родопсине в виде основания Шиффа с помощью аминокислоты лизина с белком опсином, в 11-*транс*-ретинаяль ($\lambda_{\text{макс}} = 380$ нм):



Это приводит к нарушению необходимого геометрического соответствия между полиеном и белком, к распаду родопсина на ретинаяль и опсин. Имеющийся в сетчатке глаза фермент изомеразы регенерирует в темноте 11-*цис*-изомер, и происходит восстановление исходного состояния родопсина.



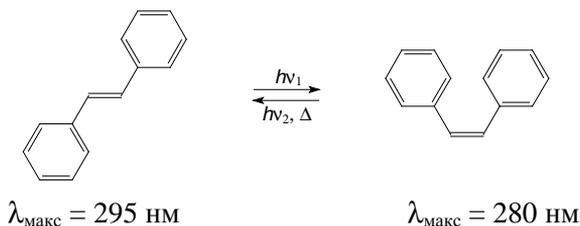
Изменение структуры остатка ретинаяля в родопсине, вызванное *цис-транс*-изомеризацией ведет к изменению конформации в целом молекулы белка, что в результате каскада реакций в конечном итоге приводит к появлению нервного импульса ответственного за процесс зрения. В этом процессе импульс света индуцирует определенное физическое измене-

ние в другой части системы, принцип, который был заимствован у природы и воспроизведен в большом числе фотохромных систем, которые обсуждаются в других разделах. Фотохимическая и термическая стабильность, высокий квантовый выход ($\Phi = 0.67$) и высокая обратимость ($> 10^6$ циклов) этого оптимизированного природой переключателя подтолкнули исследователей к поиску возможного применения производных ретиналя в обратимых системах записи и хранения информации.

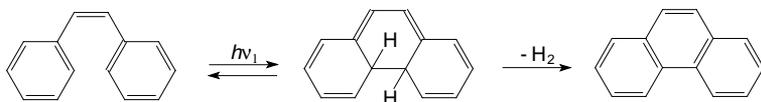
Бактериородопсин, пигмент, родственный родопсину, с ретиналем в качестве фоточувствительного элемента структуры в полностью *транс*-форме, пытаются использовать в переключающих устройствах. Этот доступный белок, стабильный даже в достаточно жестких условиях (рН, высокие концентрации солей и т. д.), демонстрирует превосходные фотохимические характеристики, даже когда он вводится в полимерные пленки. Протонированная полностью *транс*-форма основания Шиффа ретиналя (форма **В**, $\lambda_{\text{макс}} = 570$ нм) может превратиться при облучении светом с $\lambda = 568$ нм ($\Phi = 0.64$) в депротонированный *цис*-изомер (форма **М**, $\lambda_{\text{макс}} = 412$ нм) с временем переключения в микросекундном диапазоне. Состояния **В** и **М** соответствуют 0 и 1 при представлении информации в цифровом виде. Однако практическое использование этой системы ограничивается коротким временем жизни (10 мс) состояния **М** природного бактериородопсина. Впоследствии время жизни было увеличено до 200 с за счет использования мутантного бактериородопсина, что сделало возможным изготовить опытные образцы материала для хранения цифровой информации.

2. Стильбены

Транс-цис-изомеризация стильбенов и его аналогов (стирилпиридинов, нафтилэтиленов) интенсивно исследуется уже много лет:



Однако применение производных стиблена для создания систем обратимой оптической записи и хранения информации до сих пор ограничивалось побочными реакциями. *Цис*-стильбен может претерпевать фотохимическую электроциклическую конротаторную реакцию циклизации в дигидрофенантрен ($\phi = 0.1$), который легко окисляется кислородом в фенантрен:



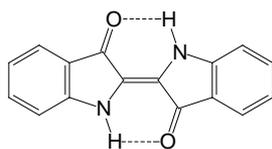
[2+2]-Фотоциклоприсоединение с образованием тетрафенилциклобутана также может происходить достаточно легко. Более многообещающие результаты были получены при использовании некоторых аналогов стиблена из ряда производных тиюиндиго.

3. Индигоидные красители

Интересной группой соединений среди молекул, изомеризующихся относительно двойной С=С-связи, являются индигоидные красители.

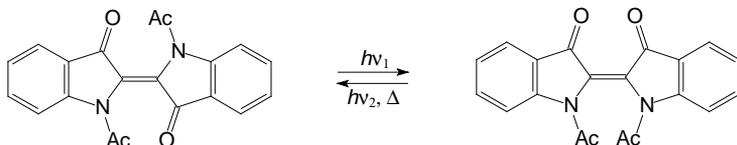
Индигоидные красители представляют собой кристаллические, высокоплавкие, интенсивно окрашенные вещества, плохо растворимые в органических растворителях и воде, способные сублимироваться в вакууме.

Сам индиго не обладает фотохромизмом, что обусловлено, по-видимому, наличием сильной водородной связи, но ряд тиоиндигоидных и *N*-замещенных индигоидных красителей проявляют фотохромизм:



Индиго

Спектр поглощения *цис*-формы индигоидов сдвигнут в коротковолновую область на 50–60 нм по сравнению со спектром *транс*-формы, а максимумы поглощения изомеров состоят на 100–150 нм, причем поглощение обеих форм приходится на видимую область спектра:



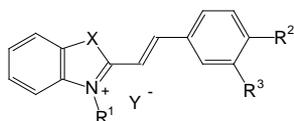
Кроме того, *цис*-форма довольно устойчива и в ряде случаев возможно ее выделение в чистом виде. Квантовые выходы изомеризации измерены для этих соединений лишь в нескольких случаях. Для тиоиндиго в толуоле, например, $\phi_{t-c} = 0.03$ и $\phi_{c-t} = 0.25$. Для *N,N'*-диацетилиндиго, приведенного в качестве примера, на схеме $\phi_{t-c} = \phi_{c-t} = 0.10$. Изучение диалкилиндиго показало совсем низкие значения ϕ_{t-c} от 0.008 до 0.08 и сравнительно быструю обратную термическую *цис-транс*-реакцию. Индигоиды аналогичны стильбенам в том отношении, что при обычных условиях флуоресценцией обладает лишь *транс*-изомер. Сходство их свойств позволяет

полагать, что механизм изомеризации индигоидов в общих чертах таков же, как и у стильбенов.

Фотохромные индигоидные красители могут применяться для целей актинометрии, как рабочие вещества фотохромных материалов для оптических запоминающих устройств, как вещества, аккумулирующие энергию солнечного света.

4. Стириловые красители

Стириловые красители подобно стильбену имеют два ароматических заместителя у связи C=C. Они отличаются высоким квантовым выходом фотоизомеризации ($\phi \approx 0.5$), которая сопровождается значительным изменением структуры хромофора и характеризуется высокой степенью фотообратимости:

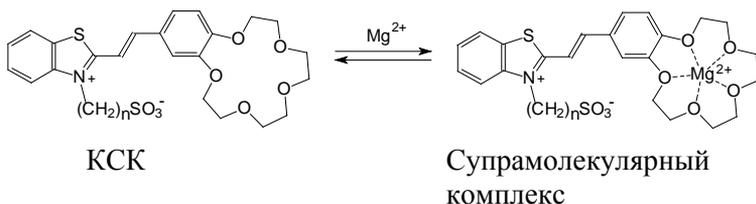


До наших работ (с 1990 г.) их фотохимические свойства, несмотря на относительно простую структуру и перспективность в качестве фотохромных соединений, практически не были исследованы. Исследования были выполнены в Центре фотохимии РАН и посвящены детальной разработке подходов, направленных на создание и изучение молекулярных фотопереключателей и фотопереключаемых молекулярных устройств на основе краунсодержащих стироловых красителей.

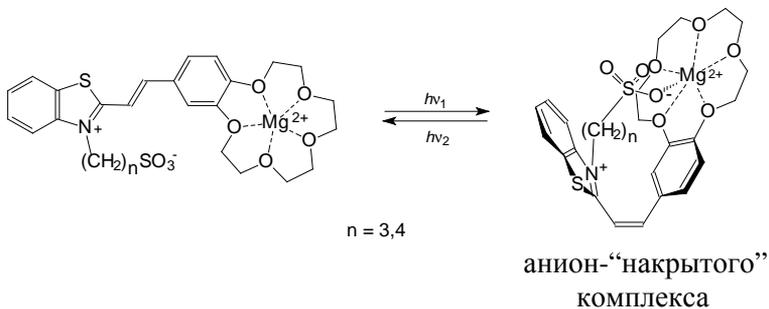
Структура таких краунсодержащих стироловых красителей (КСК) обратимо перестраивается под действием света видимого диапазона. Можно было предположить, что в результате взаимодействия молекул красителей и солей металлов должны самопроизвольно возникать сложные надмолекулярные структуры — так называемые супрамолекулярные

комплексы, — также обладающие способностью к фотопереключению.

Среди соединений этого класса наиболее перспективны КСК с “липкой” концевой группой SO_3^- , дающие с катионами металлов супрамолекулярные комплексы:



Под действием света одной длины волны ($\lambda = 436 \text{ нм}$) такие комплексы как бы “надевают”, а под действием света другой длины волны ($\lambda = 365 \text{ нм}$) “снимают” свою анионную “шапочку” (группу SO_3^-), то есть способны к молекулярному фотопереключению:



При этом константа стабильности комплекса катиона металла с *цис*-изомером, так называемого анион-“накрытого” комплекса, в некоторых случаях много больше (*более чем на три порядка величины*), по сравнению с соответствующей константой с *транс*-изомера. Полученные КСК обладают высокой избирательностью к различным катионам металлов.

Так, *цис*-изомер КСК не образует устойчивых анион-“накрытых” комплексов с однозарядными катионами.

Полученные анион-“накрытые” комплексы могут рассматриваться в качестве простых фотопереключаемых молекулярных устройств нового типа для управления с помощью света связыванием катионов.

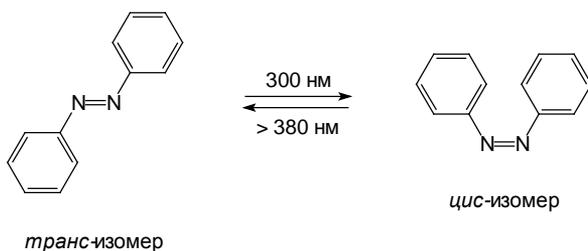
Молекулярные фотопереключатели и фотопереключаемые устройства, созданные на основе КСК, могут быть использованы в таких областях науки и техники, как создание новых систем записи и воспроизведения информации, разработка селективных оптических сенсоров для экологического мониторинга окружающей среды и для анализа биологических жидкостей, фотоуправляемые экстракция и мембранный транспорт, которые могут оказаться перспективными при создании энергосберегающих экологически чистых технологий очистки воды от примесей токсичных металлов с помощью солнечной энергии.

5. Азобензолы

Азобензолы существуют в двух изомерных формах, в *транс*- и *цис*-форме, которые легко можно различить по их спектрам поглощения. Хартли (1937 г.) был первым, кто установил влияние света на конфигурацию двойной связи $N=N$. Фотохромизм азобензолов проявляется как батохромный сдвиг их цвета. Интересно происхождение батохромного сдвига. Азобензол и почти все его монопроизводные в *транс*-форме имеют интенсивные π, π^* — полосы поглощения в УФ-области, а их желтый цвет обусловлен слабым n, π^* — поглощением в области около 450 нм. При переходе от *транс*- к *цис*-азобензолу, $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход становится более гипсохромным и менее интенсивным. Поэтому можно было ожидать, что произойдет гипсохромный сдвиг. Однако $n \rightarrow \pi^*$ -переход действует в противоположном направлении, делая *цис*-изомер колористически сильнее и батохромнее, чем *транс*-изомер. В

итоге эти явления складываются, и теперь *цис*-изомер является более батохромным, чем *транс*-изомер.

Фотоизомеризация азобензолов ведет к фотостационарному состоянию, в котором отношение *цис*-/*транс*-изомеров зависит от длины волны использованного света. Облучение незамещенного азобензола светом с $\lambda = 313$ нм дает почти 80% *цис*-изомера, в то время как при облучении светом с $\lambda = 365$ нм образуется только 40% *цис*-изомера. То есть азобензолы могут выполнять функцию молекулярных переключателей при использовании света с различными длинами волн. Это позволяет получать различные количества *цис*- и *транс*-изомеров, причем избыток одного из двух изомеров легко можно определить по изменению в спектрах поглощения:

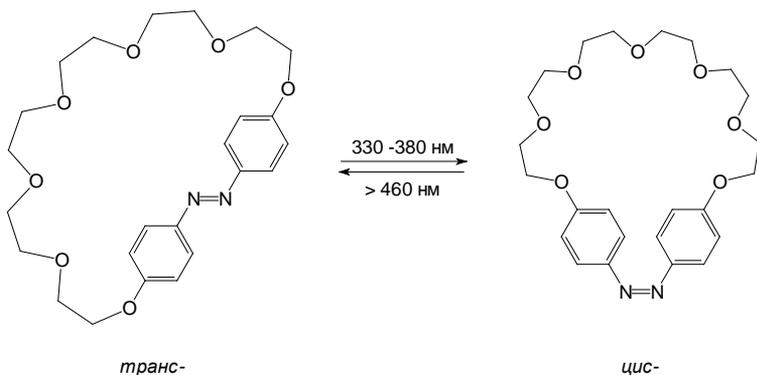


Квантовый выход фотоперехода *цис* \rightarrow *транс* для раствора азобензола не зависит от длины волны действующего света и равен при 25 °С $\phi_{c \rightarrow t} = 0.40\text{--}0.48$. Квантовый выход перехода *транс* \rightarrow *цис*, напротив, зависит от типа индуцированного электронного перехода. При возбуждении светом с длиной волны полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода при 313 нм $\phi_{t \rightarrow c} = 0.09\text{--}0.11$, а при возбуждении светом с $\lambda = 436$ нм ($n \rightarrow \pi^*$ -переход) $\phi_{t \rightarrow c} = 0.24\text{--}0.25$. Расчеты показывают, что в азобензоле, так же, как в азометинах, *цис* \rightarrow *транс*-переходы обусловлены инверсией атома азота в плоскости двойной связи, а не вращением вокруг нее фрагментов молекулы.

Становится понятным высокий выход реакции изомеризации при селективном возбуждении *n*-электронов азота, приводящем к инверсии.

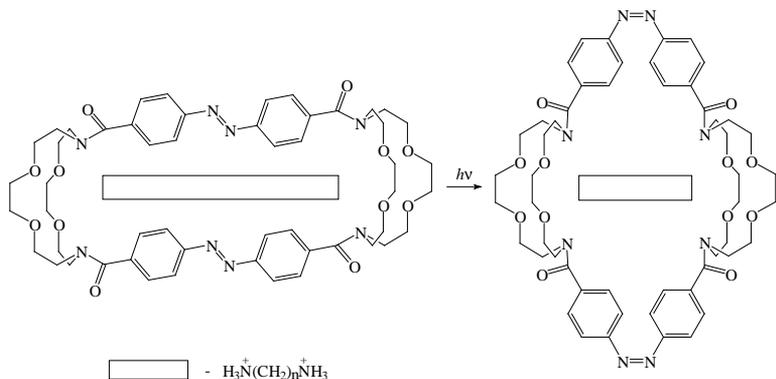
Основными проблемами, которые препятствуют использованию азобензолов в качестве молекулярных переключателей, являются обратная термическая изомеризация *цис*-изомера в более стабильный *транс*-изомер, с временами жизни *цис*-состояния варьирующими от минут до нескольких дней при комнатной температуре, и близость положений максимумов полос поглощения *цис*- и *транс*-изомеров. Введение заместителей в азобензол не приводит к заметному увеличению термической стабильности. Перспективным подходом может быть образование комплексов типа “гость-хозяин” с производными азобензола, для которых можно ожидать увеличения термической стабильности *цис*-изомеров и значительного смещения полос поглощения *цис*-изомера относительно *транс*-изомера.

Синкай (1979 г.) описал возможность управления конформацией краун-эфиров в результате изомеризации вокруг двойной связи N=N, ведущей к фотопереключаемым системам типа “гость-хозяин”, для которых характерно изменение способности к комплексообразованию краунсодержащего азобензола:



При облучении чистого *транс*-изомера светом с $\lambda = 330\text{--}380$ нм образовался, как показывает УФ-спектроскопия, *цис*-изомер с 70–80% избытком. *Транс*-изомер может быть получен обратно количественно облучением светом ($\lambda > 460$ нм) или в результате термической изомеризации. *Транс*-изомер не проявил способности к экстракции катионов щелочных металлов, что может быть объяснено вытянутым расположением фрагмента полиэтиленгликоля. После изомеризации в *цис*-изомер, который предоставляет большую по размеру полость (расстояние между *пара*-положениями уменьшается с 9 до 5.5 Å), краун-эфир предпочтительно связывает ионы Na^+ , K^+ и Rb^+ . Вследствие образования более стабильных комплексов при добавлении катионов металлов термическая *цис-транс*-изомеризация практически полностью подавлялась. Эти соединения были названы “полными переключателями”, поскольку *транс*-изомер не обладал способностью к комплексообразованию, в то время как *цис*-изомер продемонстрировал выраженную способность к комплексообразованию. Таким образом, бистабильность у этой системы основана на том, происходит или нет комплексообразование.

Цилиндрический ионофор, в котором два фрагмента краун-соединения связаны двумя азобензольными “колоннами”, представляет собой интересный тип рецептора, способного связывать диаммонийные ионы. Поскольку сродство цилиндрических ионофоров к диаммонийным катионам определяется длиной “колонн”, можно было ожидать, что прочностью и селективностью комплексообразования можно будет управлять, меняя длину “колонн”. Таким образом, ионофоры с азобензольными “колоннами” с учетом *транс-цис*-фотоизомеризации азобензольных фрагментов могут выступать в качестве “эластичных” цилиндрических ионофоров.



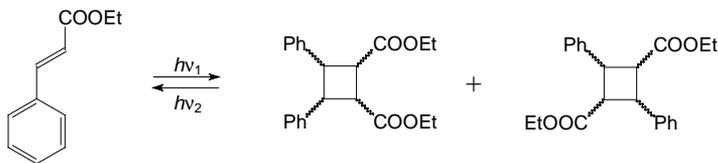
Было показано, что такой ионофор в *транс*-форме эффективно экстрагирует дикатионы декаметилена- ($n = 10$) и додекаметиленадиаммония ($n = 12$), в то время как при УФ-облучении наиболее эффективно экстрагируется соль гексаметилендиаммония ($n = 6$). Эти результаты указывают на то, что комплексообразующая способность молекулы “хозяина” определяется ее длиной.

ГЛАВА 10. РЕАКЦИИ ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

1. Производные коричных кислот

Транс-изомеры коричных кислот обычно не вступают в реакцию циклоприсоединения в растворах из-за короткого времени жизни возбужденных состояний и происходит только *транс-цис*-изомеризация. Циклоаддукты были получены в твердом состоянии, в котором взаимная ориентация молекул предопределяет их реакционную способность (см. топохимический контроль, гл. 6). Облучение жидкого неразбавленного этилового эфира коричной кислоты при комнатной температуре или его стеклообразного состояния при -80°C приводит к образованию циклоаддуктов с высокими вы-

ходами. Среди продуктов реакции было идентифицировано 6 из 11 возможных производных циклобутана:



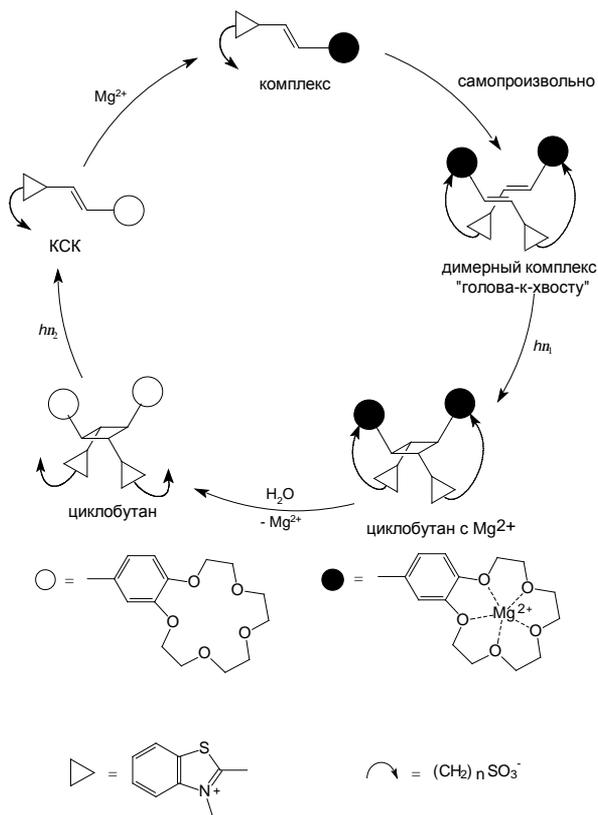
Облучение циклоаддуктов УФ светом с $\lambda = 220$ нм приводит к образованию соответствующих исходных мономерных соединений.

2. Краунсодержащие стироловые красители

Супрамолекулярные комплексы на основе КСК, которые в последние годы обстоятельно были изучены нами в Центре фотохимии РАН, открывают интересные возможности для создания более сложных фотопереключаемых молекулярных устройств по сравнению с описанными в гл. 9 анион-“накрытыми” комплексами. Так, судя по данным рентгеноструктурного анализа и фотохимических исследований, в присутствии катионов металлов молекулы КСК способны соединяться в димерные комплексы типа “голова-к-хвосту” — так что С=С-связи располагаются друг над другом.

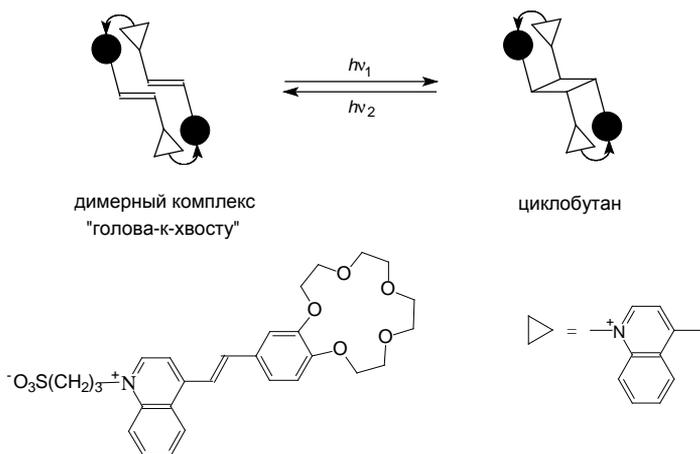
Если облучать растворы таких димерных супрамолекулярных комплексов светом одной длины волны ($\lambda = 365$ нм), то с достаточно высокой эффективностью ($\Phi \leq 0.06$) происходит [2+2]-фотоциклоприсоединение с образованием производного циклобутана; если же удалить катион, то светом другой длины волны ($\lambda = 313$ нм) можно вызвать образование исходного КСК, а затем повторить процесс образования комплекса. Причем в этой реакции образуется единственный из 11 теоретически возможных изомеров циклобутана, то есть

[2+2]-фотоциклоприсоединение протекает регио- и стереоспецифически.



[2+2]-Фотоциклоприсоединение димерных комплексов типа “голова-к-хвосту” может давать различные результаты, поскольку зависит от строения гетероциклического остатка. Если в КСК содержится остаток бензотиазола, то самый устойчивый димерный комплекс тот, который изображен на первом рисунке. Наоборот, димерный комплекс такого строения с остатком хинолина неустойчив из-за пространственных

затруднений. В этом случае образуется другой димерный комплекс, тоже по типу “голова-к-хвосту”. Он вступает в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения ($\Phi \leq 0.2$) с образованием также единственного изомера циклобутана, но иного строения, чем в предыдущем случае.

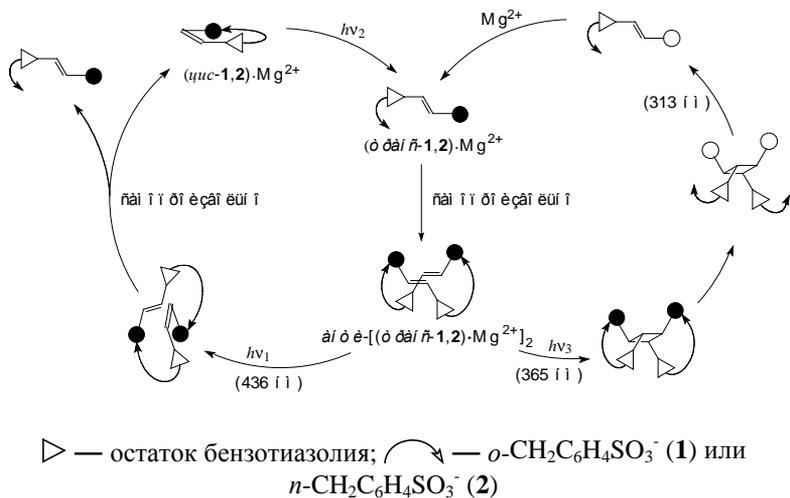


Облучение и тех и других производных циклобутана светом с более короткой длиной волны приводит к количественному образованию исходных КСК.

Димерные комплексы КСК представляют собой фотопереключаемые молекулярные устройства более сложного типа, чем анион-“накрытые” комплексы. Увеличение константы комплексообразования при фотооблучении сопровождается в этом случае образованием дитопных рецепторов, благодаря образованию циклобутанов. Дитопными называют рецепторы, имеющие два места связывания катионов металла.

Принципиально важным является синтез мультифотохромных КСК, способных к различным типам молекулярного

фотопереключения. Переход от *N*-заместителей (спейсеров) с гибкой полиметиленовой цепочкой различной длины к спейсерам с жестко ориентированной в пространстве сульфобензильной группой и использованию селективного облучения светом сделало возможным увеличение эффективности этих интересных фотореакций и выбор направления превращения КСК. В результате можно получить только продукты *транс*-*цис*-фотоизомеризации — анион-“накрытые” комплексы (из красителей **1,2**) или исключительно продукт [2+2]-фотоциклоприсоединения (из красителя **1**).

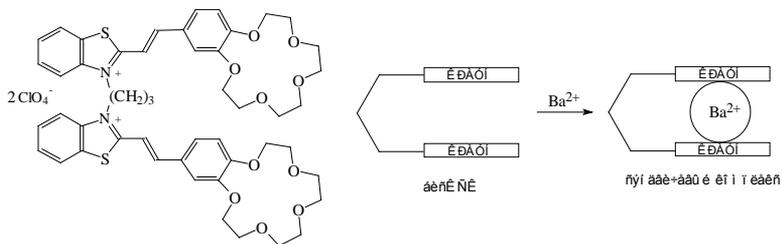


Следует отметить, что все изученные типы КСК не вступают в реакцию фотоциклоприсоединения, если отсутствуют соли металлов. Это можно объяснить прежде всего кулоновским отталкиванием положительно заряженных фрагментов молекул, мешающим их пространственному сближению, и низкой реакционной способностью их сопряженных С=С-связей.

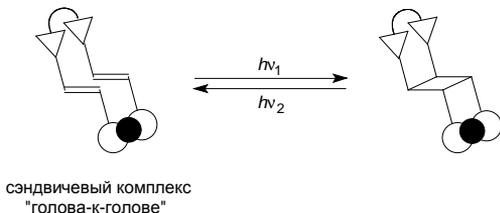
Полученные в настоящее время данные позволяют утверждать, что катионы металлов в комплексах КСК не взаимодействуют с С=C-связями реагирующих молекул и поэтому не могут непосредственно влиять на протекание реакции. По-видимому, катионы металлов выполняют роль “молекулярного клея”, сближая молекулы на расстояния, на которых реакция уже возможна, и ориентируют С=C-связи так, чтобы они находились в одной плоскости и параллельно одна другой, то есть наиболее благоприятным для реакции образом.

Фотоциклоприсоединение КСК, как и изученная нами *транс-цис*-фотоизомеризация, обладает высокой избирательностью к различным катионам металлов, то есть ионной селективностью. Только в присутствии солей двухзарядных катионов, таких как соли магния, кальция, ртути и свинца, собираются наиболее прочные димерные комплексы, и именно в них протекает эффективная реакция образования производных циклобутана. Интересно, что если взять соединения, в которых краун-эфирный фрагмент больше, то есть содержит шесть атомов кислорода вместо пяти, то такие КСК в присутствии катионов кальция в реакцию фотоциклоприсоединения вступают, а в присутствии катионов магния нет.

Еще один тип фотопереключаемых молекулярных устройств был сконструирован нами на основе бискраунсодержащих стириловых красителей, в котором оба краун-эфирных фрагмента расположены таким образом, что становится возможным их одновременное участие в образовании комплексов со структурой “сэндвича” по типу “голова-к-голове” с катионами металлов большого размера, например, с катионами бария или стронция. С помощью такого молекулярного “пинцета” легко сортировать ионы различных металлов по их размеру, выбирая среди них самые большие, поскольку константы связывания с ними на 3—4 порядка больше.



Облучение сэндвичевого комплекса приводит к протеканию реакции циклоприсоединения с образованием циклобутана. При этом молекулярный “пинцет” превращается в молекулярный “капкан”, поскольку ион металла удерживается в комплексе с циклобутаном намного сильнее, чем в сэндвичевом комплексе, однако прочность связывания можно вновь ослабить при облучении светом другой длины волны.



Удивительное свойство реакции фотоциклоприсоединения супрамолекулярных комплексов КСК — ее уникальная в большинстве случаев регио- и стереоспецифичность, то есть способность давать только один из многих возможных изомеров циклобутана. Такое свойство, очевидно, связано с тем, что КСК могут образовывать строго определенные типы упомянутых выше супрамолекулярных комплексов. Это позволяет целенаправленно создавать фотопереключаемые устройства строго определенного строения.

Таким образом, для создания фотопереключаемых устройств с заданными характеристиками из молекул КСК и

катионов металлов можно собирать в растворе супрамолекулярные комплексы; с помощью света определенной длины волны превращать их в анион-“накрытые” комплексы или циклобутаны с уже иными способностями к образованию комплексов с теми же или другими металлами; вновь их разбирать (при необходимости) на исходные соединения с помощью света другой длины волны.

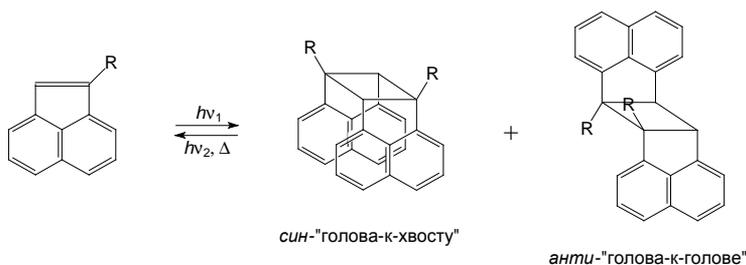
Наши недавние исследования в монослоях и пленках Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) серии амфифильных КСК продемонстрировали возможность получить фотопереключаемые молекулярные устройства в пленках со значительным потенциалом в плане применения таких пленок в качестве химических сенсоров на ионы металлов. С помощью техники поверхностного плазмонного резонанса продемонстрирована очень высокая селективная чувствительность пленок ЛБ на основе амфифильного КСК с бензодитиа-18-краун-6-эфирным фрагментом к парам ртути.

Для фотоуправления экстракцией из водных растворов солей металлов может быть перспективным использование гидрофильной полимерной подложки. Было найдено, что гидрофильные полимеры, содержащие КСК, могут применяться также для создания пленочных оптических сенсоров на ионы металлов. Полимерные и ЛБ пленки на основе КНС могут найти также применение в качестве чувствительных элементов ион-селективных электродов, уникальных инструментов для изучения ионного транспорта через биологические и модельные мембраны.

Молекулярные фотопереключаемые устройства этих типов, могут быть использованы в таких областях науки и техники, как создание новых систем записи и воспроизведения информации, разработка селективных оптических сенсоров для экологического мониторинга окружающей среды и для использования в медицине.

3. Аценафтилены

Аценафтилен и его производные, которые окрашены, образуют бесцветные фотоциклоаддукты благодаря высокой реакционной способности 1,2-связи. Одним из самых существенных факторов, определяющих направление реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения аценафтиленов, является природа участвующего возбужденного состояния.

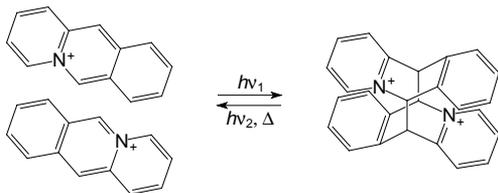


Указанием на это служит различие в структуре продуктов реакции, полученных через синглетное и триплетное возбужденные состояния. Обычно *син*-изомер образуется в заметно больших количествах. Присутствие тяжелого атома, когда в качестве растворителя был использован, например, бромистый пропил, сильно увеличивает выход *анти*-изомера, образующегося через триплетное состояние, в то время как *син*-изомер образуется только в том случае, когда один из мономеров находится в синглетном возбужденном состоянии.

Реакция фотоциклоприсоединения производных аценафтилена протекает с хорошими квантовыми выходами ($\Phi \leq 0.3$). Циклоаддукты, особенно *анти*-изомеры легко вступают в обратную реакцию [2+2]-циклоприсоединения с образованием исходных соединений при нагревании или при облучении УФ светом ($\Phi \leq 0.85$).

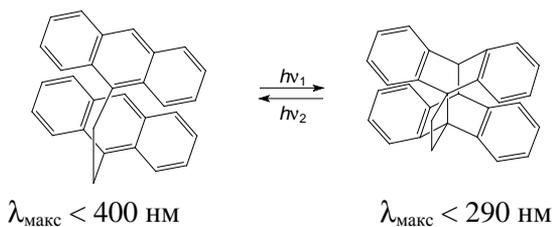
4. Производные антрацена

Фотохромизм полиаценов связан с их [4+4]-фотоциклоприсоединением (см. схему в гл. 4 для антрацена). Аналогично реагируют и гетероаналоги, например, ионы акриди-
зиния.



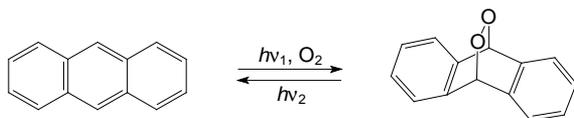
Спектры поглощения циклоаддуктов сильно смещены в коротковолновую сторону относительно полиаценов.

9,10-Заместители в ядре антрацена препятствуют циклоприсоединению. Фотоциклоприсоединение протекает не только в растворах, но и в полимерных пленках, что существенно для практического использования. Обратная реакция протекает фотохимически и термически. Ниже 100 °С фотоциклоаддукты практически устойчивы. Квантовые выходы обратной реакции фотодиссоциации циклоаддуктов от 0.3 до 1.0. В растворах, в которых скорость реакции фотоциклоприсоединения контролируется диффузией, квантовый выход зависит от концентрации реагентов. Не зависит от концентрации реагентов в растворе эффективность фотоциклоприсоединения соединений, у которых ароматические фрагменты связаны попарно мостиками.



Квантовые выходы циклоприсоединения и циклораспада в этом случае составляют 0.19 и 0.42 соответственно.

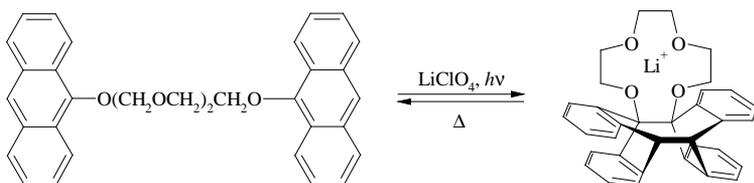
Использовать фотодиссоциацию циклоаддуктов полиаценов для люминесцентной записи информации было предложено достаточно давно. Высокие квантовые выходы фотодиссоциации и флуоресценции полиаценов позволяют получить большую светочувствительность. Недостатком является протекание побочной реакции фотоокисления полиаценов, которое только в отдельных случаях обратимо.



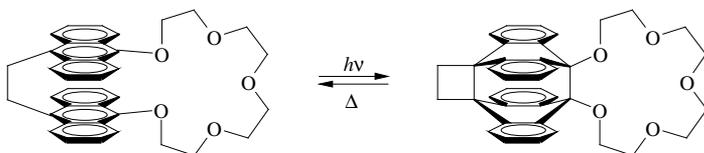
Кроме того, необходимо применять для записи коротковолновый УФ-свет, поскольку циклоаддукты полиаценов поглощают короче 300 нм. Соли акридиния и их циклоаддукты имеют спектральные характеристики, аналогичные соответствующим углеводородам, но сдвинутые в более длинноволновую область. Благодаря этому соли акридиния и бензакридиния могут представлять значительный практический интерес. Перспективны в практическом отношении тетрацен и пентацен, длинноволновые максимумы поглощения которых также находятся в более длинноволновой области, чем у антрацена.

Циклоприсоединение антрацена было предложено использовать для конструирования фотопереключаемого краун-эфира. Так, облучение светом бисантраценсодержащего соединения в присутствии Li^+ дает краунсодержащий циклоаддукт. Это соединение в виде комплекса с Li^+ достаточно стабильно, но легко превращается обратно в исходную открытую форму при удалении катиона металла из макроцикла. Это увеличение

устойчивости в присутствии Li^+ было названо эффектом “катионного замка”.



Было изучено соединение, для которого наблюдалось только внутримолекулярное фотоциклоприсоединение с участием антраценовых остатков.

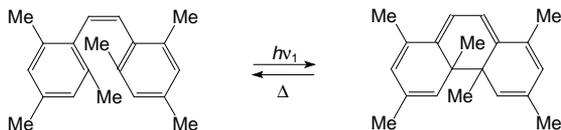


Полученный фотоциклоаддукт обладал способностью к селективному связыванию катиона Na^+ .

ГЛАВА 11. ФОТОХРОМНЫЕ ЭЛЕКТРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

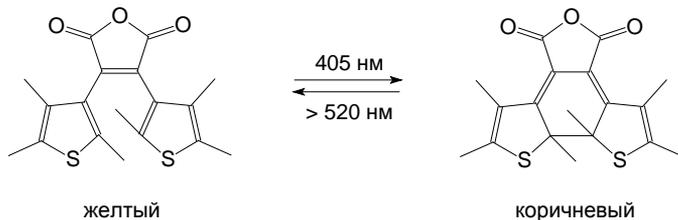
1. Диарилалкены

Как уже выше было указано, помимо *транс-цис*-изомеризации, производные стильбена могут вступать при облучении УФ-светом в обратимую реакцию циклизации. Процесс образования фенантрена может быть предотвращен замещением метильными группами двух атомов водорода чувствительных к окислительному элиминированию.



Ограниченная ценность этого фотохромного процесса для оптической записи информации заключается в низкой термической стабильности фотоиндуцированного дигидрофенантрена, который быстро (3 мин, 30 °С) возвращается в исходную открытую форму.

Ирай с сотрудниками сообщил (1988 г.) о получении термически стабильных диарилалкенов, содержащих вместо бензольных циклов фурановые или тиофеновые остатки. Возможная *цис-транс*-изомеризация вокруг центральной двойной связи C=C была предотвращена закреплением структуры *цис*-формы с помощью фрагмента циклического ангидрида кислоты.

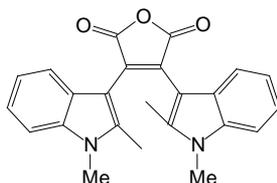


При облучении светом при 405 нм в бензоле желтая открытая форма превращается в коричневую закрытую дигидроформу, из которой исходная форма может быть вновь регенерирована при экспозиции видимым светом ($\lambda > 520$ нм) с квантовыми выходами 0.07—0.12. Фотоиндуцированная закрытая форма стабильна при 80 °С в течение 12 ч, не обладает термохромными свойствами и не проявляет усталости даже после 100 циклов окрашивания и отбеливания. Заметное увеличение термической

стабильности гетероциклической закрытой формы по сравнению с производным бензола можно приписать разнице в энергии ароматической стабилизации которая теряется в процессе циклизации. В случае 1,2-дифенилэтилена энергетический барьер для реакции раскрытия цикла становится очень малым из-за увеличения энергии основного состояния закрытой формы, которая обусловлена нарушением ароматичности (энергия, которая была рассчитана, составляет $27.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). В случае 1,2-ди(3-фурил)этилена энергия основного состояния закрытой формы более низкая из-за меньшей потери энергии ароматической стабилизации ($9.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$), что ведет к большему энергетическому барьеру для реакции отбеливания.

Термическая стабильность закрытой формы впоследствии была еще более увеличена заменой двух внутренних метильных групп в этих молекулах на трифторметильные группы (раскрытие цикла не наблюдалось даже после нагревания в течение 80 ч при $100 \text{ }^\circ\text{C}$).

Дальнейшие исследования имели целью сдвинуть полосы поглощения обоих изомеров в длинноволновую область, что достигалось введением различных функциональных групп.

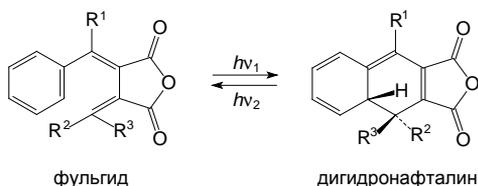


Использование индольного цикла сдвигает максимум поглощения закрытой формы почти до 800 нм, но к сожалению наблюдается низкая термическая стабильность закрытой формы.

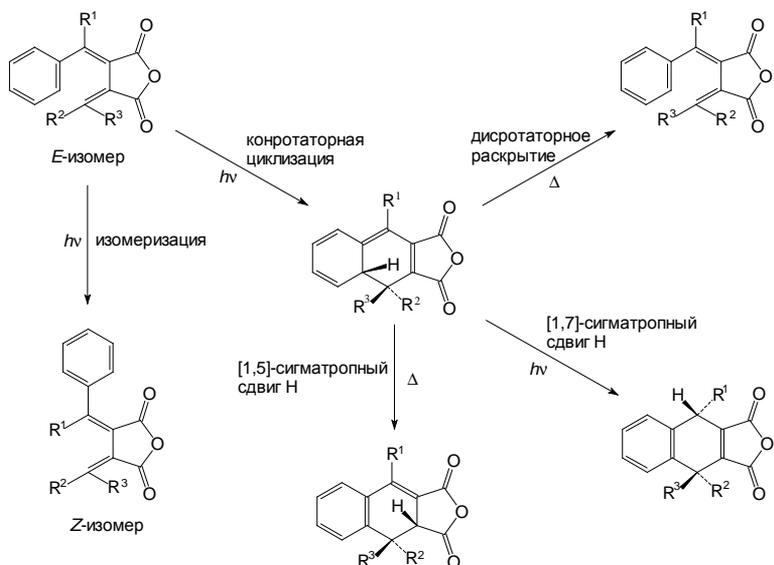
2. Фульгиды

Фульгиды являются диметилденowymi производными ангидрида янтарной кислоты, содержащими ароматический цикл. После открытия фотохромного поведения фульгидов Штоббе (1905 г.), исследование этих молекул в качестве кандидатов для использования в системах обратимой записи оптической информации развивалось главным образом благодаря Хеллеру (с 1974 г.).

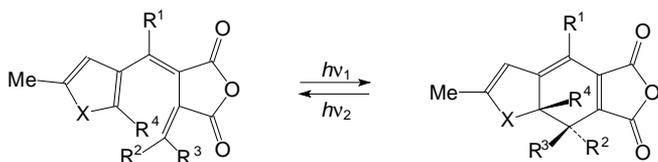
Как и в случае диарилалкенов, бистабильность фульгидов основана на обратимой фотоиндуцированной конротаторной электроциклической реакции, аналогичной циклизации 1,3,5-гексатриена (см. главу 3). При УФ-облучении большая часть бесцветного фульгида превращается в окрашенную дигидронафталиновую структуру. Обратная реакция происходит при облучении видимым светом.



Трудности, которые встретились при использовании фульгидов в устройствах оптической памяти, связаны главным образом с протеканием неожиданных побочных реакций: (1) фотоиндуцированной реакции изомеризации *E*-изомера в *Z*-изомер (R^1 и фенильная группа меняются местами), (2) сигматропных сдвигов протона, ведущих к нежелательным побочным продуктам (атом водорода, нарисованный над плоскостью дигидронафталиновой структуры, может претерпевать сдвиг в другие положения), и (3) дисротаторной реакции раскрытия цикла, которая протекает как термическая реакция в течение нескольких минут при комнатной температуре.



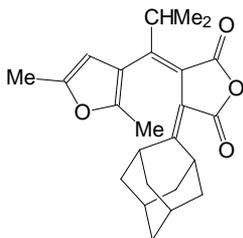
Замена атомов водорода на алкильные группы полностью предотвращает сигматропные сдвиги, а обратная термическая реакция в значительной мере может быть замедлена введением гетероциклических ароматических циклов таких, как фурановый или тиофеновый остаток (эффект гетероциклических остатков на термическую стабильность аналогичен их влиянию в случае диарилалкенов).



X = O, S

Введение метильной группы R⁴ в положение 2 тиофенового остатка фульгида не только предотвращает необратимые фотоиндуцированные и термические сигматропные сдвиги атома водорода, но и препятствует термической дисротаторной реакции раскрытия цикла вследствие сильных стерических взаимодействий, которые появляются в переходном состоянии между группами R³ и R⁴, когда они двигаются навстречу друг другу в *цис*-положении закрытой формы. В результате ничто не мешает протеканию конротаторной фотоиндуцированной реакции раскрытия цикла с образованием *E*-фульгида. Например, дигидроструктура из фульгида фуранового ряда была термически стабильна вплоть до 160 °С, но быстро и количественно превращалась в *E*-фульгид при облучении белым светом.

При замещении метильной группы R¹ на изопропильную фульгиды фуранового ряда перестают вступать в конкурентную реакцию *E/Z*-изомеризации, что приводит к росту квантового выхода основного фотохромного превращения ($\Phi = 0.62$, $\lambda = 366$ нм). Низкое значение квантового выхода обратной реакции фотоотбеливания для закрытой формы этого соединения ($\Phi = 0.04$, $\lambda = 492$ нм) становится значительно больше при введении вместо заместителей R² и R³ адамантилиденового остатка ($\Phi = 0.28$, $\lambda = 492$ нм).



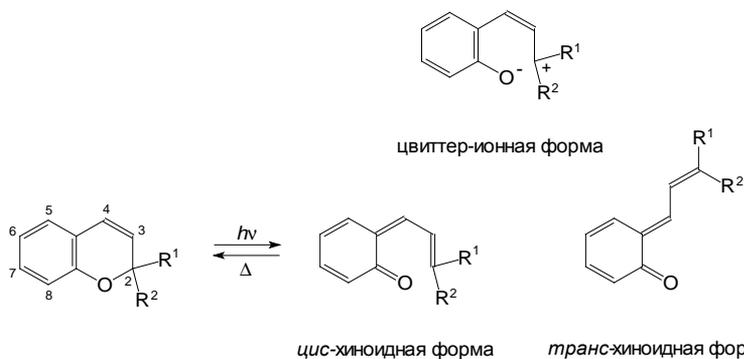
В последующих исследованиях были изучены фульгиды на основе других гетероциклов, таких как пиразол, индол и

оксазол, которые продемонстрировали фотохимическую усталость ($< 0.03\%$ за один цикл в случае оксазола), сравнимую с производными фурана (50% деградации за 100 циклов в толуоле). Термическая обратная реакция в фульгид для производных оксазола в пленках полиметилметакрилата протекает очень медленно (только 5% за 10 дней при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3. Хромены

Фотохромные хромены (бензо- и нафтопираны) в последние годы вызывают большой интерес благодаря их применению в оптических линзах, прозрачных полимерных пленках, перспективных материалах для записи и хранения информации.

Бэйкер в серии статей (1971 г.) сообщил о фотохромизме бензопиранов и нафтопиранов. Как и в случае спиропиранов, фотохромизм бензо- и нафтопиранов включает в себя разрыв связи $\text{O}-\text{C}$ пиранового кольца. Более сложный вопрос, связанный с фотохромизмом бензо- и нафтопиранов, заключается в том, какая электронная и (или) геометрическая конфигурация наилучшим образом описывают открытую форму, а именно цвиттер-ионная, *цис*- или *транс*-хиноидная.

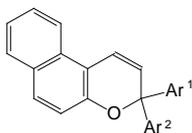


Ограниченный сольватохромизм, наблюдаемый для открытой формы большей части бензо- и нафтопиранов, свиде-

тельствуется скорее в пользу незаряженных хиноидных форм. Это подтверждается и исследованиями методом ЯМР открытых форм хроменов. С другой стороны, некоторые заместители в определенных положениях с очевидностью стабилизируют и поэтому увеличивают цвиттер-ионный характер открытой формы. От заместителей, по-видимому, должно зависеть и относительное преимущество одной хиноидной формы над другой.

Окраска открытой формы хроменов обусловлена образованием *орто*-хиноидной структуры. Бензанилирование в положениях 5, 6 или 7, 8, а также заместители в положении 2, оказывающие влияние на сопряжение, увеличивают стабильность окрашенной *орто*-хиноидной системы. Бензольное ядро, аннелированное за счет положения 6, 7, или объемистые группы в положении 4, напротив, повышают устойчивость хромена.

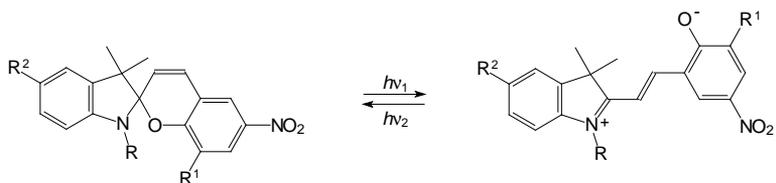
Наибольший интерес представляют нафтопираны, у которых заместителями R^1 и R^2 являются арильные группы, так как в результате их облучения образуется открытая форма с достаточно протяженной хромофорной системой с характеристиками, приемлемыми для практического использования.



Цвет фотоиндуцированной формы нафтопиранов изменяется от жёлтого до красного. Введение электронодонорных заместителей, таких как метоксигруппа в *пара*-положение(ия) фенильных групп, приводит к батохромному сдвигу длинноволнового максимума поглощения в спектре открытой формы, т.е. к изменению окраски от жёлтой до оранжевой. Введение *орто*-заместителей в фенильные

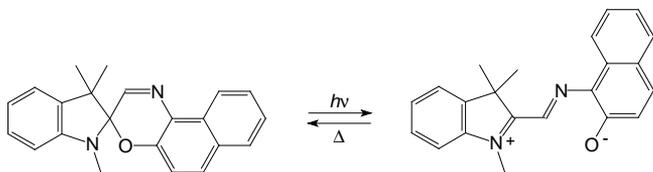
(от несколько секунд до нескольких часов при комнатной температуре), протекающие побочные фотохимические реакции (фотодеградация) и случаи термохромного поведения, которое может конкурировать с фотохромным процессом. Помимо температуры, концентрации и эффектов растворителя, термическая обратная реакция сильно зависит от молекулярной структуры и окружающей матрицы.

Введение в спиропиран нитрогруппы привело к стабилизации цвиттер-ионного мероцианина и время его жизни в растворе увеличилось до нескольких часов.



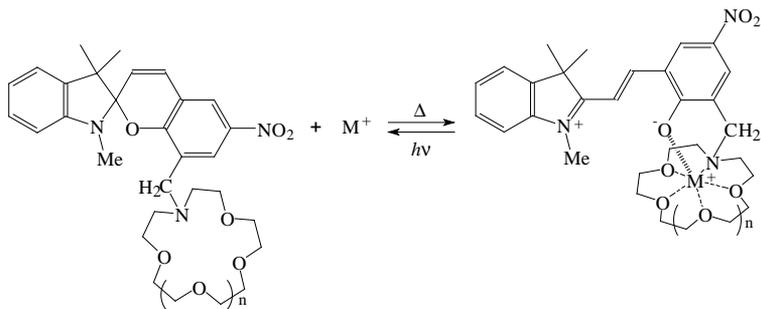
Многочисленные попытки были предприняты для достижения батохромного сдвига длинноволнового максимума поглощения окрашенной формы в область излучения дешевого диодного лазера (780 нм). При замене кислорода на атом серы спектр поглощения мероцианиновой формы смещается вплоть до 900 нм. Однако эти структурные изменения привели пока только к термически очень нестабильному мероцианину с временем жизни 36 с в ацетоне и низкой устойчивости к фотодеградации (после 30 циклов переключения оптическая плотность окрашенной формы уменьшалась до 50% исходного значения).

Фотохромные спирооксазины были впервые синтезированы в 1970 г. Они бесцветны в разбавленных растворах и в полимерных матрицах, но становятся голубыми при облучении УФ светом.



Спирооксазины имеют превосходную устойчивость к фотодegradации на два три порядка превосходящую фотостабильность спиروبензопиранов. Это позволяет рассчитывать на возможность их практического использования, например, в фотохромных очках.

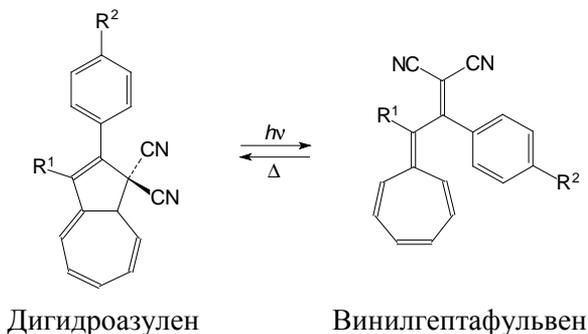
Ожидалось, что краунсодержащие спиروبензопираны ($n = 0-2$), которые претерпевают фотоиндуцированную изомеризацию между электрически нейтральной спироформой и цвиттерионной мероцианиновой формой будут изменять при этом свою комплексообразующую способность. Действительно, оказалось, что комплексообразование со щелочными металлами, такими как Li^+ , Na^+ и K^+ , приводит к протеканию изомеризации краунсодержащего спиропирана с образованием открытой мероцианиновой формы даже в темноте. Полученные данные указывают на то, что в мероцианиновом изомере катион металла, находящийся в полости фрагмента краун-соединения, способен дополнительно координироваться с отрицательно заряженным атомом кислорода, стабилизируя мероцианиновую форму.



При облучении светом мероцианиновый изомер переходит в закрытую спироформу, высвобождая часть ионов металла. Таким образом, облучение светом, с одной стороны, позволяет управлять процессом комплексообразования, а с другой, комплексообразование может быть использовано для управления фотохромизмом спиропиранов.

5. Азулены

Фотохромизм, основанный на электроциклической реакции (с 10 электронами в переходном состоянии) дигидроазулена (ДГА) в винилгептафульвен (ВГФ) при облучении светом с $\lambda = 366$ нм ($\Phi = 0.55$), был описан Даубом и сотрудниками (1984 г.). Эта перегруппировка протекает с отчетливым изменением желтого цвета в красный, что является результатом сдвига длинноволновой полосы поглощения с 350—360 нм в область 460—490 нм. ВГФ термически превращается в ДГА за время от нескольких секунд до 1—2 дней в зависимости от природы заместителей и температуры. Аналогичное поведение наблюдалось и в полимерной матрице полиметилметакрилата.

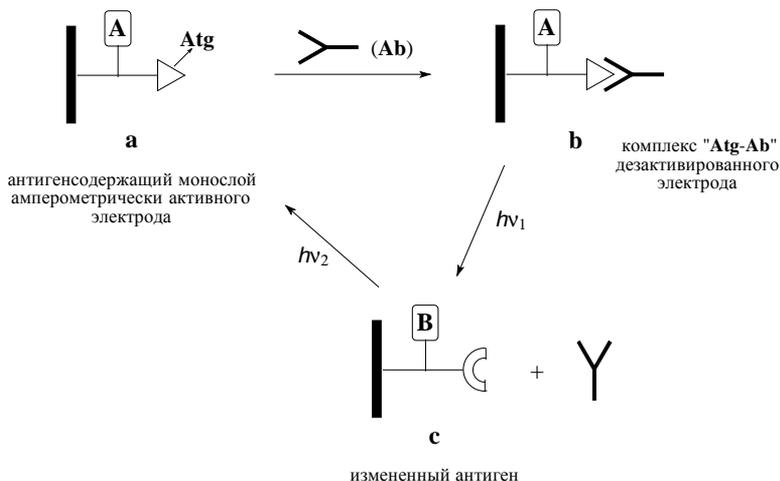


Реакция раскрытия цикла сопровождается значительным изменением электронной структуры π -системы. В структуре

ВГФ сопряжение осуществляется между заместителем R^2 и сильно электроноакцепторной дициановинильной группировкой, которая известна в литературе в качестве превосходного акцептора в органических молекулах донорно-акцепторного типа, перспективных для нелинейной оптики. Термическая реакция циклизации в ДГА препятствует этому взаимодействию, что приводит к большим изменениям в спектрах поглощения.

ГЛАВА 12. ФОТОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ И ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ

Объединение биоматериалов с фотохромными соединениями в единую супрамолекулярную систему может быть использовано при конструировании сложных оптобиоэлектронных устройств. Следующий пример, описывающий обратимый иммуносенсорный электрод, демонстрирует один из перспективных подходов в этой области [19].

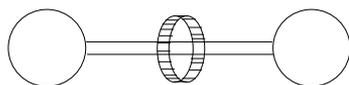


Золотой электрод, покрытый в результате самосборки монослоем (**a**), содержащим антиген (**Atg**) дает амперометрический сигнал в присутствии редокс-пробы (R^+/R). Присоединение антитела (**Ab**) к монослою (**b**) изолирует электрод от находящейся в растворе редокс-пробы, что приводит к отсутствию электрического сигнала. Из-за достаточно прочного взаимодействия “**Atg-Ab**” такой электрод может быть использован только однократно. Однако антиген может быть химически модифицирован фотохромным соединением (**A**), что будет препятствовать необратимому связыванию антитела и не мешать амперометрическому анализу. В этом случае фотоизомеризация **A** в **B** вызовет изменение структуры монослоя антигена, что приведет в результате к освобождению антитела (**c**). Активный содержащий антиген **Atg** монослой (**a**) регенерируется в результате обратной фотоизомеризации **B** в **A**. Таким образом, становится возможным многократное использование электрода.

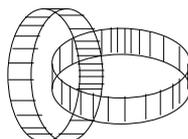
Позиционные изменения атомов в молекуле или супермолекуле соответствуют в молекулярном масштабе механическим процессам макроскопического уровня. Следовательно, представляется возможным создать молекулярные “машины”, которые приводились бы в действие, например, фотохимически. Процессы включения/выключения состоят из обратимых переходов бистабильной (или мультистабильной) частицы между двумя (или более) состояниями, различающимися структурно или конформационно. Поэтому затрудненное внутреннее вращение, конфигурационные изменения (например, *цис-транс*-изомеризация в производных азобензола), межкомпонентные переориентации в супрамолекулярных ансамблях могут быть использованы в фотоуправляемых молекулярных машинах для воспроизведения механического поведения на молекулярном уровне.

Механические аналогии можно провести, рассматривая наннанизанные и взаимозацепляющие системы, такие как ротак-

саны и катенаны, которые по своей конструкции представляют собой механические объекты супрамолекулярной природы.

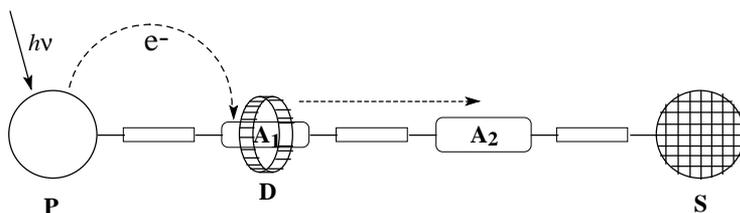


ротаксан



катенан

Примерами могут быть активируемые движения одного кольца вокруг другого и сдвиг малого кольца вдоль большого в катенане, так что создается движение типа движения колес “молекулярного поезда”. Подобный сдвиг кольца между центрами связывания в ротаксане создает “молекулярный челнок” или нечто вроде “супрамолекулярных счет”. Следующим шагом стал переход от случайных движений взад-вперед к ориентированным движениям. Фотоуправление механическими движениями было реализовано в фотопереключаемых катенанах, содержащих азобензольный фрагмент, и в фотоактивируемом “молекулярном челноке”. Из последнего был создан усовершенствованный вариант “супрамолекулярных счет”, приводимых в действие светом.



P – фотосенсибилизатор **D** – донор
A – акцепторы **S** – ступор

Для эффективного функционирования этой молекулярной машины необходимо, чтобы акцептор A_1 своей электронодефицитностью превосходил акцептор A_2 . Кроме того, обязательным является присутствие ступора S и фотосенсибилизатора P , выполняющего также роль второго ступора, что препятствует соскакиванию донора D с “челнока”. Поглощение света фотосенсибилизатором (антенной) P приводит к внутримолекулярному переносу электрона на акцептор A_1 , что вызывает потерю в значительной степени его акцепторности. Это индуцирует перемещение донора D на акцептор A_2 , связывание с которым в этих условиях оказывается более предпочтительным. После обратного термического переноса электрона с акцептора A_1 на фотосенсибилизатор P донор D вновь возвращается на акцептор A_1 и система вновь приходит в исходное состояние.

Развитие исследований в этом направлении ведет к созданию новых перспективных фотоуправляемых механических переключающих устройств для записи и обработки информации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Междисциплинарные подходы, основанные на недавних достижениях в фотонике и в химии новых органических фотоактивных материалов, в перспективе будут играть ключевую роль в (нано)технологии. Ранее предполагалось использовать фотохромное поведение различных органических молекул в обратимых системах оптической записи информации, однако в настоящий момент открываются и другие возможности их применения. Поэтому не удивительно, что поиск новых фотохромных процессов является активной областью исследований.

Среди большого числа свойств, которыми должны обладать фотохромные соединения, чтобы подходить для практического использования в системах записи и хранения инфор-

мации, пожалуй, наиболее важным требованием является отсутствие разрушения при облучении считывающим излучением. Процесс записи (взаимное превращение между двумя бистабильными состояниями) происходит при облучении светом различных длин волн, ведущего к изменениям в соотношении изомеров в фотостационарном состоянии. Метод считывания обычно основан на определении этого соотношения спектральными методами вблизи максимумов полос поглощения изомеров, что может влиять на фотостационарное состояние или вызывать побочные реакции, то есть представлять из себя разрушающую процедуру считывания. Решение этой проблемы приведет к созданию фотопереключаемых производных фотохромных соединений, для которых фотохромный переход будет сопровождаться другими изменениями в молекулах, которые могут быть детектированы без разрушения записанных данных. Различные подходы для достижения этой цели включают, например, изменения в жидкокристаллических мезофазах, состояниях геля, способности к комплексообразованию, проводимости тока, вращения поляризации света и способности к агрегации.

Трудности, с которыми при этом можно встретиться, неоднократно обсуждались в печати: низкая термическая стабильность одного из двух изомеров (производные азобензола и азуленов), трудно контролируемая легкость образования агрегатов (спиропираны), чувствительность к кислороду (антрацены), разрушающие методы считывания (диарилалкены, фульгиды) и побочные реакции (кетто-енольная таутомерия).

В будущих попытках создания молекулярных переключающих устройств, явления фотодеградации и термической обратимости могут быть серьезным фактором, ограничивающим возможность разработки специальных органических материалов. Хотя в этой области был достигнут впечатляющий прогресс, в особенности в случае диарилэтиленов, дру-

гие фотохромные системы в этом отношении нуждаются в существенном улучшении свойств.

Дизайн фоточувствительных упорядоченных (макро)молекулярных и мультикомпонентных систем стал возможен благодаря выдающимся достижениям в супрамолекулярной химии. О возможной роли в будущем фоточувствительных органических молекулярных или супрамолекулярных систем в качестве компонент в молекулярных устройствах, машинах или роботах с разнообразными переключаемыми функциями можно в настоящее время только догадываться, но это является мощным стимулом для химиков-органиков в их научном поиске.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Барлтроп Дж., Коил Дж.* Возбужденные состояния в органической химии. — М.: Мир, 1978.
2. *Гордон П., Грегори П.* Органическая химия красителей. — М.: Мир, 1987.
3. Перспективы развития научной фотографии. Успехи научной фотографии. Т. 18. — М.: Наука, 1977.
4. Фотохимические способы регистрации информации. Органические материалы. Успехи научной фотографии. Т. 19. — М.: Наука, 1978.
5. Органические фотохромы / Под ред. А. В. Ельцова. — Л.: Химия, 1982.
6. *Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А.* Фотохромизм и его применение. — М.: Химия, 1977.
7. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия — масштабы и перспективы. № 2. — М.: Знание, 1989.
8. Химия комплексов “гость-хозяин” / Под ред. Ф. Фегтле и Э. Вебера. — М.: Мир, 1988.
9. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. — Новосибирск: Наука, 1998.
10. *Громов С.П.* Фотопереключаемые молекулярные устройства // Природа. — 1997. — № 10. — С. 45–50.
11. *Громов С.П.* Синтез, структура и свойства молекулярных фоточувствительных устройств на основе краунсодержащих непредельных соединений // Рос. хим. ж. — 2001. — Т. 45. — № 3. — С. 116–122.
12. *Громов С.П., Алфимов М.В.* Супрамолекулярная органическая фотохимия краунсодержащих стироловых красителей // Изв. РАН. Сер. хим. — 1997. — № 4. — С. 641–665.
13. *Федорова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В.* Катионзависимые перициклические реакции краунсодержащих фотохромных соединений // Изв. АН, Сер. хим. — 2001. — № 11. — С. 1882–1895.

14. Бетхер Х., Эпперляйн И., Ельцов А.В. Современные системы регистрации информации. — СПб. : Изд. компания “Синтез”, 1992.
15. Несеребряные фотографические процессы. / Под ред. А.Л. Картужанского. — Л.: Химия, 1984.
16. Светочувствительные полимерные материалы. / Под ред. А.В. Ельцова. — Л.: Химия, 1985.
17. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. — М.: Химия, 1984.
18. Alfimov M.V., Gromov S.P. Fluorescence properties of crown-containing molecules. Applied fluorescence in chemistry, biology, and medicine. / Eds. W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, and H. Seifert. — Berlin: Springer-Verlag, 1999. — P. 161–178.
19. Bouas-Laurent H., Durr H. Organic Photochromism. (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2001. — V. 73. — No. 4. — P. 639–665.
20. Photochromism Molecules and Systems. / Ed. H. Duerr and H. Bouas-Laurent. — Elsevier, 1990.
21. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. / Ed. J. C. Crano and R. J. Guglielmetti. — V. 1. and 2. — N. Y.: Plenum Press, 1999.

Учебное издание

Громов Сергей Пантелеймонович

ФОТОХРОМИЗМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Редактор *И.А. Волкова*
Корректор *О.П. Котова*
Компьютерная верстка *С.П. Громов*

Подписано в печать 02.07.2002.

Формат 60 × 84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 5,5.

Уч.- изд. л. 5,2. Тираж экз. Заказ №

Московский физико-технический институт
(государственный университет)
141700, Моск. обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

Типография