



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ



Тема 3

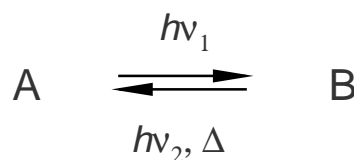
Фотоуправляемые рецепторы на основе краун-эфиров

Чл.-корр. РАН, проф.
Громов Сергей Пантелеймонович

<http://suprachem.photonics.ru>

ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ РЕЦЕПТОРЫ

Фотохромизм - способность вещества обратимо менять окраску (спектр поглощения) под действием света (УФ, видимый, ИК).



Основная концепция дизайна фотоуправляемых рецепторов

состоит **в соединении ковалентной связью фотохрома**, способного под действием света подвергаться значительным структурным изменениям, **и макроцикла**, селективно связывающего катионы металлов или другие частицы.

Молекулярная система должна быть построена таким образом, чтобы структурные изменения, возникающие в фотохромном фрагменте, оказывали существенное влияние на рецепторные свойства макроцикла.

Кроме того, **фотохромная реакция должна быть термически или фотохимически обратимой**.

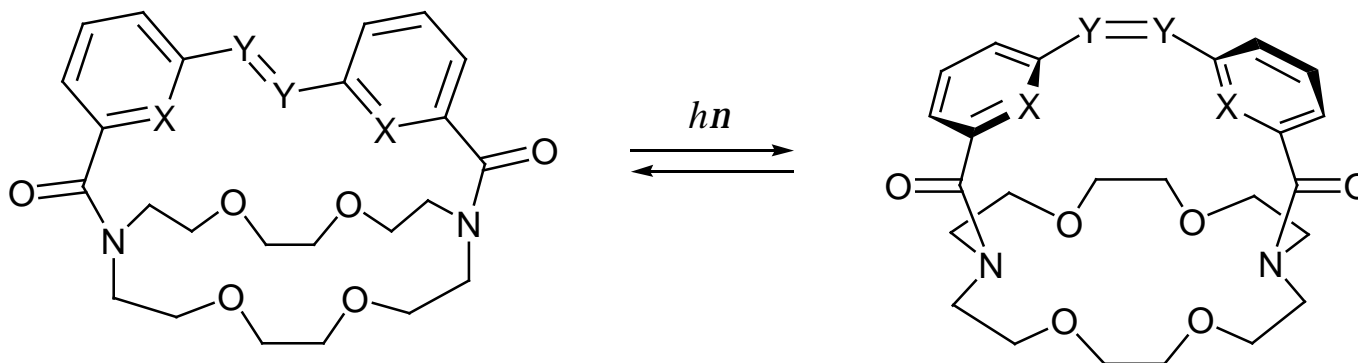
КЛАССИФИКАЦИЯ ФОТОУПРАВЛЯЕМЫХ КРАУН-СОЕДИНЕНИЙ

- 1) Геометрическая *транс-цис*-фотоизомеризация
- 2) Фотодимеризация систем, содержащих фрагменты антрацена
- 3) Фотоизомеризация спиросоединений и хроменов
- 4) Фотоциклизация диарилэтиленов
- 5) Фотодиссоциация

Геометрическая *транс-цис*-фотоизомеризация

Синкай и др. синтезировали диазакраун-эфиры, накрытые фрагментом азобензола (1), 2,2'-азопиридина (2) или стильбена (3).

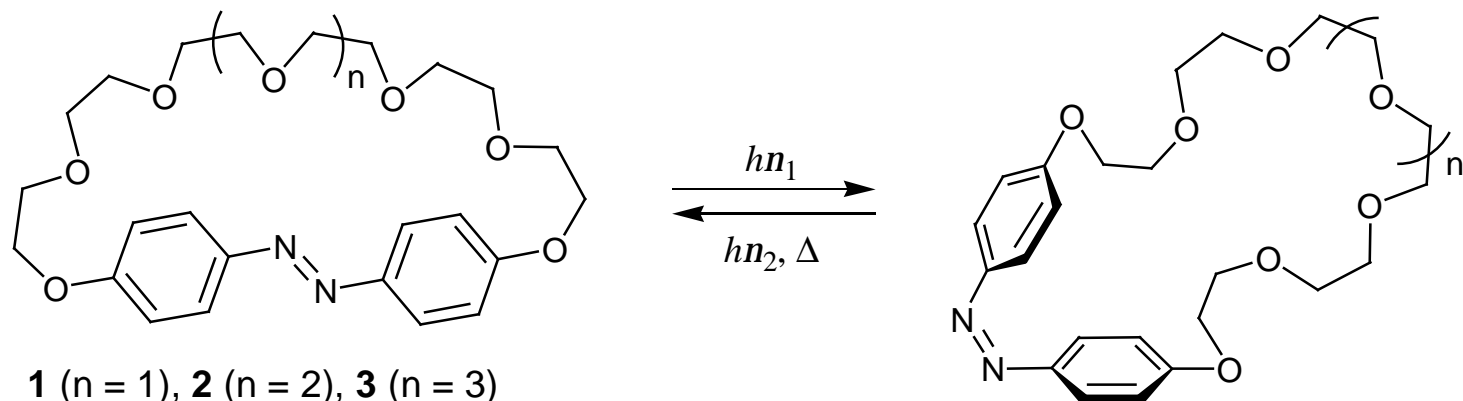
Способность диазакраун-эфиров **1-3** связывать катионы щелочных металлов изменяется при *транс-цис*-фотоизомеризации фотохромной крышки.



- 1: X = CH, Y = N
- 2: X = N, Y = N
- 3: X = CH, Y = CH

В случае **1** *цис*-изомер (в сравнении с *транс*-изомером) лучше связывает катионы большого диаметра (K^+ , Rb^+) и, наоборот, хуже связывает катионы малого диаметра (Li^+ , Na^+).

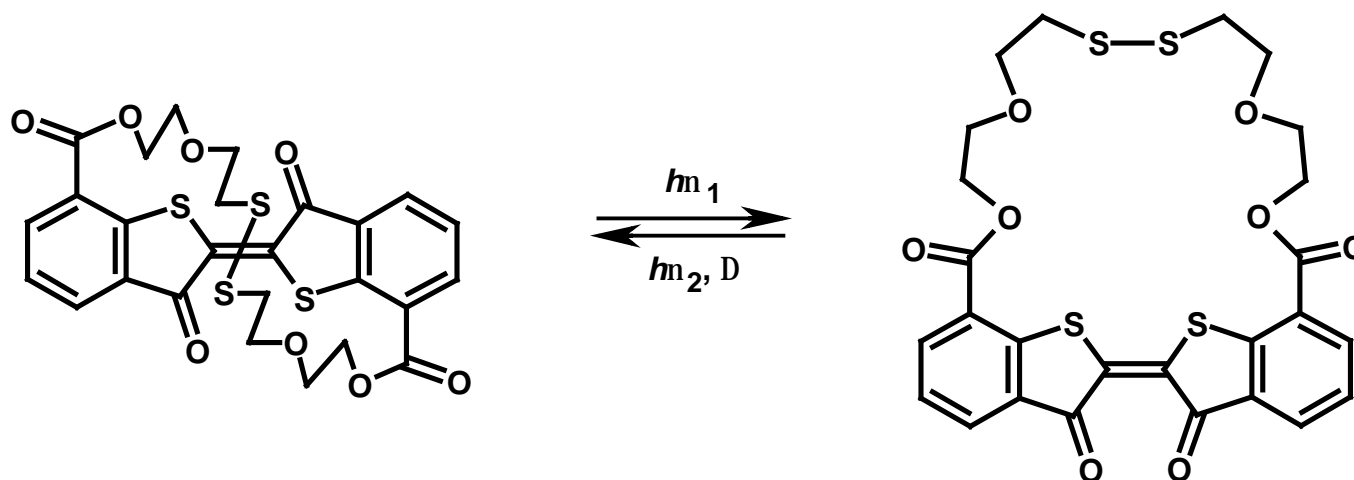
Геометрическая *транс-цис*-фотоизомеризация



Транс-изомеры азобензолов **1-3** не способны экстрагировать катионы из воды в органическую фазу, тогда как фотогенерированные *цис*-изомеры **1-3** хорошо экстрагируют катионы щелочных металлов.

Селективность экстракции зависит от длины полиэфирной цепочки:
цис-1 проявляет селективность к иону Na^+ ,
цис-2 к K^+ ,
цис-3 к Rb^+ .

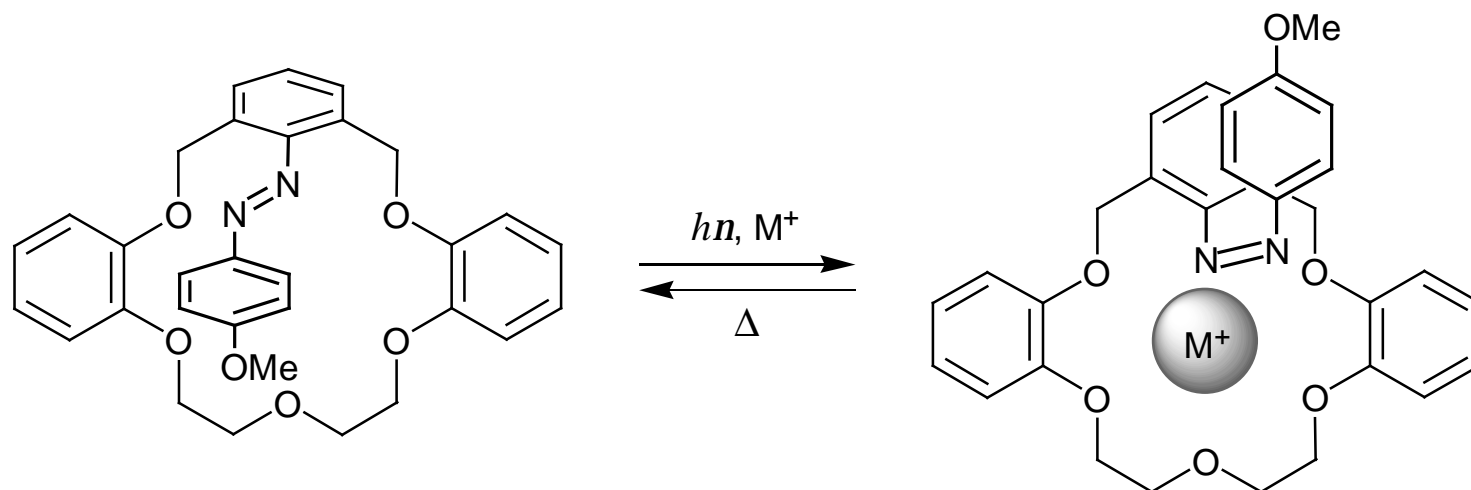
Геометрическая *транс-цис*-фотоизомеризация



В результате *транс-цис*-фотоизомеризации тиоиндиго приобретает способность экстрагировать катионы щелочных металлов и Ca^{2+} из воды в органическую фазу.

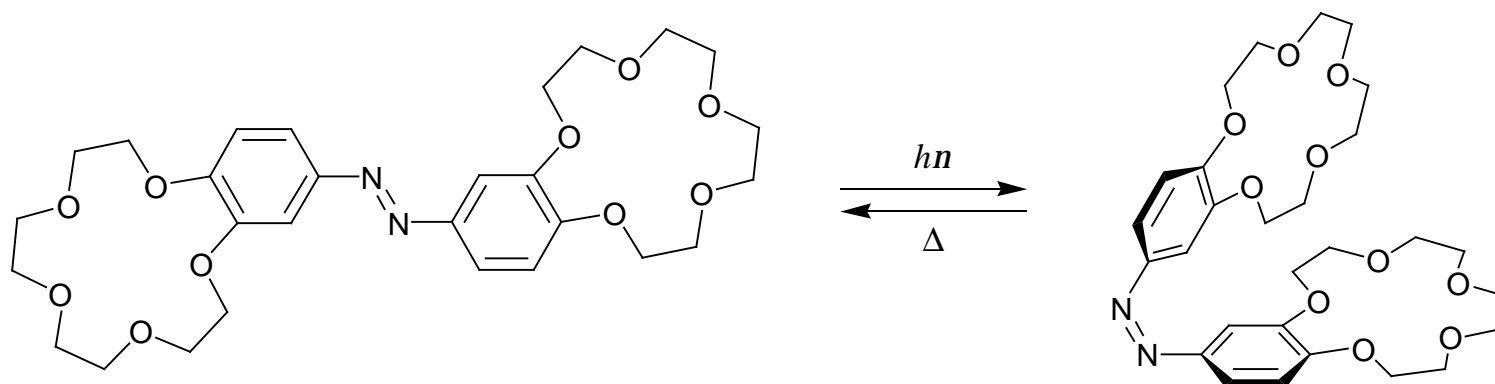
Селективность изменяется в ряду $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+$

Геометрическая *транс-цис*-фотоизомеризация



транс-Изомер практически не способен связывать Na^+ , фотогенерированный *цис*-изомер образует с этим катионом комплекс, характеризующийся большой константой устойчивости ($\lg K = 4.81$).

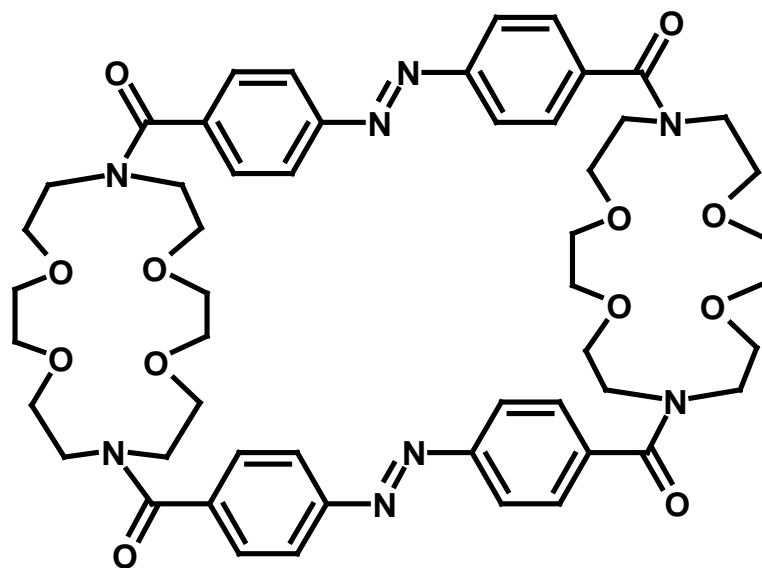
Геометрическая *транс-цис*-фотоизомеризация



При *транс-цис*-фотоизомеризации бискраунсодержащего азобензола изменяется ионная селективность рецептора:

в *транс*-форме он лучше связывает Na^+ , чем K^+ ,
а в *цис*-форме показывает высокую селективность к K^+ .

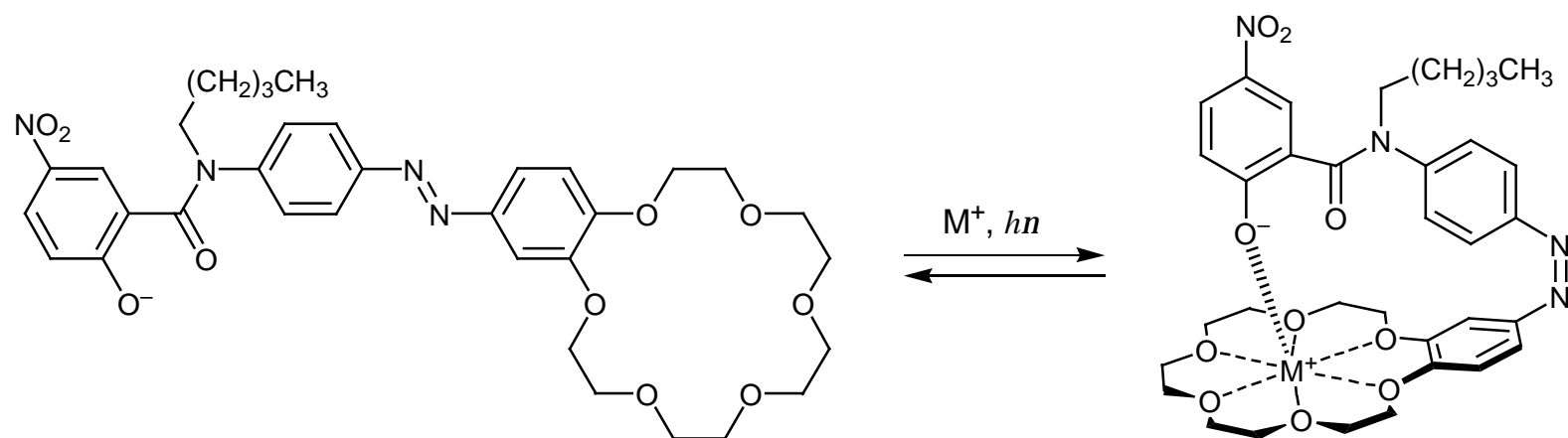
Геометрическая *транс-цис*-фотоизомеризация



Бисдизакраун-эфир способен экстрагировать дикатионы $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$ ($n = 4, 6, 8, 10, 12$) из воды в органическую фазу. Эффективность экстракции растет с ростом длины полиметиленовой цепи в дикатионе.

При *транс-цис*-фотоизомеризации азобензольных спейсеров селективность дитопного рецептора смещается в сторону более коротких дикатионов.

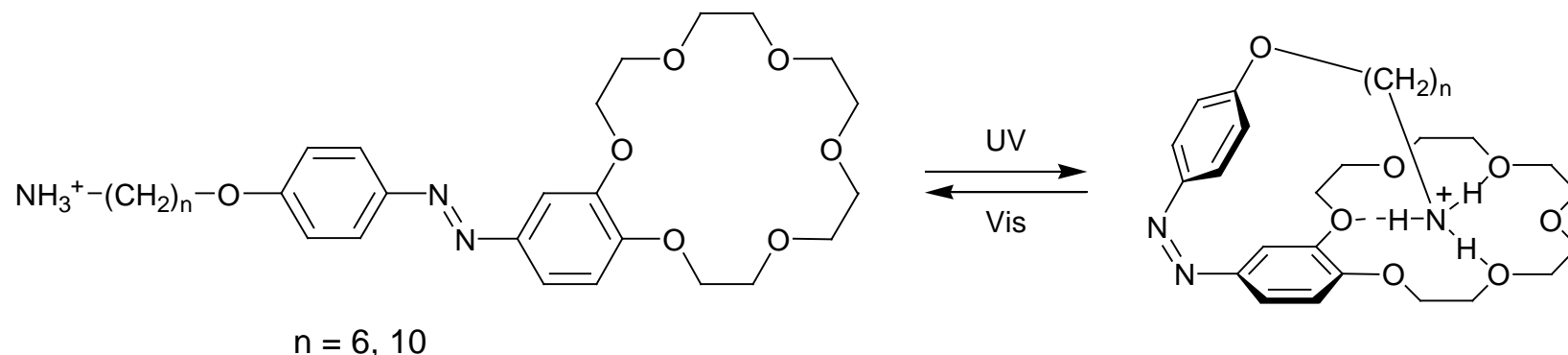
Геометрическая *транс-цис*-фотоизомеризация



Эффективность экстракции катионов щелочных металлов производным азобензола заметно увеличивается после *транс-цис*-изомеризации, индуцированной УФ облучением.

Фенолят-ион в *цис*-форме образует внутримолекулярную координационную связь с катионом металла, находящимся в краун-эфирной полости.

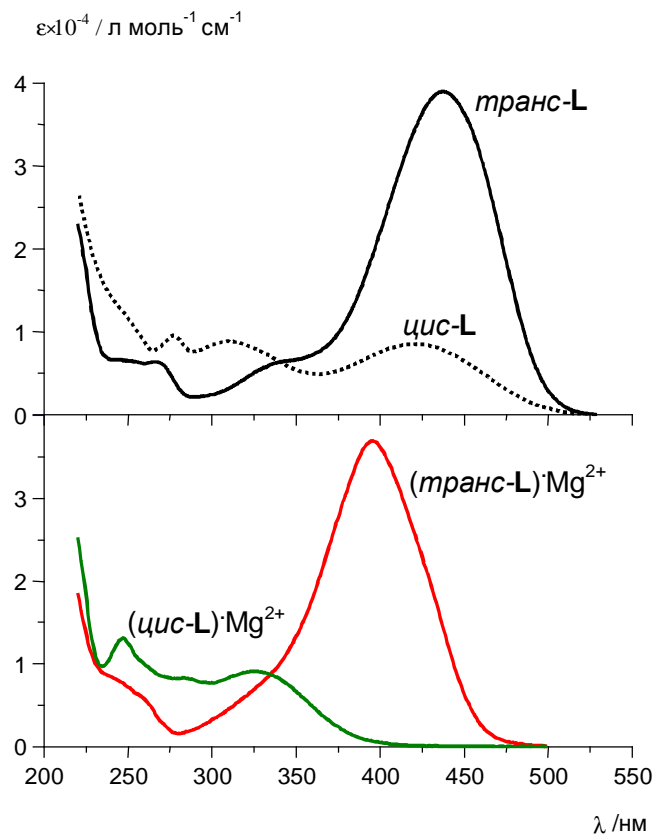
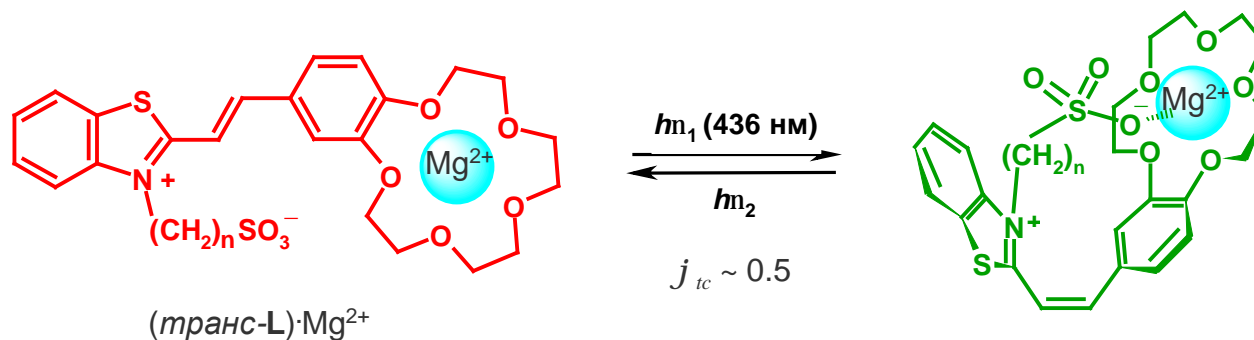
Геометрическая *транс-цис*-фотоизомеризация



Транс-цис-фотоизомеризация азобензольного фрагмента приводит к образованию внутримолекулярного комплекса между аммонийной группой и краун-эфирным фрагментом.

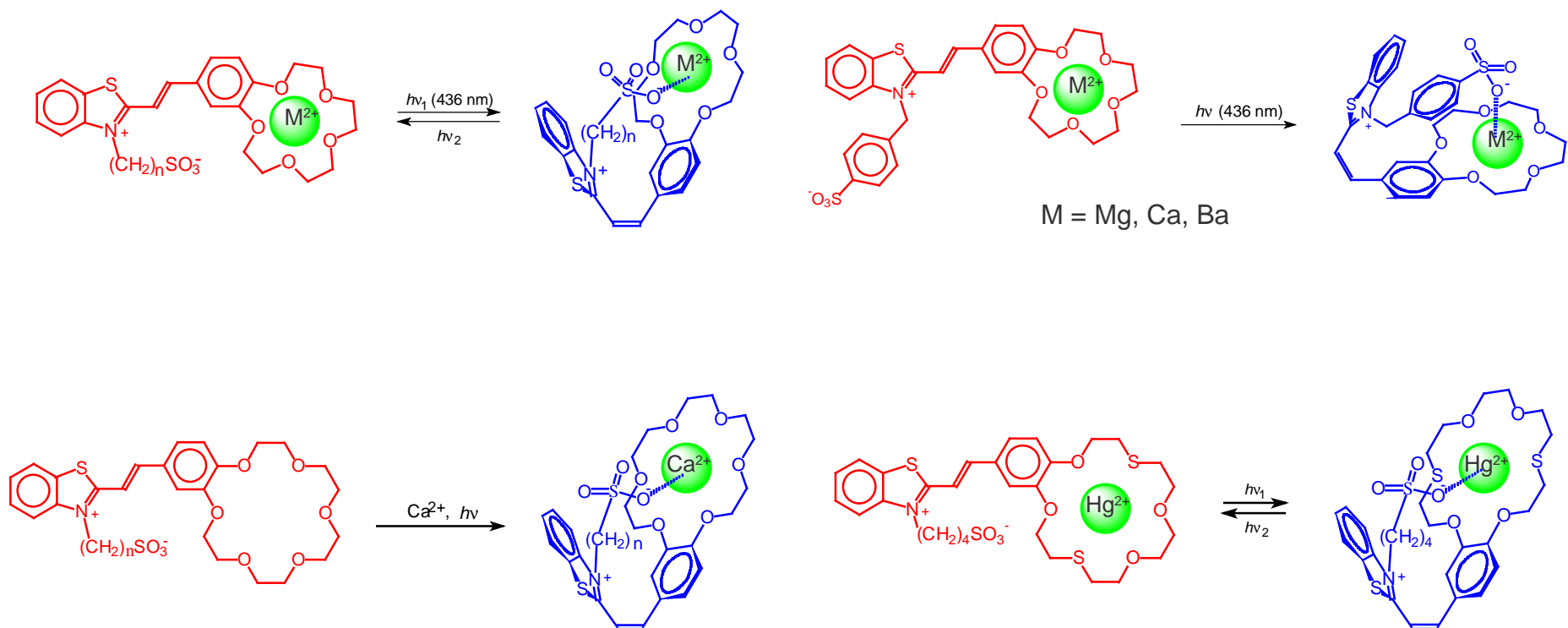
Фотогенерированные *цис*-изомеры по причине внутримолекулярной координации значительно уступают исходным *транс*-изомерам в способности связывать катионы щелочных металлов.

Геометрическая *транс-цис*-фотоизомеризация



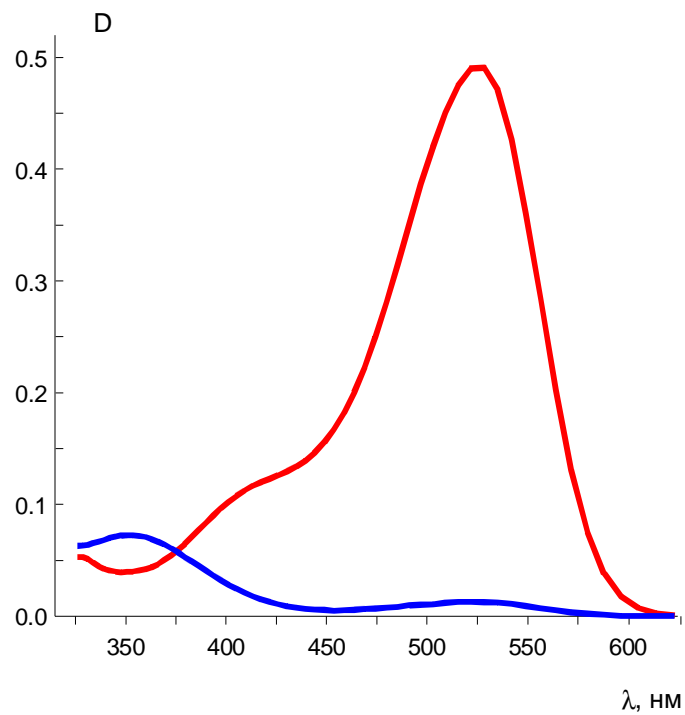
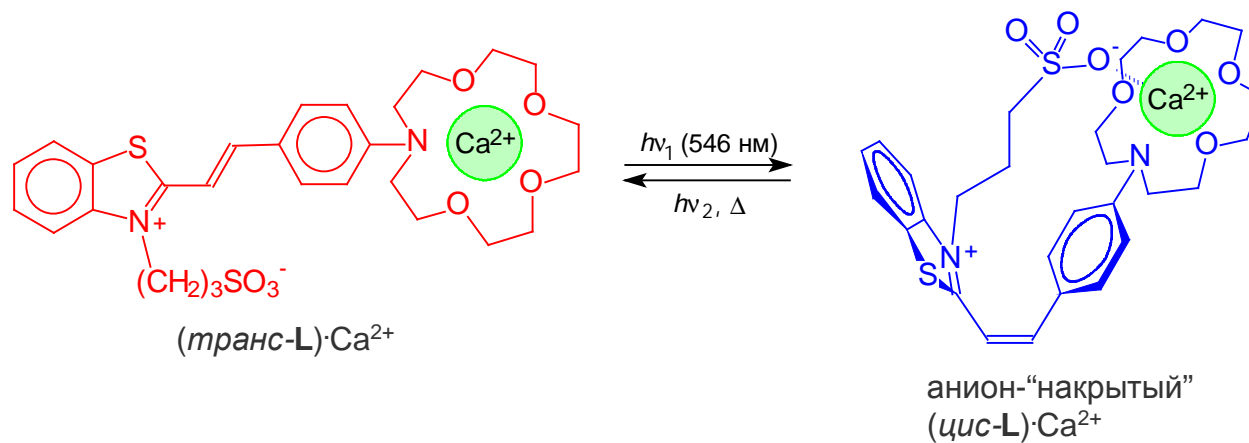
ДАН **1991**, 317, 1134;
 Chem. Phys. Lett. **1991**, 185, 455;
 J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 6381;
 J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 4992.

Геометрическая *транс-цис*-фотоизомеризация

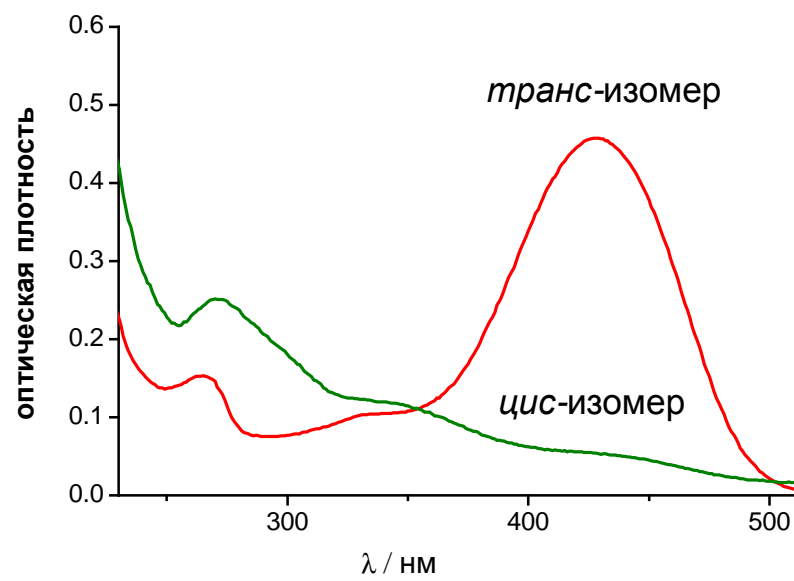
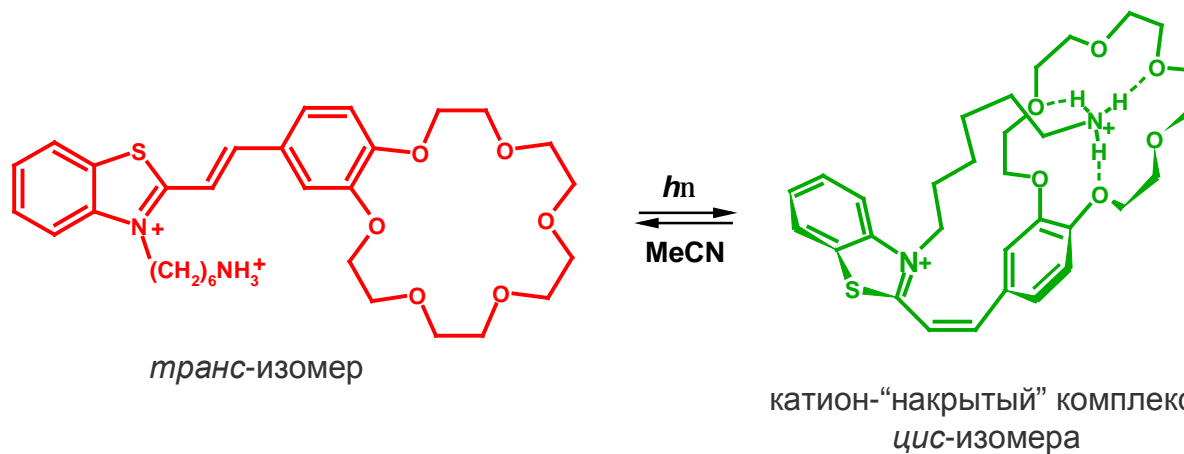


Изв. АН. Сер. хим. **1998**, 47, 99;
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. **1999**, 601;
J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 4992.

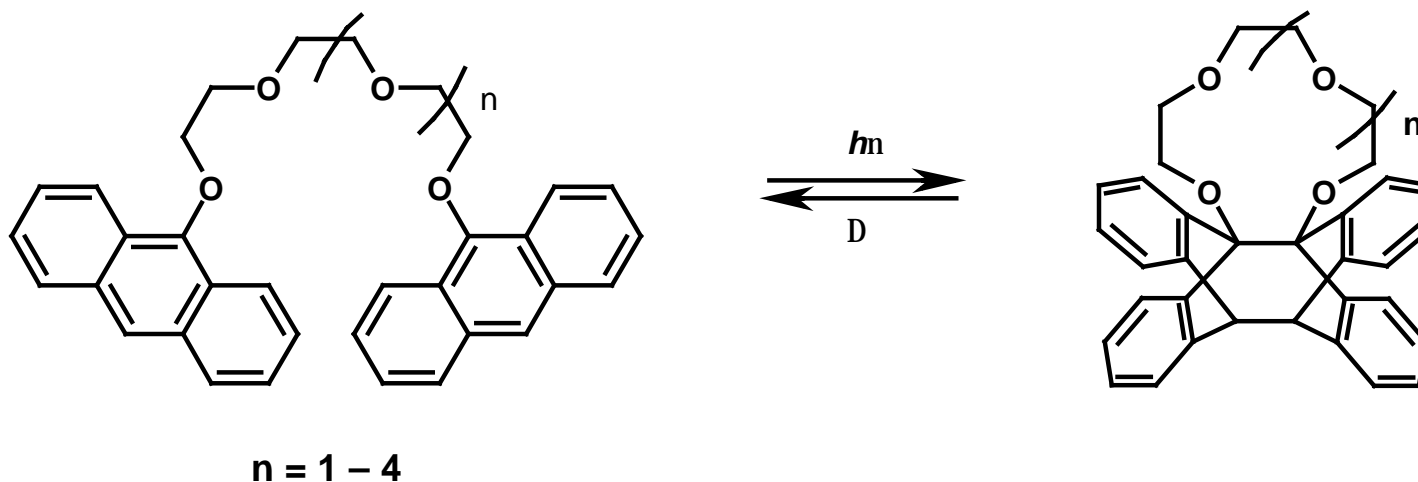
Геометрическая *транс-цис*-фотоизомеризация



Геометрическая *транс-цис*-фотоизомеризация

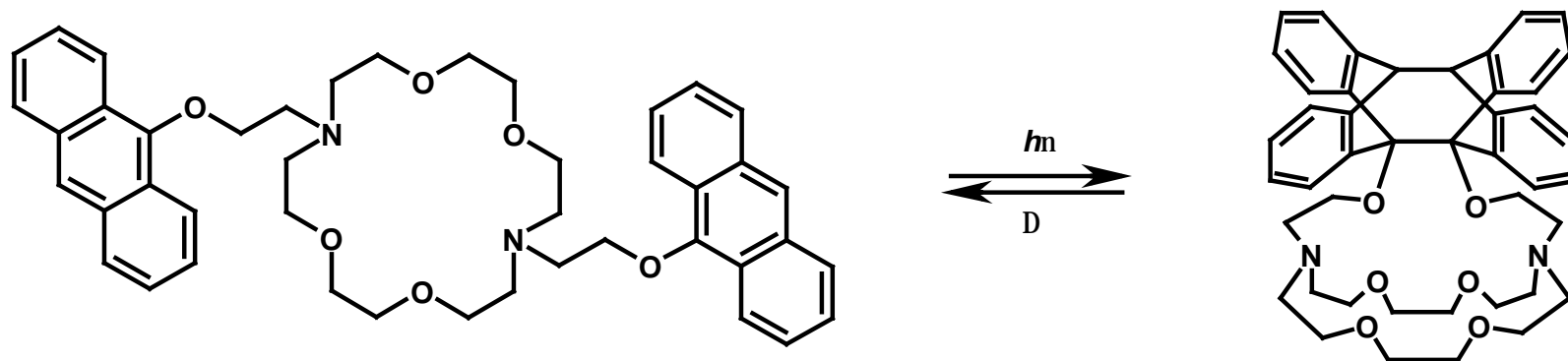


Фотодимеризация систем, содержащих фрагменты антрацена



В результате внутримолекулярной фотодимеризации бисантраценов получают производные краун-эфиров.

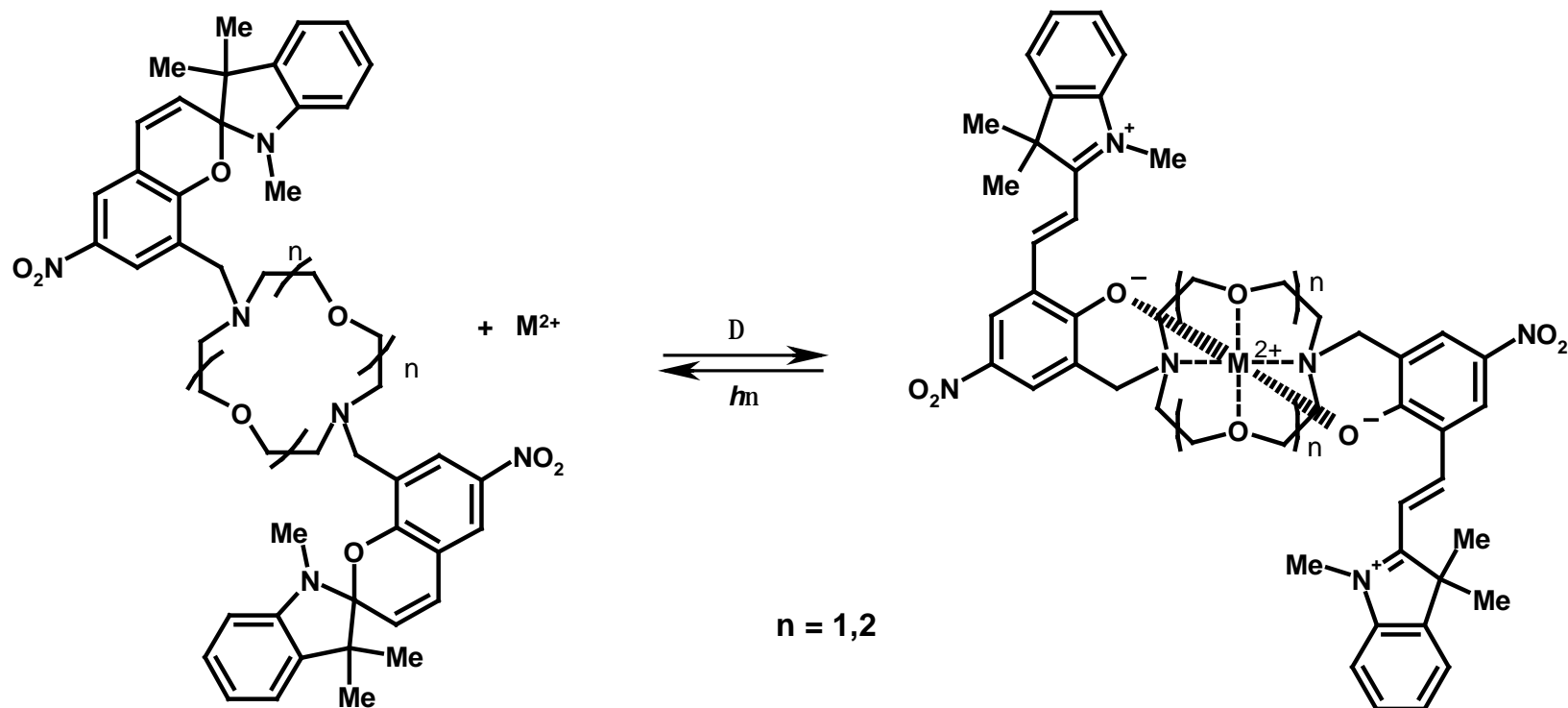
Фотодимеризация систем, содержащих фрагменты антрацена



При фотооблучении образуется циклоаддукт со структурой криптанда (квантовый выход около 0.10). Темновое время жизни криптанда составляет около 50 ч при 25 °С.

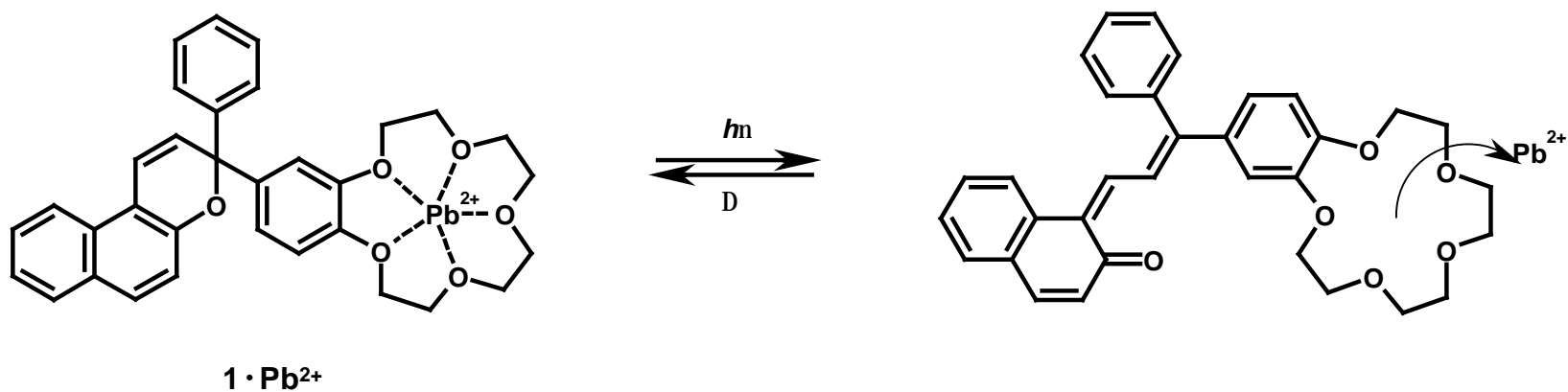
При комплексообразовании с Cs^+ квантовый выход фотодимеризации уменьшается в 2.5 раза, а темновое время жизни циклоаддукта возрастает почти в 20 раз.

Фотоизомеризация спиросоединений и хроменов



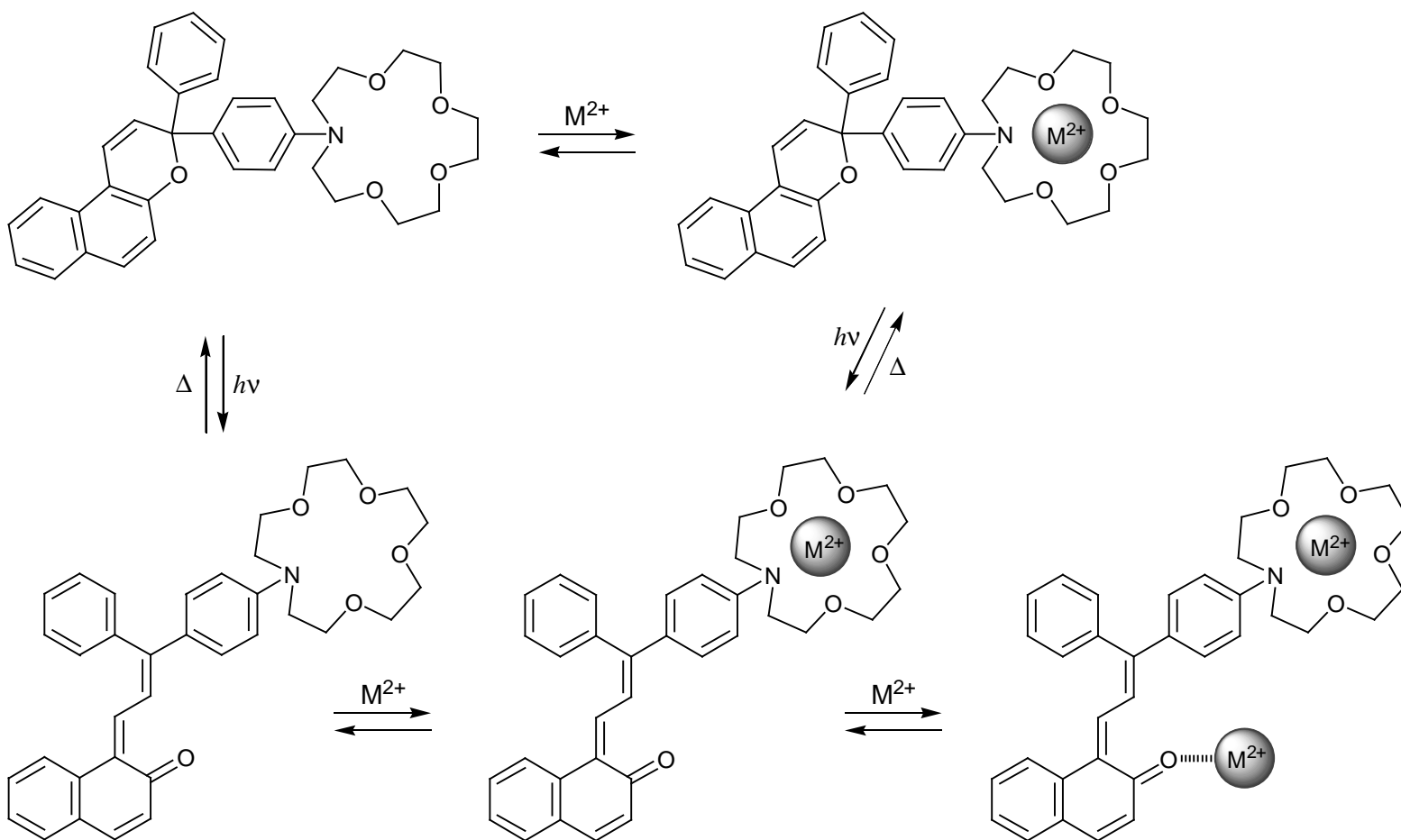
Краунсодержащие бис(спиробензопираны) образуют довольно устойчивые комплексы с Na^+ , Ca^{2+} и Sr^{2+} . Термическое равновесие спиропиран - мероцианин для этих комплексов сдвинуто в сторону мероцианиновой формы. При облучении видимым светом происходит фотоиндуцированное замыкание пиранового цикла.

Фотоизомеризация спиросоединений и хроменов

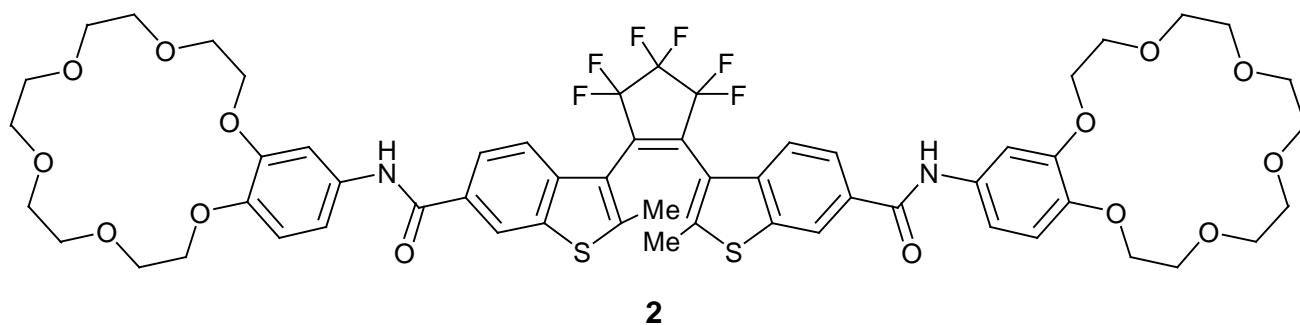
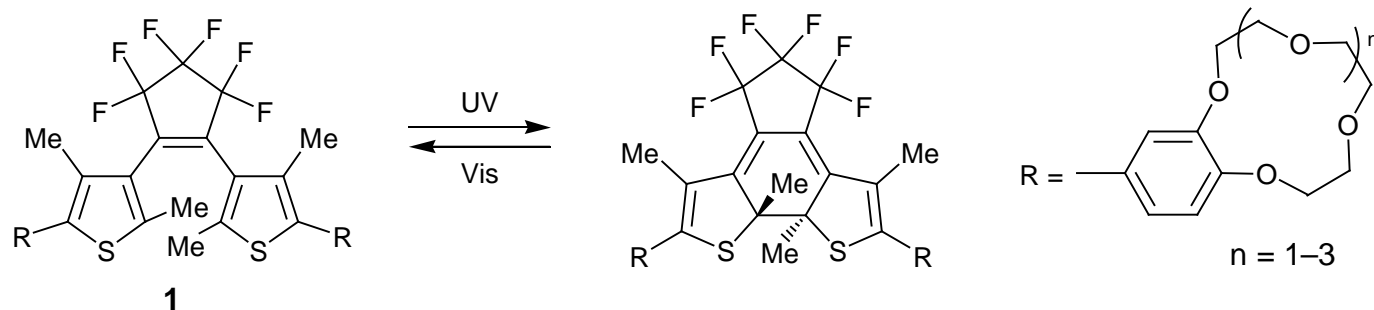
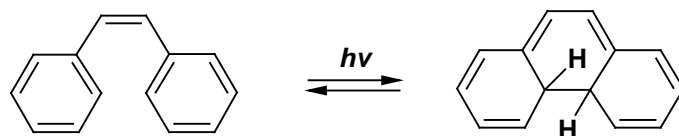


В темноте краун-соединение **1** образует сравнительно стабильный комплекс с Pb²⁺, а при УФ облучении происходит диссоциация с элиминированием катиона металла.

Фотоизомеризация спиросоединений и хроменов

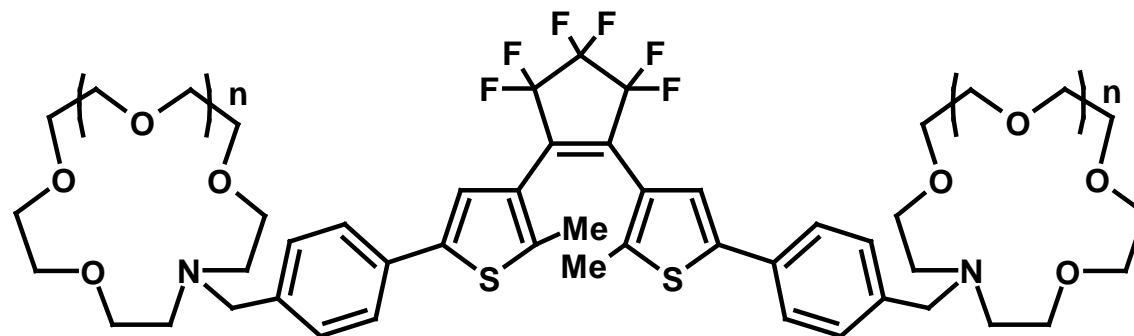


Фотоциклизация диарилэтиленов



УФ облучение дитиенилэтилена **1** и бис(бензотиенил)этилена **2** приводит к значительному снижению эффективности экстракции катионов металлов, диаметр которых превышает диаметр полости краун-эфирных фрагментов в дитиенилэтилене. При облучении фотоциклоизомеров видимым светом эффективность экстракции полностью восстанавливается.

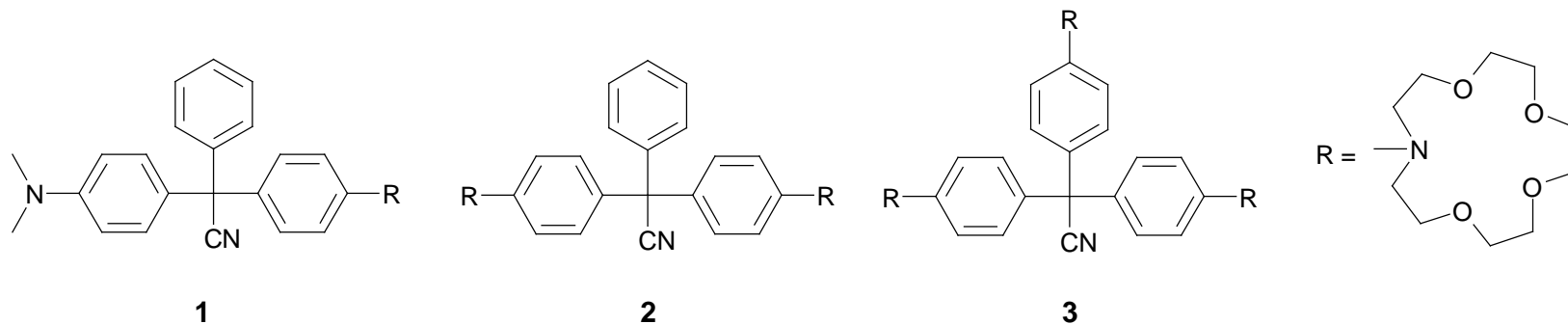
Фотоциклизация диарилэтиленов



1 ($n = 1,2$)

Соединение **1** при $n = 1$ селективно экстрагирует ион Na^+ , а при $n = 2$ – ионы K^+ и Rb^+ . После УФ облучения экстракционная эффективность снижается. Причиной этого снижения является конформационная жесткость закрытой формы, препятствующая образованию комплексов типа внутримолекулярный сэндвич.

Фотодиссоциация



При УФ облучении краунсодержащих трифенилметановых красителей **1–3** происходит реакция фотодиссоциации, приводящая к отщеплению аниона CN^- . Обратная реакция, т.е. рекомбинация трифенилметильного катиона и аниона CN^- идет термически.

Экстракция катионов щелочных металлов

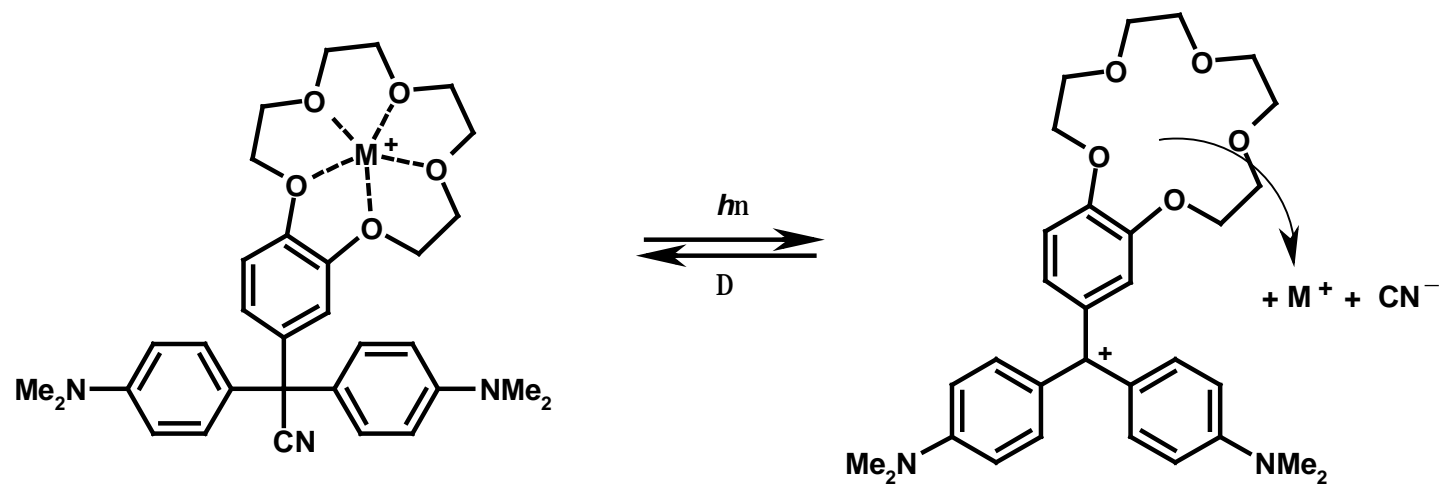
1 селективно связывает Na^+

2 селективно связывает K^+

3 селективно связывает Cs^+ .

После фотоиндуцированного отщепления CN^- почти полностью теряют свою способность связывать катионы щелочных металлов.

Фотодиссоциация



Термодинамическая устойчивость комплексов краун-соединения с ионами Na^+ существенно снижается после фотоиндуцированного отщепления CN^- при УФ облучении.

Заключение

1. Достигнуты значительные успехи в области дизайна фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров. Предложены способы фотоиндуцированного изменения рецепторных свойств, такие как модификация краун-эфирной полости, изменение взаимного пространственного расположения двух ионофорных групп, образование катионной формы краун-соединения в результате реакции фотодиссоциации.
2. Для управления рецепторной функцией было использовано несколько видов фотохромных реакций.
3. Многие исследования выполнены на качественном уровне (без измерения основных количественных характеристик, таких как квантовые выходы обратимой фотохромной реакции и константы устойчивости комплексов исходной и фотогенерированной форм).
4. Особую ценность представляют результаты, полученные в ходе всестороннего количественного исследования фотохромных краун-соединений на основе стироловых красителей и бензохроменов.

Основная литература:

1. Ушаков Е. Н., Алфимов М. В., Громов С. П.
“Принципы дизайна оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров.” // *Усп. химии* - 2008. – Т. 77. - № 1. – С. 39-59.

2. Фегтле Ф., Вебер Е. Химия комплексов “гость-хозяин”. Синтез, структуры и применения. Мир, Москва. 1988, Гл 5.



Спасибо за внимание !