

КРАУНСОДЕРЖАЩИЕ СТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ С АММОНИОАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: ДИМЕРИЗАЦИЯ И СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЕ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ

Н. А. Лобова¹, А. И. Ведерников¹, С.Н. Дмитриева¹, Л. Г. Кузьмина², Е.Н.Ушаков³, С. П. Громов¹

¹Центр фотохимии Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

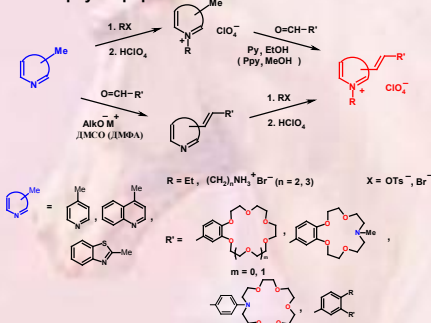
³Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка Московской обл., Россия

e-mail: lobova_n_a@mail.ru

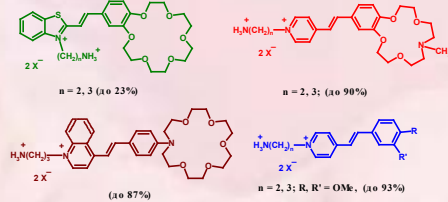


Были разработаны новые стироловые красители, содержащие *N*-аммонийалкильный заместитель и краун-эфирный фрагмент, изучена их самоорганизация в растворах и твердой фазе. Образование супрамолекулярных димерных комплексов приводит к значительным изменениям в спектральных свойствах красителей. Близкое взаимное расположение молекул в димерном комплексе способствует стереоспецифической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана. Это свойство может быть использовано для создания новых типов оптических сенсоров, молекулярных устройств и систем записи и хранения информации.

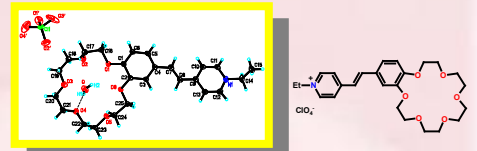
1 Были разработаны два подхода к синтезу стироловых красителей, содержащих *N*-аммонийалкильный заместитель и фрагмент краун-эфира.



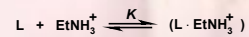
2 Основные типы полученных стироловых красителей.



3 Определение структуры модельного красителя методом РСА.

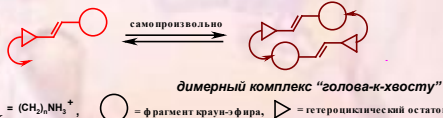


7 Константы устойчивости (*K*) комплексов стироловых красителей с EtNH₃⁺ в CD₃CN при 30 °С (по данным ЯМР ¹H-титрования).

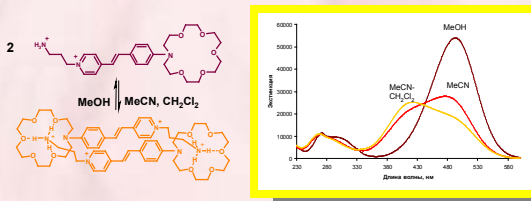


Краситель	lg <i>K</i>	Краситель	lg <i>K</i>
	3.57		1.86
	3.55		1.82
	3.50		1.71

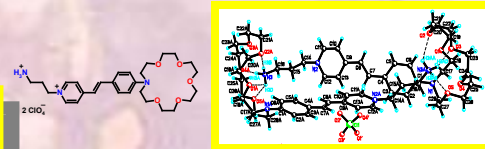
4 В MeCN две молекулы красителя образуют устойчивый димерный комплекс благодаря взаимодействию по типу "голова-хвосту" с участием водородных связей групп NH₃⁺ и фрагментами краун-эфиров.



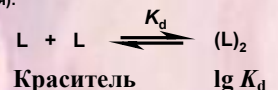
5 Процесс димеризации вносит значительные изменения в спектры поглощения красителей.



6 Димерная организация красителей по типу "голова-хвосту" сохраняется в монокристалле.

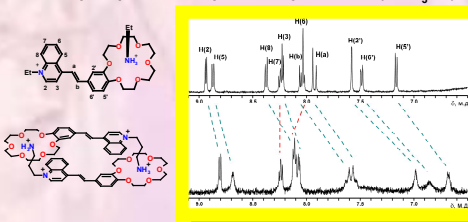


Константы устойчивости (*K_d*) димерных комплексов стироловых красителей в CD₃CN при 30 °С (по данным конкурентного ЯМР ¹H-титрования).



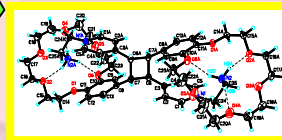
Краситель	lg <i>K_d</i>
	8.0
	7.9
	7.1
	5.9
	3.6
	2.4

8 Димеризация проявляется в спектрах ЯМР ¹H в виде сильноопольных сдвигов сигналов экранированных протонов красителя (в CD₃CN).



9 Димерные комплексы обладают стэкингвой структурой по типу "голова-хвосту", их облучение приводит к стереоспецифической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана. Эффективность фотореакции зависит от структуры красителя.

10



Топохимическое [2+2]-фотоциклоприсоединение "монокристалл-монокристалл".

ВЫВОДЫ

- 1 Был разработан синтез новых краунсодержащих стироловых красителей с *N*-аммонийалкильным заместителем.
- 2 Было обнаружено, что красители самопроизвольно собираются в устойчивые димерные комплексы типа "голова-хвосту" благодаря комплексообразованию групп NH₃⁺ с фрагментами краун-эфира и стэкинг-взаимодействиям сопряженных систем.
- 3 Димерные комплексы подвергаются стереоспецифической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения при облучении видимым светом. Эффективность фотореакции зависит от структуры красителя.
- 4 Полученные красители могут быть использованы в фоточувствительных устройствах, в системах записи и хранения информации, в актинометрии и в термосенсорах.

Краситель	Время облучения, ч	Степень превращения в циклобутан, %	Краситель	Время облучения, ч	Степень превращения в циклобутан, %
	4	100		4	0
	4	100		33	1
	4	100		47	0
	4	40		34	0
	20	100			
	4	33			
	20	100			