

Фотоиндуцированная рекоординация катионов металлов в комплексах с хромогенными краун-эфирами

М.В.Русалов, Б.М.Ужинов, М.В.Алфимов, С.П.Громов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, факс (495)932–8846

Центр фотохимии Российской академии наук
119421 Москва, ул. Новаторов, 7а, факс (495)936–1255

Рассмотрен быстрый фотохимический процесс — фотоиндуцированная реакция рекоординации катиона металла в полости хромогенного краун-соединения. Фоторекоординация катионов — эффективный внутримолекулярный адиабатический релаксационный процесс, приводящий к снижению энергии возбужденных состояний металло-комплексов, который в ряде случаев может предшествовать полному выходу катиона в раствор. Обсуждены принципы молекулярного дизайна оптических сенсоров на основе краун-эфиров, механизмы фоторекоординации и фотоэлиминирования катионов. Особое внимание уделено влиянию фоторекоординации на спектрально-люминесцентные свойства комплексов краунсодержащих красителей, влиянию комплексообразования на внутримолекулярный перенос заряда, рекоординации катионов в невозбужденных комплексах, а также теоретическим расчетам этих процессов.

Библиография — 74 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1193
II. Принципы молекулярного дизайна оптических сенсоров на основе краун-эфиров	1194
III. Кинетические параметры многостадийного процесса фотоэлиминирования катиона металла, полученные методом абсорбционной спектроскопии промежуточных частиц	1196
IV. Влияние комплексообразования на внутримолекулярный перенос заряда в системах с двухполосной флуоресценцией	1201
V. Влияние фоторекоординации катионов металлов на спектрально-люминесцентные свойства комплексов с краунсодержащими красителями	1205
VI. Фотоэлиминирование катионов металлов в краунсодержащих фотохромных соединениях, не связанное с изменением структуры ионофорного фрагмента	1210
VII. Рекоординация катионов металлов в комплексах, находящихся в основном электронном состоянии	1212
VIII. Теоретическое исследование рекоординации катионов металлов	1214
IX. Заключение	1215

М.В.Русалов. Младший научный сотрудник кафедры химической кинетики химического факультета МГУ.

Телефон: (495)939–2685, e-mail: mvrusalov@yandex.ru

Область научных интересов: фотохромные соединения, фотохимия, комплексообразование.

Б.М.Ужинов. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник той же кафедры. Телефон: (495)939–2685, e-mail: uzhinov@light.chem.msu.ru

Область научных интересов: лазеры на красителях, фотоперенос протона, флуоресценция, комплексообразование.

М.В.Алфимов. Академик, директор Центра фотохимии РАН. Телефон: (495)936–7753, e-mail: alfimov@photonics.ru

Область научных интересов: органическая нанофотоника, наносистемы, наноматериалы, фотохимия, фотохромные соединения, супрамолекулярная фотохимия.

С.П.Громов. Член-корреспондент РАН, заместитель директора того же центра. Телефон: (495)935–0116, e-mail: spgromov@mail.ru

Область научных интересов: органический синтез, фоточувствительные соединения, фотохимия, комплексообразование.

Дата поступления 2 июля 2010 г.

I. Введение

Открытие краун-эфиров^{1,2} стимулировало бурное развитие координационной и супрамолекулярной химии макроциклических соединений. Благодаря способности селективно образовывать прочные комплексы с многими неорганическими и органическими ионами краун-эфиры стали незаменимыми в таких областях, как химический синтез, аналитическая химия, медицина, моделирование биологических систем.³ Особый интерес вызывают хромо- и люмогенные краун-соединения, способные резко изменять фотофизические свойства при связывании субстрата и служить эффективными молекулярными оптическими сенсорами, чувствительными к следовым количествам определяемых веществ.^{4–8} Актуальными являются работы по изучению краун-соединений, в которых под действием света происходят обратимые структурные изменения, влияющие на селективность и эффективность связывания субстрата.^{7–10}

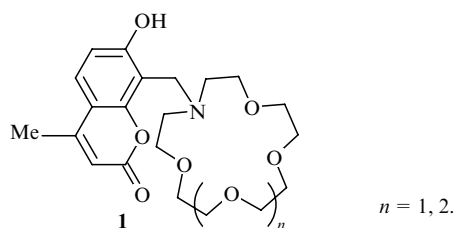
Наибольший интерес вызывают работы по созданию фотопереключаемых молекулярных устройств.^{11,12} В основе таких устройств лежат обратимые процессы, протекающие

под действием света: геометрическая и валентная фотоизомеризация, фотоциклизация, фотодиссоциация и др. Примером может служить обратимый разрыв координационной связи одного или нескольких гетероатомов макроцикла с катионом металла в краун-эфирных металлокомплексах, происходящий при поглощении света. Разорванные связи восстанавливаются при переходе из возбужденного состояния в основное. В настоящее время за этим процессом закрепилось общепринятое название — фоторекоординация. Наиболее эффективные исследования в этом направлении проводят научные коллективы во Франции (Б.Валер, Р.Лапуяд), в Германии (В.Реттиг, К.Рурак), в Великобритании (Дж.Н.Мур) и в России (М.В.Алфимов, С.П.Громов, Б.М.Ужинов).

В настоящем обзоре на основе анализа работ, выполненных преимущественно за последние 15 лет, рассмотрены принципы молекулярного дизайна оптических сенсоров на основе краун-эфиров (раздел II), механизмы фоторекоординации и фотоэлиминирования катионов (раздел III), влияние комплексообразования на внутримолекулярный перенос заряда (раздел IV), адиабатической реакции фоторекоординации на спектрально-люминесцентные свойства комплексов краунсодержащих красителей (раздел V), процесс элиминирования катионов в фотохромных соединениях, не связанный с изменением структуры ионофорного фрагмента (раздел VI), а также рекоординация катионов в комплексах, находящихся в основном электронном состоянии (раздел VII), и теоретическое исследование этого процесса (раздел VIII).

II. Принципы молекулярного дизайна оптических сенсоров на основе краун-эфиров

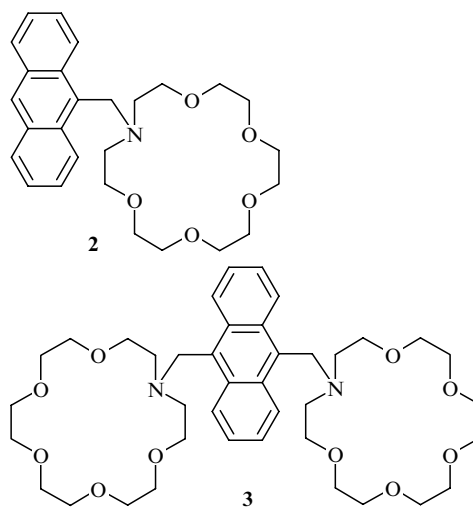
Метод абсорбционной спектроскопии успешно применяют для изучения комплексообразования содержащих ароматические ядра краун-эфиров со времени их открытия в 1967 г.² Вместе с тем исследования в области направленного дизайна хромогенных краун-эфиров, в молекулах которых полиэфирный макроцикл тем или иным способом химически связан с фрагментом красителя, способного эффективно поглощать свет в широкой области спектра, начали развиваться спустя десять лет после открытия краун-эфиров. Такие краунсодержащие красители способны к резкому изменению спектральных свойств при комплексообразовании и могут служить реагентами для фото- и колориметрического определения катионов щелочных и щелочноземельных металлов.^{4, 7, 8} Ввиду известных преимуществ люминесцентных методов анализа перед абсорбционными разработками краунсодержащих флуороионофоров началась практически одновременно с разработкой хромоионофоров, и в 1982 г. было продемонстрировано¹³ применение краунсодержащего 4-метилумбеллиферона (**1**) для селективной экстракции катионов Li^+ и K^+ .



При комплексообразовании соединения **1** с катионами металлов происходит депротонирование гидроксильной группы и возникает дополнительная координационная связь между находящимся в полости краун-эфира катионом

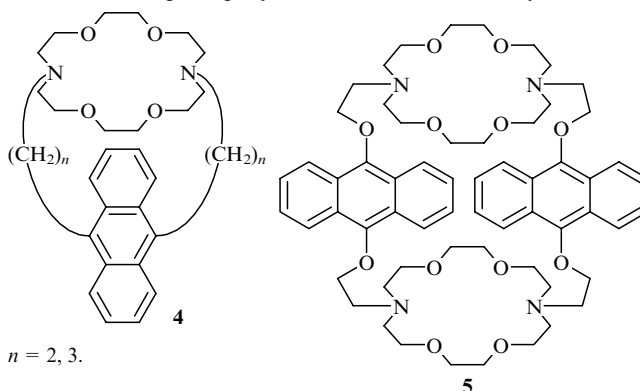
металла и образовавшимся анионным фрагментом, что приводит к существенному сдвигу максимума спектров возбуждения флуоресценции (в случае Li^+ от 326 к 380 нм).

Другой подход к дизайну флуороионофоров состоит в следующем: в известный флуорофор вводится такой макроциклический заместитель, при котором в отсутствие комплексообразования имеет место эффективное внутримолекулярное тушение флуоресценции ионофора по механизму образования внутримолекулярных эксимеров, эксиплексов либо в результате протекания внутримолекулярной реакции переноса электрона. Комплексообразование, в свою очередь, должно подавлять фотопроцессы внутримолекулярного тушения и приводить к возгоранию флуоресценции. Первыми соединениями, на которых реализован данный подход, были азкараунзамещенные антрацены **2** и **3**.^{14, 15}



Соединения **2** и **3**, растворенные в метанол-хлороформной смеси, характеризуются чрезвычайно низким квантовым выходом флуоресценции. Это объясняется протеканием реакции внутримолекулярного переноса электрона с неподделенной электронной пары атома азота макроцикла на возбужденное ядро антрацена, приводящей к тушению флуоресценции. При комплексообразовании соединения **2** с K^+ происходит связывание электронной пары атома азота, в результате реакция переноса электрона подавляется, а квантовый выход флуоресценции повышается в ~ 50 раз. Для разгорания флуоресценции соединения **3** необходимо блокировать неподделенные электронные пары сразу двух атомов азота, что может быть достигнуто связыванием ионов полиметиленамина.

Тушение флуоресценции краунзамещенных антраценокриптанов **4** и **5** происходит по механизму образования внутримолекулярных эксиплексов или эксимеров.^{16, 17} Эти соединения характеризуются очень слабой двухполосной



флуоресценцией, происходящей как из локально возбужденного состояния, так и из внутримолекулярного эксиплекса (в случае соединения **4**) либо эксимера (в случае соединения **5**). При комплексообразовании соединения **4** с катионом K^+ или соединения **5** с катионом $H_3N^+(CH_2)_7N^+H_3$ исчезает длинноволновая полоса в спектре флуоресценции, отнесенная к испусканию эксиплекса либо эксимера, и наблюдается значительное возгорание флуоресценции в области испускания антраценового ядра. Указанный подход к конструированию флуороионофоров, основанный на внутримолекулярном тушении флуоресценции в свободном флуороионофоре, позднее был использован при синтезе большого числа краунсодержащих реагентов.^{5, 18–24}

В соединениях **2**, **3** гетероатом макроцикла не входит в цепь сопряжения хромофорной части молекулы и изолирован от нее метиленовым мостиком. Поэтому, хотя комплексообразование и сопровождается существенным повышением квантового выхода флуоресценции, оно практически не влияет на положение и форму спектров.

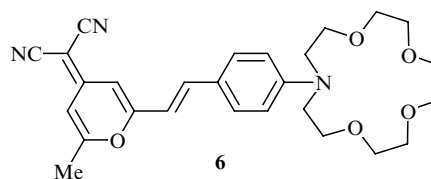
Для ряда люминесцентных методов анализа необходимо, чтобы комплексообразование приводило не просто к тушению либо появлению флуоресценции на заданной длине волны, а к постепенному сдвигу полосы флуоресценции или к изменению относительной интенсивности полос в случае двухполосной флуоресценции с примерно равной интенсивностью полос. При этом возможен мониторинг концентрации определяемого вещества по двум длинам волн. Помимо протонсодержащих соединений, подобных соединению **1**, комплексообразование которых приводит к смещению кислотно-основного равновесия и появлению анионов, сильно различающихся спектральными свойствами, для этих целей могут быть пригодны соединения, один или несколько гетероатомов макроцикла которых находятся в электронном сопряжении с хромофорной частью молекулы. Известно, что с введением в молекулу красителя азот- или кислородсодержащих ауксохромных групп (например, amino- или метоксигрупп) повышается молекулярный коэффициент поглощения красителя и происходит батохромный сдвиг его электронных спектров. Присутствие атомов кислорода либо азота в составе макроцикла краун-эфира не должно существенно влиять на их мезомерные электронодонорные свойства. Между тем комплексообразование с катионами металлов может существенно влиять на гибридизацию этих атомов, и в конечном итоге они могут быть выведены из сопряжения, что должно сопровождаться значительным антиауксохромным эффектом и сдвигом полос в электронных спектрах в коротковолновую область. Кроме того, в возбужденных молекулах, содержащих электронодонорные группы, возможны процессы, в ряде случаев приводящие к образованию скрученного состояния с внутримолекулярным переносом заряда (Twisted Intramolecular Charge Transfer (ТИСТ)) и сопровождающиеся двухполосной флуоресценцией.^{25, 26} Можно ожидать, что находящийся в полости краун-эфира катион будет блокировать образование ТИСТ-состояния. Это приведет к ослаблению интенсивности испускания в длинноволновой полосе. Вместе с тем интенсивность испускания в коротковолновой полосе должна возрасти, поскольку подавляется один из каналов дезактивации локально возбужденного состояния.

В связи со сказанным выше в конце 1980-х годов исследователи обратили внимание на краунсодержащие флуороионофору, в которых присутствует *n,π*-сопряжение между одним (или несколькими) гетероатомом макроцикла и хромофорной частью молекулы. В англоязычной литературе за

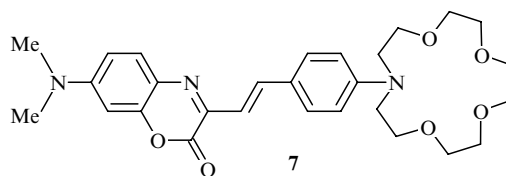
такими флуорофорами закрепилось название Intrinsic Fluorophores.

Несколько ранее при конструировании хелатобразующих флуороионофоров на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты для ряда соединений^{27, 28} было отмечено необычное изменение спектров флуоресценции при комплексообразовании, заключающееся в аномально малых сдвигах их максимумов по сравнению со сдвигами максимумов спектров поглощения. Само по себе отсутствие сдвигов в спектрах флуоресценции не препятствует использованию флуороионофора для анализа по двум длинам волн, поскольку в этом случае для выбора этих длин волн вместо спектров флуоресценции можно использовать спектры ее возбуждения, в которых необходимый спектральный сдвиг имеется. Однако наличие систем с аномально малым сдвигом в спектрах флуоресценции наряду с системами, для которых величина этого сдвига сопоставима с аналогичным сдвигом в спектрах поглощения, существенно усложнило задачу дизайна оптических сенсоров, в которых есть *n,π*-сопряжение. Такие системы стали предметом отдельного исследования.

Аномально малые сдвиги спектров флуоресценции при комплексообразовании хромогенных краун-эфиров с катионами щелочных и щелочноземельных металлов были впервые отмечены для систем с участием моноаза-15-краун-5-эфирсодержащего мероцианинового красителя **6** на основе дицианометилиденстирилпирана (DCM).²⁹



Добавление солей этих металлов к раствору соединения **6** в ацетонитриле приводило к изменению окраски раствора с красно-оранжевой на желтую, но положение спектров флуоресценции практически не менялось. Так, гипсохромный сдвиг максимума спектров поглощения при полном комплексообразовании с катионом Ca^{2+} был равен $\sim 3600\text{ см}^{-1}$, в то время как сдвиг максимума спектров флуоресценции в десять раз меньше. При этом нормализованные спектры флуоресценции комплекса и свободного красителя очень похожи по форме. Такое необычное изменение спектров флуоресценции соединения **6** с ростом концентрации соли резко контрастировало с изменением спектров изученного ранее краунсодержащего бензоксазина **7**.³⁰



для которого наблюдались существенные сдвиги как в спектрах поглощения, так и в спектрах флуоресценции (в случае Ca^{2+} 870 и 1800 см^{-1} соответственно). Необычным было также отсутствие влияния комплексообразования на времена жизни возбужденных молекул комплексов соединения **6** с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Несмотря на то что комплексообразование соединения **6** приводило в ряде случаев к многократному тушению флуоресценции, времена жизни возбужденных молекул практиче-

ски не менялись и соответствовали времени жизни возбужденного состояния лазерного красителя DCM с диметиламиногруппой (~ 2 нс). Вместе с тем комплексообразование соединения **7** приводило к повышению квантового выхода флуоресценции и симбатному росту времен жизни при неизменности константы скорости излучательной дезактивации.

Указанные особенности спектров систем с участием соединения **6** авторы объяснили образованием релаксированного состояния с переносом заряда (Relaxed Intramolecular Charge Transfer (RICT)), причем флуоресценция происходит именно из этого состояния, а находящийся в полости макроцикла катион практически не влияет на скорость дезактивации RICT-состояния, но влияет на скорость конверсии локально возбужденного состояния (Local Excited (LE)) в RICT-состояние. В случае соединения **7**, напротив, состояние с переносом заряда (Intramolecular Charge Transfer (ICT)) является нефлуоресцирующим, а испускание происходит исключительно из состояния LE. Катион препятствует образованию ICT-состояния, что приводит к увеличению времени жизни возбужденного состояния соединения **7** и к повышению эффективности флуоресценции. В случае комплексообразования соединения **7** с катионами щелочноземельных металлов, имеющими наибольшую плотность заряда, спектры флуоресценции комплексов и прототипа, не содержащего аминогруппы, очень похожи, что позволяет говорить о практически полном выходе атома азота макроцикла из цепи сопряжения при комплексообразовании с этими катионами.

III. Кинетические параметры многостадийного процесса фотоэлиминирования катиона металла, полученные методом абсорбционной спектроскопии промежуточных частиц

В работах, опубликованных в начале 1990-х годов, было обращено внимание на то, что положительная поляризация хромофорных гетероатомов макроцикла, происходящая в результате поглощения света в длинноволновой полосе с переносом заряда либо в результате фотоиндуцированного образования ICT-состояния, должна приводить к возникновению сил кулоновского отталкивания между этими гетероатомами и катионом металла, находящимся в полости возбужденной молекулы комплекса. Из-за кулоновского отталкивания и ослабления координационной связи, вызванных уменьшением электронной плотности на гетероатомах макроцикла, катион металла должен смещаться из своего равновесного положения. При исследовании механизма этого явления основным стал метод пикосекундной разностной абсорбционной спектроскопии промежуточных частиц. Перечисленные во Введении группы исследователей по-разному трактовали данное явление и расходились в объяснении механизма, ответственного за малое смещение спектров флуоресценции при комплексообразовании. Валер с соотр.³¹ использовал термин «Photoejection» и полагал, что за времена порядка нескольких пикосекунд большинство возбужденных молекул комплексов претерпевают фотодиссоциацию с выбросом катиона в раствор. Предполагалось, что этот процесс может быть эффективен для фотоуправляемого быстрого высвобождения катионов. В других использующихся для этой цели системах фотовысвобождение достигается за счет изменения размера полости или геометрии ионофорной части. Ввиду быстрой темновой обратимости фотоэлиминирования такое высвобождение катиона можно

проводить циклически, что может быть использовано для автоматизированного накопления полезного сигнала.

При изучении комплексообразования краунсодержащих стильбенов Лапуяд с соотр.^{32,33} впервые ввел представление о многостадийности процесса «декоординации», в результате которого за времена порядка нескольких единиц или нескольких десятков пикосекунд последовательно появляются контактные пары катион–флуорофор (L^*M ; L — лиганд, M — металл), а затем сольваторазделенные пары^{32,33} ($L^*/S/M$; S — растворитель). Испускание флуоресценции образцов с аномально малым сдвигом флуоресценции при комплексообразовании было приписано сольваторазделенным парам — в них освободившееся в результате разрыва координационной связи место занимает молекулой растворителя или противоионом.

При изучении флуоресценции и комплексообразования краунсодержащих стироловых красителей российскими учеными^{34,35} было введено понятие об адиабатической реакции «фоторекоординации». Такой термин, по мнению авторов, наиболее точно отражал характер изменения координации катиона в возбужденном состоянии комплекса. Предполагалось, что при переходе комплекса в возбужденное состояние одна из координационных связей макроцикла с катионом металла разрывается, катион смещается из своего равновесного положения и удаляется от хромофорной системы молекулы. При этом катион продолжает удерживаться в полости макроцикла за счет оставшихся координационных связей, однако его воздействие на молекулу существенно ослабевает. В работах^{34,35} аномально малое смещение максимумов спектров флуоресценции краунсодержащих стироловых красителей наблюдали при низких температурах в вязких и стеклообразных спиртовых растворах. В таких средах поступательная диффузия частиц затруднена, на основании чего был сделан вывод о внутримолекулярном характере релаксационного процесса, связанного с изменением координации катиона, причем полный выход катиона из макроцикла не является необходимым условием для объяснения наблюдаемого релаксационного процесса.

При исследовании релаксационного процесса в комплексах краунсодержащего красителя **6** предположено существование управляемого катионом образования RICT-состояния.²⁹ В течение последующих лет предпринимались многочисленные попытки обнаружения процесса фотоэлиминирования катионов в раствор. Это могло бы послужить новым этапом в конструировании систем с управляемой светом функцией связывания катионов.

Сообщалось³¹ о получении прямых экспериментальных доказательств фотоэлиминирования ионов Li^+ и Ca^{2+} из полости краунсодержащего мероцианина **6** за времена ~ 5 и ~ 20 пс. Вывод о фотоэлиминировании катионов был сделан на основании рассмотрения разностных пикосекундных абсорбционных спектров, в которых с некоторой временной задержкой фиксировалась разность оптических плотностей (ΔD) возбуждаемого образца и невозбужденного раствора сравнения. Разностные спектры регистрировали в оптическом диапазоне 450–690 нм, они состояли из полосы поглощения промежуточных частиц с положительным значением ΔD при 530 нм и полосы стимулированного испускания с отрицательным ΔD при 600 нм. В разностных спектрах свободного краунсодержащего DCM наблюдали две полосы, тогда как в спектрах комплексов с Li^+ и Ca^{2+} , зарегистрированных с задержками ~ 2 и 15 пс соответственно, наблюдали три полосы. Полоса при 600 нм с отрицательным значением ΔD была отнесена к стимулированному испуска-

нию из ICT-состояния и находилась в той же области, что и стационарная флуоресценция. Полоса при 535 нм с положительным значением ΔD была отнесена к поглощению ICT-состояния и наблюдалась как у свободного красителя, так и у продукта, образующегося после фотоэлиминирования катиона. Полоса при 470 нм с положительным значением ΔD была отнесена к поглощению возбужденных молекул комплекса, в которых фотоэлиминирование еще не произошло. Разностный спектр кальциевого комплекса, имеющий задержку 1.5 пс, содержал только полосу при 470 нм и не содержал полосы при 535 нм. Это указывало на то, что за время 1.5 пс продукт фотоэлиминирования еще не успевал накопиться в достаточном количестве.

После задержек в 2 и 15 пс для комплексов соединения **6** с Li^+ и Ca^{2+} соответственно в полосах поглощения промежуточных частиц наблюдались отчетливые изобестические точки, устойчивые в течение некоторого времени после указанных задержек. С учетом этого был сделан³¹ вывод об установлении химического равновесия между связанной и свободной формами соединения **6** и определено, что значения ΔrK (K — константа устойчивости) при переходе в возбужденное состояние примерно одинаковы для обоих комплексов и равны -2.1 .

В публикации³⁶ коротковолновая граница полосы поглощения промежуточных частиц была отодвинута от 450 к 370 нм, что позволило наблюдать сложную эволюцию этой полосы во времени даже в случае свободной формы DCM. Через несколько десятков пикосекунд после возбуждения в диапазоне поглощения промежуточных частиц наблюдали три максимума — вблизи 410, 470 и 530 нм. Первые два максимума продолжали расти со временем, тогда как последний сильно не менялся. Также наблюдали область неизменной оптической плотности с изобестической точкой при 482 нм, что, по мнению авторов, указывало на количественное превращение LE-состояния в RICT-состояние. Время фотоэлиминирования ионов Li^+ и Ca^{2+} были оценены в 3 и 30 пс соответственно.

Механизм фотоэлиминирования катиона был конкретизирован введением двух промежуточных стадий, которые предшествуют полному выходу катиона в раствор.³⁷ На первой стадии за время ~ 700 фс LE-состояние комплекса переходит в состояние так называемого «рыхлого» комплекса. В «рыхлом» комплексе связь металл — азот ослаблена, по своему строению и спектральным свойствам он напоминает LE-состояние свободного лиганда. На второй стадии «рыхлый» комплекс превращается в комплекс с переносом заряда, который характеризуется полным разрывом координационной связи металл — азот и полным переносом заряда с образованием формально положительного атома азота. Таким образом, было показано, что найденные ранее времена 3 и 30 пс фотораспада литиевого и кальциевого комплексов с красителем **6** относятся именно к процессу образования комплекса с переносом заряда, а не к процессу фотоэлиминирования катионов. При тщательном измерении времен жизни флуоресценции фазово-модуляционным методом установлена биэкспоненциальная кинетика затухания, причем компонента со временем жизни 2 нс отнесена к испусканию комплекса с переносом заряда, а короткоживущая компонента со временем жизни 400 пс — к «рыхлому» комплексу.

Была предпринята попытка экспериментального доказательства возможности фотоэлиминирования катионов в раствор за время жизни возбужденного состояния 2 нс. Поскольку абсорбционные спектры поглощения промежу-

точных частиц не выявляли заметных изменений после задержки 30 пс, сделан вывод, что это время может быть гораздо короче времени, требуемого для разделения катионов путем диффузии. Полагая константу скорости диффузионно-контролируемой реакции равной 10^{10} л·моль⁻¹·с⁻¹, авторы работы³⁷ предположили, что при достаточно низкой концентрации катионов кальция ($\sim 10^{-3}$ моль·л⁻¹) характерное время обратного темного связывания катионов составит 100 нс, что позволит обнаружить избыток свободного лиганда в растворе по положительному отклонению оптической плотности спектров с задержкой уже ~ 20 нс, т.е. десятикратно превосходящей время жизни возбужденного состояния. Однако надежных указаний на фотоэлиминирование катионов получено не было.

Найдено, что дипольный момент молекулы DCM в ICT-состоянии равен 26 Д, причем степень переноса заряда в LE-состоянии составляет $\sim 70\%$, а в ICT-состоянии — 100% .

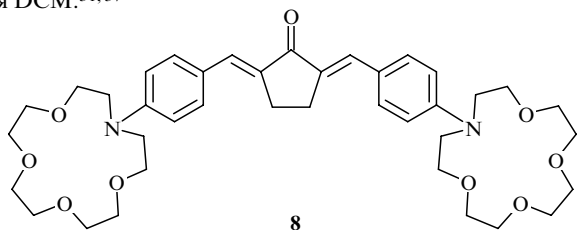
Для продолжения исследования возможности полного выхода катиона из полости макроцикла соединения **6** был выбран³⁸ новый объект — катион Sr^{2+} . При его изучении авторы расширили механизм фотоэлиминирования катиона за счет введения новой промежуточной стадии — образования «ультрарыхлого» комплекса из комплекса с переносом заряда за время ~ 400 пс, — а также наблюдали обратное термическое связывание катиона в основном состоянии за время ~ 110 нс. При этом было найдено, что только 5–10% молекул «ультрарыхлого» комплекса претерпевают диссоциацию с полным выходом катиона. Таким образом был продемонстрирован полный замкнутый цикл процесса фотоэлиминирования катиона. Заключение об образовании «ультрарыхлого» комплекса сделано с учетом непрерывного длинноволнового сдвига полосы стимулированного испускания с задержками в субнаносекундном диапазоне.

Вывод о возможности полного выхода катиона из полости макроцикла был сделан на основе положительного значения ΔD в области 480 нм, которое имело место в спектрах с задержкой 10 и даже несколько сотен наносекунд, что много больше времени жизни возбужденного состояния (~ 2 нс). Избыточное поглощение отнесли к скачку концентрации свободного лиганда в результате фотоэлиминирования катиона, а время затухания поглощения 110 нс — к обратному комплексообразованию в основном состоянии. В этом эксперименте концентрация соли щелочноземельного металла была на два порядка выше, чем в предшествующей работе³⁷. В случае предположенной ранее диффузионно-ограниченной скорости реакции темного связывания катионов при концентрации соли стронция порядка 0.1 моль·л⁻¹ обратное комплексообразование должно протекать за времена ~ 1 нс. Однако проведенный авторами работы³⁸ анализ литературы показал, что комплексообразование катионов металлов с краун-эфирами не является диффузионно-лимитированным процессом, а протекает на два–три порядка медленнее. Так, константы скорости ассоциации 15-краун-5-эфира в воде с катионами Sr^{2+} , Na^+ и K^+ равны $6.5 \cdot 10^7$, $2.6 \cdot 10^8$ и $4.3 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно. Близкое значение имеет и константа скорости связывания Ba^{2+} азкараунсодержащим стироловым красителем на основе бензотиазолия — $7 \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Приведенные величины согласуются с найденным временем обратной реакции ~ 100 нс при концентрации катионов Sr^{2+} , равной 0.1 моль·л⁻¹.

При исследовании возможности фотоиндуцированного выброса Ca^{2+} из комплекса с красителем **6** на установке с разрешающей способностью 100 фс уточнены кинетические

параметры многостадийного процесса фоторекоординации и фотоэлиминирования катиона из полости макроцикла.³⁹ Ранее предполагалось, что первичный фоторазрыв связи металл–азот, приводящий к образованию «рыхлого» комплекса, происходит за время, равное или меньше длительности возбуждающего импульса предыдущей (см. работы^{31, 36–38}) установки (500–700 фс). По уточненным данным, первичный фоторазрыв связи происходит за 130 фс. Кроме того, была установлена трехэкспоненциальная кинетика эволюции полосы поглощения промежуточных частиц с характерными временами 1, 8 и 77 пс, а также наблюдался длинноволновый сдвиг полосы стимулированного испускания со временем 56 пс. Такая временная эволюция полосы поглощения промежуточных частиц и полосы вынужденного испускания, по мнению авторов, свидетельствует о том, что вместо предположенного ранее единственного состояния с переносом заряда, образующегося за 30 пс, в течение первых нескольких десятков пикосекунд формируется континуум комплексов с различной степенью удаленности катиона металла от хромофорной системы. Как и в предшествующей работе³⁸, в субнаносекундном диапазоне задержек наблюдался сдвиг полосы стимулированного испускания с характерным временем 670 пс. Однако в отличие от предыдущей статьи, где подобный процесс был отнесен к образованию «ультрарыхлого» комплекса, в исследовании³⁹ этот процесс целиком отнесен к фотоэлиминированию катиона из макроцикла, а сдвиг полосы стимулированного испускания во времени рассматривается как доказательство отхода катиона от возбужденной молекулы лиганда после фотоэлиминирования.

При исследовании возможности фотоэлиминирования катиона в случае комплексов краунсодержащего бис(фенилметилден)циклопентанона (**8**) получены данные⁴⁰ о сверхбыстром выходе катиона из полости макроцикла уже за ~17 пс, как это предполагалось на ранних этапах исследования DCM.^{31, 37}



При комплексообразовании соединения **8** с катионами Ca^{2+} в ацетонитриле происходит последовательное образование комплексов состава ML_2 , ML и M_2L . Спектры поглощения комплексов ML_2 и ML лишь немного смещены в коротковолновую область относительно спектров поглощения свободного лиганда, тогда как сдвиг максимума спектров поглощения M_2L значителен и равен 5100 см^{-1} . В то же время в случае концентрации соли, при которой краситель **8** практически полностью переводится в M_2L , наблюдается парадоксальный сдвиг спектров флуоресценции в длинноволновую область (640 см^{-1}).

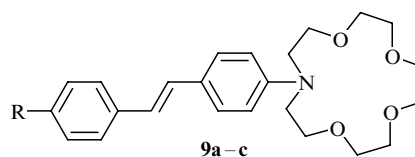
По мнению авторов статьи⁴⁰, сдвиг флуоресценции в красную область не может быть объяснен разрывом одновременно двух связей металл–азот с образованием тех или иных «рыхлых» состояний, близких по строению к свободному лиганду. В возбужденном состоянии M_2L претерпевает быстрое фотоэлиминирование одного из катионов, и испускание флуоресценции происходит из комплекса состава 1 : 1. Это подтверждается тем, что параметры флуоресценции

M_2L близки к параметрам флуоресценции модельного соединения 2,5-[4-(диэтиламинофенил)фенил]метилденциклопентанона, в котором содержится только одна аминогруппа. Кроме того, времена жизни возбужденных состояний соединений **8** и M_2L (0.8 и 1.1 нс соответственно) находятся в противоположной зависимости по отношению к квантовым выходам флуоресценции (0.14 и 0.057 соответственно), т.е. квантовый выход флуоресценции M_2L ниже квантового выхода флуоресценции **8**. По мнению авторов, это также доказывает, что в составе возбужденной молекулы комплекса остается только один катион. Вариант возможности испускания флуоресценции из «ультрарыхлого» комплекса M_2L , в котором один катион находится в связанном состоянии, а второй — в несвязанном, но не покидает полости макроцикла, также отрицается на основании спектров поглощения промежуточных частиц, зарегистрированных с большими временными задержками, при которых должна наблюдаться рекомбинация «ультрарыхлых» комплексов M_2L в основном электронном состоянии. Однако указаний на такую рекомбинацию получено не было.

Таким образом, авторами работы⁴⁰ предложена следующая схема фотоэлиминирования катиона. На первой стадии за ~2.5 пс происходит быстрый разрыв одной из связей катион–азот. На это указывают изменения в спектрах поглощения промежуточных частиц в первые 6 пс после возбуждения. Интенсивность поглощения полосы при 428 нм существенно уменьшается, тогда как при 514 нм наблюдается ее увеличение. На второй стадии за характерное время ~17 пс происходит фотоэлиминирование катиона из макроцикла, он диффундирует в раствор. На это указывает эволюция спектров в полосе вынужденного испускания, зарегистрированных с задержками 6–50 пс. На третьей стадии происходят дезактивация образовавшегося комплекса состава 1 : 1 в основное электронное состояние и параллельно с этим накопление триплетного состояния за характерные времена 1.9 и 3.6 нс соответственно. На образование триплетов указывает рост поглощения в области 640–850 нм, наблюдаемый в спектрах с задержками 50–1500 пс.

В отличие от рассмотренных работ Валера с сотр.^{31, 36–39} в цикле работ Лапуйада с сотр.^{32, 33} с самого начала их проведения делался акцент не на фотоэлиминирование катиона из макроцикла, а на его «декоординацию» в возбужденном состоянии комплексов. Для флуороионофоров, имеющих времена жизни возбужденных состояний порядка нескольких наносекунд, полное фотоэлиминирование катионов за такое время считалось маловероятным, поскольку для этого требуются значительная перестройка макроцикла и полная сольватация катиона.

При изучении комплексообразования катионов кальция с краунсодержащими стильбенами **9a–c** показано,³² что спектры флуоресценции комплексов с **9a** и **9b** лишь немного сдвинуты в коротковолновую область вследствие протекающей реакции фоторекоординации.



R = CN (a), H (b), Ph (c).

По мнению авторов, испускание флуоресценции в случае данных комплексов происходит из сольваторазделенных

пар катион–флуорофор $L^*/S/M$. В противоположность этому, в случае кальциевого комплекса соединения **9c** в ацетонитриле испускание происходит как из сольваторазделенных пар, так и из локально возбужденного состояния $(LM)^*$, что приводит к появлению двухполосной флуоресценции. Длинноволновое плечо в спектре флуоресценции смещено относительно полосы испускания свободного лиганда только на 620 см^{-1} , тогда как коротковолновое плечо смещено на 5400 см^{-1} , что сравнимо и даже превышает сдвиг максимума спектров поглощения, равный 3200 см^{-1} . Отношение интенсивностей испускания недиссоциированной и сольваторазделенной пар возрастает с уменьшением полярности растворителя: если в ацетонитриле испускание флуоресценции комплекса кальция с соединением **9c** происходит почти исключительно из состояния $L^*/S/M$, то в дихлорметане — преимущественно из локально возбужденного состояния. Поскольку коротковолновая полоса испускания напоминает спектр флуоресценции протонированной формы соединения **9c**, а также прототипа без электронодонорной аминогруппы, авторы сделали вывод, что коротковолновая полоса относится к испусканию из локально возбужденного состояния, которое образуется непосредственно из франк-кондоновского состояния путем колебательной релаксации. Свободный краситель **9c** в возбужденном электронном состоянии присутствует в двух формах — в виде LE- и ПИСТ-состояний. Поворот диалкиланилиновой группы относительно арилэтиленовой доказывался сравнением свойств ПИСТ-состояния со свойствами специально синтезированного прототипа, в котором за счет мостиковых связей такой поворот реализуется уже в основном состоянии. Найденный с использованием метода сольвохромии дипольный момент ПИСТ-состояния для молекулы **9c** равен 15.8 Д .

Методом пикосекундной абсорбционной спектроскопии показано, что образование состояния ПИСТ из LE-состояния свободного соединения **9c** происходит за характерное время 7 пс . На это указывает коротковолновый сдвиг полосы поглощения промежуточных частиц в широком диапазоне ($510\text{--}750\text{ нм}$) и длинноволновый сдвиг полосы стимулированного испускания ($440\text{--}465\text{ нм}$).

При изучении динамики фоторекоординации катиона кальция в составе возбужденного комплекса с соединением **9c** авторы работы³² предложили двухстадийный механизм рекоординации катиона (схема 1).

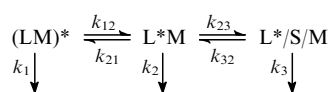


Схема 1

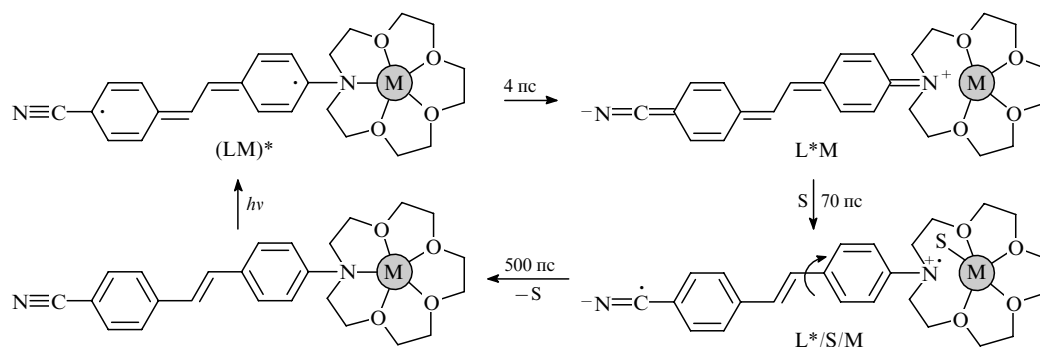


Схема 2

При поглощении света комплексом кальция с соединением **9c** первоначально образуется локально возбужденное состояние $(LM)^*$. Оно проявляет себя в полосе вынужденного испускания в виде пика при 370 нм , что согласуется с положением максимума спектра стационарной флуоресценции этого состояния (387 нм). Данный пик появляется сразу после возбуждения и вскоре исчезает. На первой стадии из $(LM)^*$ -состояния за $\sim 8\text{ пс}$ образуется контактная пара катион–флуорофор L^*M (соответствующая «рыхлому» комплексу по терминологии Валера), и устанавливается равновесие с константами скорости прямой и обратной реакций, равными $k_{12} = 1.3 \cdot 10^{11}$, $k_{21} = 6.6 \cdot 10^{10}\text{ с}^{-1}$. Затем в течение $\sim 50\text{ пс}$ устанавливается равновесие между контактной парой L^*M и сольваторазделенной парой $L^*/S/M$, причем константы скорости прямой и обратной реакций составляют $k_{23} = 2 \cdot 10^{10}$ и $k_{32} = 6.9 \cdot 10^9\text{ с}^{-1}$. На двухстадийность процесса рекоординации, последовательно приводящего к образованию L^*M и $L^*/S/M$, указывает биэкспоненциальный закон смещения полосы поглощения промежуточных частиц со временем, который описывается суммой двух экспонент с характерными временами 8 и 50 пс и примерно равными вкладками. Сложность быстрых процессов рекоординации не отражается на кинетике испускания флуоресценции, которая затухает по моноэкспоненциальному закону с константой $k_1 = k_2 = k_3 = 2 \cdot 10^9\text{ с}^{-1}$.

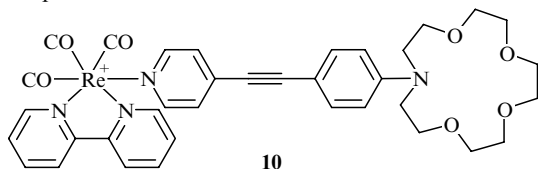
Для получения абсорбционных спектральных характеристик промежуточных частиц, участвующих в фоторекоординации, был выбран³³ 4-(*N*-моноаза-15-краун-5)-4'-цианостильбен (**9a**), в котором перенос заряда протекает более отчетливо, чем в 4-(*N*-моноаза-15-краун-5)-4'-фенилстильбене (**9c**).

Состояние LE свободного лиганда **9a** превращается в ПИСТ-состояние за характерное время 1 пс в ацетонитриле и за 4 пс в бутиронитриле. Когда флуороионофор полностью вовлечен в кальциевый комплекс, электронное возбуждение приводит последовательно к локально возбужденному состоянию $(LM)^*$, затем за $\sim 4\text{ пс}$ в ацетонитриле и за 3 пс в бутиронитриле к контактной паре катион–флуорофор (L^*M) , а затем за $\sim 70\text{ пс}$ в ацетонитриле и за 25 пс в бутиронитриле — к состоянию сольваторазделенной пары $L^*/S/M$ (схема 2). Для описания данной системы в отличие от предыдущей системы с соединением **9c** не требуется привлечения равновесий в возбужденном состоянии, дезактивация $L^*/S/M$ в основное состояние происходит за $\sim 500\text{ пс}$. Спектр $S_1 \rightarrow S_N$ контактной пары L^*M похож на спектр $S_1 \rightarrow S_N$ состояния LE свободного красителя. На этом основании был сделан вывод, что движущей силой разрыва связи катион–азот является восстановление первоначальной степени переноса заряда, которая имеет место у свободного красителя при возбуждении. Максимумы спектров $S_1 \rightarrow S_N$ поглощения состояний

L^*M и $L^*/S/M$ смешены в коротковолновую область относительно максимума спектра $(LM)^*$ -состояния на 860 и 1400 см^{-1} соответственно. Это указывает на то, что в сольваторазделенной паре $L^*/S/M$ имеет место дальнейшее усиление переноса заряда. Были предприняты попытки обнаружения полного выхода катиона из полости макроцикла, однако полосы поглощения промежуточных частиц и вынужденного испускания не изменялись после задержек ~ 300 пс, поэтому обнаружить фазу полного выхода катиона не удалось.

При изучении краунсодержащих комплексов $(bpy)Re^I(CO)_3L$ (bpy — бипиридин), долгоживущие возбужденные состояния которых имеют времена жизни порядка десятков и сотен наносекунд, надежно идентифицировано фотоэлиминирование катиона из цикла. Оказалось, что данный процесс происходит в таких системах за времена, сравнимые с временами жизни этих состояний.

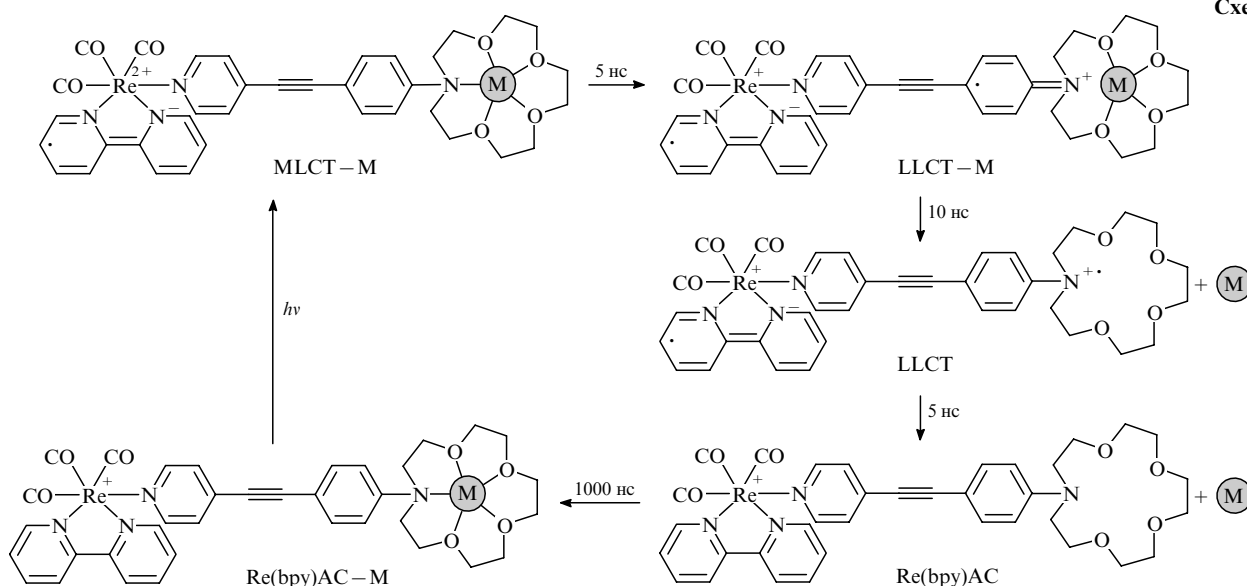
При исследовании процессов фотоэлиминирования и обратного термического связывания катиона Ba^{2+} в нано- и микросекундном временных диапазонах в реакции с участием азкараунзамещенного фенилпиридилацетилена, связанного координационной связью с Re^I совместно с бипиридином и оксидом углерода (соединение **10**), показано,⁴¹ что ренийевый комплекс, в котором краун-эфирный фрагмент координирован с катионом Ba^{2+} , действует как молекулярный переключатель.



При облучении Ba^{2+} высвобождается в течение ~ 10 нс и термически связывается из раствора за 1 мкс. Н-Аналог соединения **10**, не содержащий донорного атома азота, характеризуется умеренным поглощением в области 350 нм (коэффициент молярного поглощения (ϵ) составляет $3500\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), которое приводит к образованию состояния с переносом заряда от центрального иона металла к лиганду (Metal-Ligand Charge Transfer (MLCT)), в данном случае от иона рения к бипиридину. Это состояние интен-

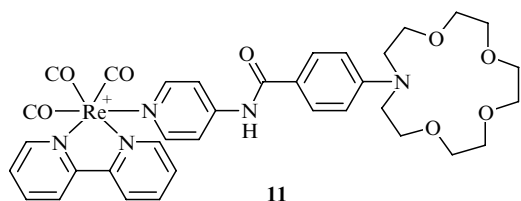
сивно испускает при 570 нм и имеет время жизни ~ 260 нс. В свою очередь, в спектре поглощения соединения **10** имеется интенсивная полоса в области 405 нм, обусловленная образованием состояния с внутрелигандным переносом заряда (Intraligand Charge Transfer (ILCT)), который происходит во фрагменте азкараунфенилпиридилацетилена. При возбуждении в области 355 нм соединение **10** плохо флуоресцирует и имеет существенно меньшее время жизни возбужденного состояния (~ 5 нс). Это вызвано тем, что MLCT-состояние тушится вследствие быстрого переноса электрона от атома азота макроцикла к иону Re^{II} с образованием нефлуоресцирующего состояния с межлигандным переносом заряда (Ligand-Ligand Charge Transfer (LLCT)). При комплексообразовании соединения **10** с катионом Ba^{2+} максимум поглощения ILCT-полосы сдвигается от 405 к 352 нм. Возбужденный комплекс бария с соединением **10** в полосе 355 нм характеризуется очень слабым испусканием со временем затухания флуоресценции ~ 5 нс. Спектры поглощения промежуточных частиц имеют постоянную форму после задержки 20 нс и содержат полосы с отрицательным значением ΔD при 340–360 нм и с положительным значением ΔD при 410 нм. Кинетика изменений спектров при 410 нм биэкспоненциальна с характерными временами 10 и 110 нс. Установлено, что долгоживущая компонента этой кинетики сильно зависит от концентрации катионов Ba^{2+} в растворе: с уменьшением концентрации соли бария от 0.1 до $1.8\cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ она увеличивается от 110 до 1800 нс. С использованием концентрационной зависимости долгоживущей компоненты определена бимолекулярная константа термического связывания катиона Ba^{2+} соединением **10** в основном состоянии, которая оказалась равной $9.3\cdot 10^7\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Это значение сравнимо с константой скорости ассоциации Sr^{2+} с DCM,³⁸ которая равна $10^8\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

Полный цикл процессов фотоэлиминирования катиона и его термического связывания отражен на схеме 3. Возбуждение комплекса бария с соединением **10** в полосе 355 нм приводит к MLCT-состоянию, в котором осуществляется перенос электрона от иона Re^I к бипиридину. Далее в результате переноса еще одного электрона, приводящего к образованию формально положительного заряда на атоме азота макроцикла и к восстановлению Re^{II} до Re^I , за ~ 5 нс образуется нефлуоресцирующее LLCT-состояние, в котором за



~ 10 нс происходит фотоэлиминирование катиона в раствор. На фотоэлиминирование указывает схожесть спектра поглощения промежуточных частиц, зарегистрированного с задержкой 20 нс, и разности спектров стационарного поглощения соединения **10** и его комплекса с Ba^{2+} . Поскольку в результате фотоэлиминирования катиона нарушается термодинамическое равновесие между соединением **10** и его комплексом, на последнем этапе после дезактивации LLCT-состояния в основное состояние происходит обратное связывание катионов с бимолекулярной константой $9.3 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что в зависимости от концентрации соли бария в растворе происходит за времена от 100 до 1000 нс.

Скорость фотоэлиминирования катионов щелочных и щелочноземельных металлов из комплексов этих металлов с соединением **11** уменьшается по мере увеличения плотности заряда на катионе.⁴²



В наносекундном временном диапазоне LLCT-состояние комплексов претерпевает фотоэлиминирование катиона, причем Li^+ и Na^+ высвобождаются быстрее, чем Ca^{2+} и Ba^{2+} , а в случае Mg^{2+} фотоэлиминирования катиона не происходит. После возвращения соединения **11** в основное электронное состояние термическое равновесие устанавливается за несколько микросекунд.

В спектре поглощения соединения **11** в ацетонитриле присутствует интенсивная полоса при 344 нм, которая отнесена к образованию PLCT-состояния. Эта полоса скрывает более слабый переход при 350 нм, относящийся к образованию MLCT-состояния. Однако вследствие образования комплексов состава 1:1 с катионами щелочных и щелочноземельных металлов полоса PLCT-состояния претерпевает коротковолновый сдвиг на величину от 1000 до $4000\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от плотности заряда на катионе. Поэтому возбуждение комплексов при 355 нм приводит к MLCT-состоянию, которое характеризуется испусканием при 600 нм независимо от природы катиона. В отсутствие катиона MLCT-состояние соединения **11** эффективно тушится вследствие образования нефлуоресцирующего LLCT-состояния за ~500 пс. Комплексообразование соединения **11** с катионами металлов тормозит этот процесс, поэтому время жизни MLCT-состояния существенно увеличивается при комплексообразовании. Оно составляет 12, 10, 140, 56, 47 и 140 нс для комплексов соединения **11** с Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} и для протонированной формы соответственно. Времена жизни MLCT-состояний Н-аналога соединения **11** и комплекса с Mg^{2+} равны 140 нс, что свидетельствует о полном подавлении образования LLCT-состояния в этих случаях.

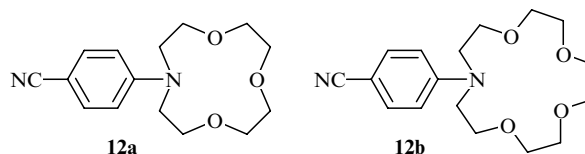
При задержках до 50 нс спектры поглощения промежуточных частиц комплексов соединения **11** с Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} похожи на аналогичные спектры протонированной формы, а спектры комплексов с Li^+ и Na^+ похожи на спектры свободной формы. Это говорит о том, что в данном временном диапазоне в случае комплексов Li^+ и Na^+ происходит формирование LLCT-состояния, а для остальных комплексов такое состояние формируется медленнее либо

вообще отсутствует. С увеличением задержек до 50–200 нс спектры комплексов Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+} заметно изменяются (<400 нм), а спектры комплекса Mg^{2+} и протонированной формы таких изменений не претерпевают. Это свидетельствует о том, что фотоэлиминирования катиона Mg^{2+} или отщепления протона не происходит.

Таким образом, механизм фотоэлиминирования катиона из возбужденных комплексов, образованных соединением **11**, аналогичен описанному выше механизму с участием соединения **10**. Вместе с тем природа катиона металла существенно влияет на скорость превращений промежуточных частиц. Комплексообразование соединения **11** с катионами металлов замедляет процесс образования LLCT-состояния с 500 пс для свободного соединения **11** до ~10 нс в случае комплексов с катионами щелочных металлов и 50 нс в случае комплексов с катионами щелочноземельных металлов. Фотоэлиминирование катионов происходит за времена порядка 8, 6, 90 и 40 нс для комплексов соединения **11** с Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+} соответственно. Комплексообразование с Mg^{2+} полностью блокирует формирование LLCT-состояния, поэтому фотоэлиминирования катиона Mg^{2+} не наблюдалось. Время жизни LLCT-состояния свободного лиганда составляет ~20 нс, за этот период катионы успевают диффундировать от макроцикла, диаметр которого ~2 Å, на расстояния порядка 50–70 Å. Обратное термическое связывание катионов избыточным количеством красителя в основном состоянии происходит за времена от 100 до 10000 нс в зависимости от концентрации соли в растворе и характеризуется бимолекулярными константами скорости связывания, равными $1.3 \cdot 10^8$, $6.9 \cdot 10^7$, $2.5 \cdot 10^7$ и $5 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для катионов Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+} соответственно. Обратное связывание катионов Li^+ и Na^+ , в отличие от Ca^{2+} и Ba^{2+} , происходит не сразу. По спектрам поглощения промежуточных частиц, зарегистрированных с задержками 1–100 мкс, обнаружены указания на существование интермедиатов, которые назвали «внешними» комплексами. Их спектр напоминает разность стационарных спектров комплексов и протонированной формы. В таких комплексах катион находится вдали от своего равновесного положения в макроцикле. «Внешние» комплексы превращаются во «внутренние» за ~150 мкс, причем это время не зависит от концентрации катиона в растворе.

IV. Влияние комплексообразования на внутримолекулярный перенос заряда в системах с двухполосной флуоресценцией

Двухполосная флуоресценция краунсодержащего фенилстильбена **9c** рассмотрена выше. Краунсодержащие бензонитрилы **12a** и **12b** являются электронными аналогами диметиламинобензонитрила (DMABN), известного своей двухполосной флуоресценцией, обусловленной частичной конверсией локально возбужденного состояния в TICT-состояние.⁴³



Эффективность образования TICT-состояния для заданного растворителя в ряду соединений DMABN, **12a** и **12b** существенно различна. Так, в диэтиловом эфире при комнатной температуре испускание флуоресценции DMABN проис-

ходит преимущественно из LE-состояния, флуоресценции соединения **12a** — из состояний LE и TICT примерно в равных долях, а флуоресценции соединения **12b** — преимущественно из TICT-состояния. Об этом свидетельствует отношение квантовых выходов флуоресценции состояний TICT и LE, которое для DMABN, соединений **12a** и **12b** равно 0.31, 1.3 и 9.4 соответственно.

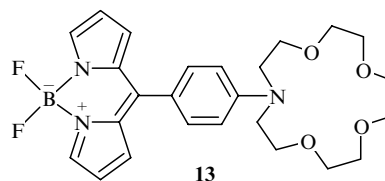
Энергии активации прямой и обратной реакций перехода между состояниями LE и TICT бензонитрила **12b** в толуоле ($E_a = 8.9$, $E_d = 23.7$ кДж·моль⁻¹) были соотнесены с величинами энергий активации для реакций незамещенного DMABN ($E_a = 7.8$, $E_d = 13.7$ кДж·моль⁻¹). Приведенные значения показывают, что вследствие большей энергии активации обратной реакции для соединения **12b** доля испускания из TICT-состояния у него выше, чем у «родительского» соединения DMABN, а скорость обратной реакции — меньше (константы скорости обратной реакции для соединения **12b** и DMABN равны $1.2 \cdot 10^9$ и $2.8 \cdot 10^{10}$ с⁻¹ соответственно).

Методом сольватохромии (путем анализа зависимости положения полос спектров поглощения и флуоресценции от полярности растворителя) с использованием формализма Липперта–Матаги были определены дипольные моменты молекул DMABN, **12a**, **12b** в состояниях LE и TICT. Сольватохромный эффект для полосы испускания TICT-состояния выражен существенно сильнее, чем для полосы LE-состояния. Это свидетельствует о том, что дипольный момент молекул в TICT-состоянии (13–15 Д) превышает дипольный момент в LE-состоянии (9–11 Д), а сам процесс образования TICT-состояния связан с переносом заряда.

При добавлении перхлората кальция к раствору соединения **12b** в ацетонитриле понижается отношение квантовых выходов флуоресценции для полос испускания в длинноволновой и коротковолновой областях спектра с 46 до 2. Кроме того, максимумы этих полос смещены в коротковолновую область. Максимум коротковолновой полосы испускания комплекса смещен на 860 см⁻¹ по отношению к максимуму полосы испускания LE-состояния соединения **12b**, а максимум длинноволновой полосы испускания комплекса смещен на 1300 см⁻¹ относительно максимума испускания TICT-состояния соединения **12b**. Для сравнения, коротковолновый сдвиг максимума спектров поглощения при комплексообразовании равен 4000 см⁻¹.

Двухполосная флуоресценция комплекса бензонитрила **12b** с Ca²⁺ вызвана испусканием контактных и сольваторазделенных пар катион–флуорофор. Испускания из локально возбужденного состояния (LM)* не происходит. Аналогичная картина наблюдается и для комплекса бензонитрила **12a** с катионом Mg²⁺. Такой набор испускающих частиц отличает системы на основе краунсодержащих бензонитрилов от ранее рассмотренного стилибена **9c**, где коротковолновая полоса испускания была приписана испусканию из состояния (LM)*, в котором координационная связь металл–лиганд полностью сохранена. Это состояние является «родоначальником», а не «продуктом» процесса рекоординации.

Дополнительную информацию по обсуждаемому вопросу дает изучение влияния комплексообразования с катионами щелочных и щелочноземельных металлов на внутримолекулярный перенос заряда в краунсодержащем бордипиррометене **13**.⁴⁴



Молекула соединения **13** обладает неплоской геометрией, что вызвано поворотом ее анилинового фрагмента на угол 75° относительно дипиррометенового фрагмента. В основном электронном состоянии ее электронодонорная и электроноакцепторная части не взаимодействуют между собой ввиду отсутствия электронного сопряжения между ними. Это роднит соединение **13** с ранее рассмотренным соединением **2** и другими соединениями, в структуру которых специально вводили изолирующий мостик.

Сильная полоса поглощения при 500 нм ($\epsilon = 88\,000$ л·моль⁻¹·см⁻¹) имеется в спектрах как соединения **13**, так и его NMe₂- и H-аналогов и обусловлена не переносом заряда, а локальным возбуждением бордипиррометенового фрагмента. Увеличение полярности растворителя практически не влияет на положение максимума этой полосы.

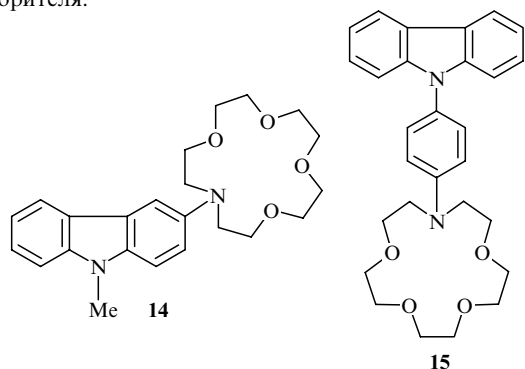
Флуоресценция соединения **13** и его NMe₂-аналога, наоборот, сильно зависит от полярности растворителя. Если в гексане испускание флуоресценции этих соединений происходит исключительно из LE-состояния и характеризуется достаточно высоким квантовым выходом (0.3), то в более полярных растворителях наряду с тушением полосы LE-состояния происходит возгорание второй полосы флуоресценции — полосы испускания из ICT-состояния. При этом общий квантовый выход флуоресценции соединения **13** уменьшается в 65 раз при переходе от гексана к диэтиловому эфиру и в 1300 раз при переходе к ацетонитрилу. Положение полосы испускания из LE-состояния практически нечувствительно к полярности растворителя, в то время как полоса испускания из ICT-состояния демонстрирует значительный сольватохромный эффект, что указывает на высокую степень переноса заряда в ICT-состоянии.

Кинетика затухания флуоресценции H-аналога моноэкспоненциальна и характеризуется временем жизни ~ 3 нс, тогда как кинетика затухания флуоресценции соединения **13** и его NMe₂-аналога по меньшей мере биэкспоненциальна и характеризуется короткоживущей (~ 3 – 10 пс) и долгоживущей (~ 2 – 3 нс) компонентами, которые были отнесены к испусканию из состояний LE и ICT соответственно. Наличие короткоживущей компоненты в законе затухания флуоресценции свидетельствует о быстром разделении зарядов в первоначальном LE-состоянии, константа скорости которого в диоксане равна $1.6 \cdot 10^{11}$ с⁻¹. Процесс переноса заряда полностью блокируется протонированием атома азота макроцикла, что приводит к повышению квантового выхода флуоресценции соединения **13** в ацетонитриле с 0.0002 до 0.68.

Как и протонирование, комплексообразование соединения **13** с катионами щелочных и щелочноземельных металлов в ацетонитриле практически не влияет на положение его спектров поглощения и флуоресценции, однако существенно влияет на квантовый выход флуоресценции. Фактор возгорания флуоресценции варьирует от 90 для катиона Li⁺ до 2250 для Mg²⁺. За исключением комплекса с Mg²⁺ кинетика

затухания флуоресценции остальных комплексов биекспоненциальна. Короткоживущая компонента приписана испусканию «рыхлого» комплекса, который, по-видимому, соответствует сольваторазделенной паре $L^*/S/M$, а долгоживущая компонента приписана «крепкому» комплексу, который соответствует состоянию $(LM)^*$. Вместе с тем анализ реконструированных из кинетики затухания флуоресценции времяразрешенных спектров и независимость относительных вкладов экспонент от длины волны регистрации указывают на отсутствие динамической реакции фотореординации в возбужденном состоянии, биекспоненциальность кинетики обусловлена одновременным возбуждением двух конформеров в основном состоянии. Тем не менее для комплексов соединения **13** с катионами металлов можно говорить о протекании реакции рекоординации в основном электронном состоянии. При возбуждении «рыхлый» равновесный продукт рекоординации характеризуется меньшим временем жизни, чем «крепкий» комплекс, вследствие дезактивации с образованием ИСТ-состояния, которое в ацетонитриле не флуоресцирует.

При изучении спектрально-люминесцентных и электрохимических свойств азакраунзамещенных карбазолов **14** и **15** и их комплексов с Ca^{2+} показано,⁴⁵ что спектры поглощения соединений **14** и **15** мало чувствительны к полярности растворителя.



Это согласуется с невысокими дипольными моментами их молекул в основном состоянии, рассчитанными методом CNDO/S (1 и 2.5 Д соответственно). С ростом полярности растворителя спектры флуоресценции, напротив, существенно сдвигаются в длинноволновую область. Это свидетельствует о сильном возрастании дипольного момента молекул **14** и **15** при возбуждении, вызванном образованием состояний с фотоиндуцированным внутримолекулярным переносом заряда. Применение формализма Липперта–Магаги дает оценочные значения дипольных моментов ИСТ-состояний молекул **14** и **15**, равные 9 и 19 Д соответственно.

Спектры флуоресценции комплексов карбазолов **14** и **15** с Ca^{2+} в ацетонитриле имеют две полосы испускания, максимумы которых смещены в коротковолновую область относительно максимумов флуоресценции свободных форм: на 5200 и 160 cm^{-1} для соединения **14** и на 6200 и 750 cm^{-1} для соединения **15**. Для сравнения, коротковолновые сдвиги спектров поглощения молекул **14** и **15** при протонировании трифторуксусной кислотой равны 4100 и 3900 cm^{-1} соответственно. Коротковолновая полоса испускания, зеркально симметричная полосе поглощения, была отнесена к испусканию из локально возбужденного состояния $(LM)^*$, в котором связь катион–азот полностью сохранена. Полоса испускания в длинноволновой части спектра, которая лишь немного смещена относительно полосы испускания из ИСТ-состояния свободных форм, была отнесена к испусканию из сольва-

разделенной пары $L^*/S/M$. Как правило, значения ΔrK комплексов при переходе в возбужденное состояние не могут быть получены простым флуориметрическим титрованием, поскольку попытки определения констант устойчивости комплексов исходя из спектров флуоресценции приводят к тем же значениям констант, что и фотометрическое титрование. Это вызвано относительно коротким временем жизни синглетных возбужденных состояний органических молекул, поэтому химическое равновесие в возбужденном состоянии зачастую не устанавливается.

Вместе с тем время жизни полученных в электрохимических реакциях катион-радикалов может быть достаточно большим для установления химического равновесия. И хотя катион-радикалы, в отличие от синглетных возбужденных состояний, образуются за счет межмолекулярного переноса электрона, в обоих случаях происходит уменьшение электронной плотности на атоме азота макроцикла.

При добавлении соли кальция к растворам соединений **14** и **15** в ацетонитриле их первый потенциал окисления, соответствующий окислению фенилазакраун-эфирного остатка, сдвигается в область высоких потенциалов. Второй потенциал окисления, соответствующий окислению карбазольного фрагмента катион-радикала, для случая соединения **14** также сдвигается в область высоких значений. Исходя из величины этого сдвига, равной 0.183 В, было оценено изменение устойчивости комплекса при отрыве от него одного электрона. Найдено, что $\Delta rK = -3.1$. Второй потенциал окисления соединения **15**, напротив, не зависит от концентрации соли в растворе, на основании чего был сделан вывод о полном выходе катиона из макроцикла при образовании катион-радикала комплекса соединения **15** с Ca^{2+} .

Изучены спектрально-люминесцентные свойства и эффекты комплексообразования многих несимметричных цианиновых красителей, стироловых красителей и стирил-содержащих гетероциклических соединений.⁴⁶ Электроноакцепторный фрагмент молекул цианиновых и стироловых красителей имеет формальный положительный заряд.

Спектры поглощения цианиновых красителей характеризуются узкой полосой с плечом, обусловленным частичным разрешением колебательной структуры. Спектры флуоресценции этих красителей зеркально симметричны спектрам поглощения и имеют довольно небольшой стоков сдвиг ($\sim 500-900\text{ cm}^{-1}$).

Комплексообразование цианиновых красителей характеризуется низкими константами устойчивости, логарифмы которых для комплексов с Ca^{2+} состава 1 : 1 лежат в пределах 0.9–1.4. Более того, многие из изученных цианиновых красителей вообще не способны к комплексообразованию с катионом Ca^{2+} , что можно объяснить высокой степенью сопряжения кратных связей в молекулах, приводящей к практически полному выравниванию их порядков и появлению на атоме азота макроцикла формального половинного положительного заряда. Такая положительная поляризация атома азота препятствует связыванию катиона с макроциклом.

Если комплексообразование возможно, оно приводит к существенным гипсохромным сдвигам ($\sim 2000-4000\text{ cm}^{-1}$). Вместе с тем сдвиги в спектрах флуоресценции гораздо меньше сдвигов в спектрах поглощения и равны $\sim 100-300\text{ cm}^{-1}$. Это вызвано протеканием реакции фотореординации в возбужденных молекулах металлокомплексов краунсодержащих цианиновых красителей.

По сравнению с цианиновыми стироловые красители характеризуются широкими бесструктурными спектрами

поглощения и флуоресценции и более выраженным стоксовым сдвигом. Несмотря на равный единичный положительный заряд, который несут молекулы как цианиновых, так и стирловых красителей, металлокомплексы последних заметно более устойчивы вследствие меньшего выравнивания порядков кратных связей, посредством которых передается взаимодействие макроцикла с электронодефицитным гетероциклическим остатком. Логарифмы констант устойчивости кальциевых комплексов стирловых красителей лежат в пределах 2.0–3.1. Комплексообразование стирловых красителей с катионом Ca^{2+} в ацетонитриле приводит к выраженным гипсохромным сдвигам максимумов спектров поглощения ($4000\text{--}6200\text{ см}^{-1}$). Вместе с тем аналогичный коротковолновый сдиг в спектрах флуоресценции мал и равен $80\text{--}880\text{ см}^{-1}$. Это явление, как и в случае цианиновых красителей, авторы объяснили протеканием фотоиндуцированной реакции «декоординации», или «рекоординации», в молекулах комплексов при возбуждении.

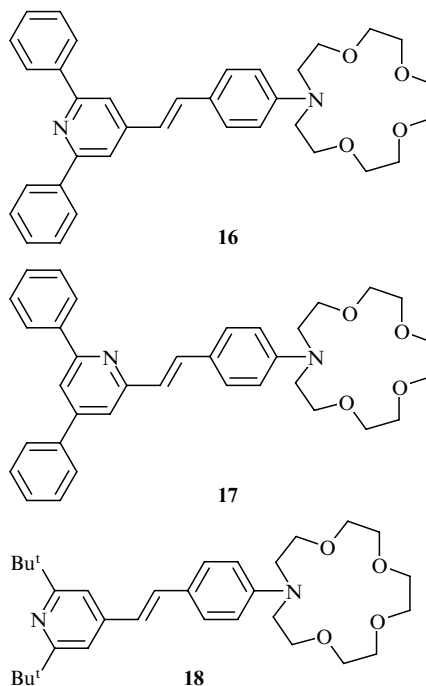
Исходя из количества электронодонорных групп в молекуле, изученные стирилгетероциклы можно разделить на два класса: структуры типа D–A с одной донорной группой и типа $\text{D}^1\text{--A--D}^2$ с двумя донорными группами. Как и в случае описанных выше бензоксазина **7** и диметилденциклопентанона **8**, наблюдаются умеренные сдвиги в спектрах поглощения и флуоресценции соединений $\text{D}^1\text{--A--D}^2$ при комплексообразовании с одним молекулом металла, причем в ряде случаев возможно изменение направления сдвига в спектре флуоресценции с коротковолнового на длинноволновый. Для этой группы ионофоров такие аномалии обусловлены наличием второй электронодонорной группы, которая способна эффективно конкурировать с макроциклом, особенно когда электронодонорная способность последнего снижается вследствие комплексообразования с катионом. Реакция рекоординации для этих соединений не наблюдается.

Стирилгетероциклы типа D–A, напротив, характеризуются достаточно большими стоксовыми сдвигами ($\sim 5000\text{--}7000\text{ см}^{-1}$) и поглощают в полосе переноса заряда. Более того, несмотря на уменьшение электроноакцепторной способности нейтральных гетероциклических остатков по сравнению с заряженными аналогами, возбужденные молекулы стирилгетероциклов могут переходить в ICT-состояние, в котором степень переноса заряда увеличивается по сравнению с локально возбужденным состоянием.

Вместе с тем комплексы стирилгетероциклов заметно устойчивее комплексов, образованных заряженными стирловыми и цианиновыми красителями. Значения логарифмов констант их устойчивости лежат в пределах 4.4–4.8. Комплексообразование стирилгетероциклов с катионом Ca^{2+} приводит к гипсохромным сдвигам максимумов спектров поглощения на $2600\text{--}4500\text{ см}^{-1}$ и спектров флуоресценции на $520\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. Как и в случае цианиновых и стирловых ионофоров, комплексы стирилгетероциклов также претерпевают рекоординацию в возбужденном состоянии, что приводит к аномально малым сдвигам максимумов спектров флуоресценции и к аномально высоким стоксовым сдвигам ($\sim 9000\text{--}10\,000\text{ см}^{-1}$).

Для комплексов краунсодержащих стирилпиридинов **16–18** характерна двухполосная флуоресценция. Аналогичное явление, когда уменьшение электроноакцепторной способности гетероциклического остатка приводило к возникновению двухполосной флуоресценции, рассмотрено выше для стильбенов **9a–c**.

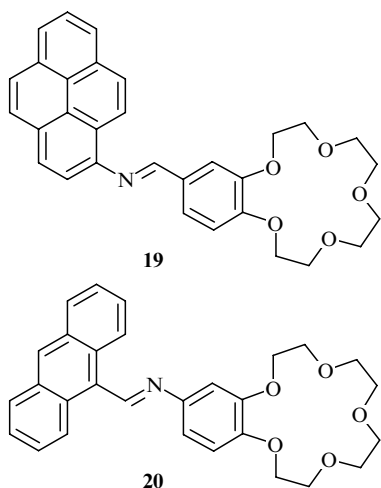
Комплексы кальция с соединениями **16** и **17** демонстрируют двухполосную флуоресценцию. Максимумы в спектре



такой флуоресценции сдвинуты относительно максимумов в спектрах флуоресценции свободных форм на 520 и 5800 см^{-1} для соединения **16** и на 780 и 4200 см^{-1} для соединения **17**. По-видимому, испускание этих комплексов в длинноволновой области можно отнести к испусканию из сольваторразделенных пар $\text{L}^*/\text{S}/\text{M}$, а в коротковолновой — к испусканию из локально возбужденных состояний $(\text{LM})^*$. Вместе с тем спектры возбуждения флуоресценции комплексов соединений **16**, **17** зависят от длины волны регистрации, поэтому в рамках данной работы вопрос о динамическом характере рекоординации катиона металла остается открытым.

Образование соединения **18** с Ca^{2+} приводит к коротковолновым сдвигам максимумов спектров поглощения и флуоресценции (4100 и 560 см^{-1} соответственно). Таким образом, поведение спектров соединения **18** при образовании комплексов состава 1 : 1 типично в ряду остальных изученных флуорофоров. Вместе с тем при повышенных концентрациях соли металла спектры поглощения и флуоресценции соединения **18** претерпевают длинноволновый сдвиг на 920 и 5000 см^{-1} соответственно. Такая аномалия в направлении спектральных сдвигов при комплексообразовании вызвана координацией второго катиона Ca^{2+} с атомом азота пиридинового фрагмента, что резко повышает его электроноакцепторные свойства и облегчает образование ICT-состояния при возбуждении. Большой сдвиг спектров флуоресценции авторы объяснили тем, что помимо рекоординации катиона металла в полости макроцикла, вызванной ослаблением связи металл–азот при возбуждении, имеет место обратный процесс — упрочнение связи катиона с атомом азота пиридинового фрагмента. Вследствие этого облегчается образование ICT-состояния в комплексах соединения **18** с двумя молекулами металла. Для соединений **16** и **17** образование подобных комплексов состава 2 : 1 не наблюдается.

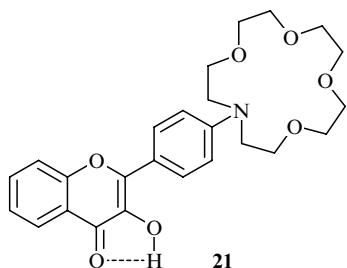
При изучении комплексообразования краунсодержащих оснований Шиффа, включающих ядра пирена (**19**) или антрацена (**20**), с катионами щелочных металлов и аммония, было найдено,⁴⁷ что комплексообразование приводит к существенному изменению формы спектра флуоресценции соединения **19** и повышению ее квантового выхода в 5–15 раз. Это



свидетельствует о том, что при комплексообразовании процесс переноса заряда с атома азота основания Шиффа существенно подавляется. Наиболее сильное повышение квантового выхода флуоресценции вызывает комплексообразование с ионом аммония, что объясняется наличием водородной связи между ионом аммония и атомом азота основания Шиффа.

В противоположность соединению **19**, повышение флуоресцирующей способности имина **20** при комплексообразовании невелико, и в ряду катионов с ростом атомной массы металла наблюдается ослабление этого эффекта вследствие тушения по механизму тяжелого атома.

При исследовании спектрально-люминесцентных характеристик краунсодержащего флавона **21** и его комплексов с натрием состава M_2L показано,⁴⁸ что в возбужденном состоянии комплекса происходит быстрое фотоэлиминирование одного катиона из полости макроцикла.



При добавлении $NaClO_4$ к раствору флавона **21** в ацетонитриле последовательно образуются комплексы состава 1:1 и 2:1, которые имеют константы устойчивости 72 и $3.8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. При этом спектры поглощения сначала сдвигаются в коротковолновую область, а затем в длинноволновую. Максимумы спектров поглощения комплексов состава 1:1 и 2:1 смещены в коротковолновую область на 2000 и на 1300 см^{-1} соответственно. Меньший сдвиг спектров поглощения комплекса M_2L объясняется координацией второго катиона Na^+ с карбонильной группой, что усиливает электроноакцепторные свойства флавонового ядра и понижает энергию, необходимую для переноса заряда.

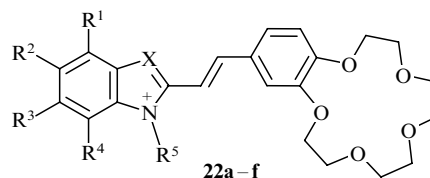
Спектр флуоресценции свободного соединения **21** имеет две полосы испускания с максимумами при 507 и 575 нм , которые отнесены к состоянию с переносом заряда (СТ) и цвиттер-ионному состоянию (Z), образуемому в результате внутримолекулярного фотопереноса протона. При

добавлении соли натрия эти полосы исчезают и появляется новая полоса испускания при 524 нм , которая отнесена к испусканию комплекса состава 1:1, образующегося в результате фотоэлиминирования одного катиона из комплекса состава 2:1. В возбужденной молекуле комплекса состава 1:1 единственный катион Na^+ координирован с карбонильной группой, что помимо прочего препятствует образованию цвиттер-ионного состояния Z. Аналогичное фотоэлиминирование одного из катионов в комплексах состава 2:1 и аномальное смещение спектров флуоресценции в длинноволновую область рассматривались выше на примере соединений **8** и **18**, причем комплекс основного состояния состава 1:1, в котором единственный катион координирован с макроциклом, не проявляется в спектрах флуоресценции.

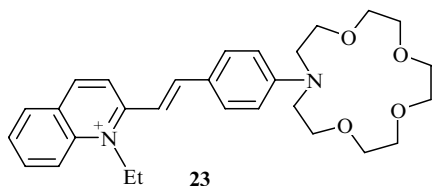
По мнению авторов работы⁴⁸, полученные экспериментальные результаты не могут уверенно свидетельствовать о полном выходе катиона из макроцикла. Возможен и такой вариант, когда катион продолжает удерживаться в полости макроцикла атомами кислорода, он входит в состав тех или иных «рыхлых» комплексов, и за время жизни возбужденного состояния полного фотоэлиминирования практически не происходит. Вместе с тем люминесцентные свойства и времена жизни состояний СТ, Z и комплекса состава 1:1 со связью по карбонильной группе практически идентичны для соединения **21** и для его NMe_2 -аналога, не содержащего макроцикла. Авторы считают, что это может свидетельствовать в пользу полного фотоэлиминирования катиона.

V. Влияние фоторекоординации катионов металлов на спектрально-люминесцентные свойства комплексов с краунсодержащими красителями

Комплексообразование краунсодержащих стироловых красителей **22a–f** с Na^+ в спирте при 293 К приводит к заметным ($700–800 \text{ см}^{-1}$) гипсохромным сдвигам максимумов спектров поглощения, в то время как для азкараунсодержащего красителя **23** указанный сдвиг невелик (50 см^{-1}).³⁴ Ввиду низких значений квантовых выходов флуоресценции красителей **22a–f** при нормальных условиях спектры флуоресценции свободных красителей и их комплексов с Na^+ регистрировали при 173 К . Полученные в этих условиях сдвиги максимумов спектров флуоресценции ($50–200 \text{ см}^{-1}$) были существенно меньше сдвигов в спектрах поглощения при 293 К , на основании чего сделан вывод о протекании реакции фоторекоординации в возбужденных молекулах этих комплексов.

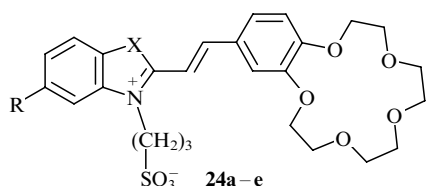


Соединение 22	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	X
a	H	Me	Me	H	Me	Me_2C
b	H	H	Ph	H	Et	O
c	H	H	H	H	Et	S
d	H	H	бензо		Et	S
e	H	H	H	H	Et	C_2H_2
f	H	H	OMe	H	Et	S



Вместе с тем при изучении зависимости положения максимума спектра поглощения соединения **22a** от температуры установлено,³⁵ что понижение температуры с 293 до 173 К и далее до 77 К приводит к гипсохромному сдвигу спектров свободного красителя, вероятно, вследствие комплексообразования с молекулами растворителя. При этом комплексообразование с Na^+ мало сказывается на положении как спектров флуоресценции, так и спектров поглощения. Для устранения этого нежелательного эффекта было изучено комплексообразование соединения **22a** с Na^+ при промежуточной температуре 223 К. В этих условиях вызванный комплексообразованием с Na^+ сдвиг максимума спектров поглощения равен 710 см^{-1} , а сдвиг максимума спектров флуоресценции — 160 см^{-1} , что подтверждает предположенную ранее возможность протекания фоторекоординации в возбужденных молекулах комплексов стироловых красителей.

Комплексообразование красителей **24a–e** с катионом Mg^{2+} в ацетонитриле⁴⁹ приводит к заметным коротковолновым сдвигам максимумов спектров поглощения (2800 , 2500 , 2300 , 1900 и 1600 см^{-1} соответственно); сдвиги максимумов в спектрах флуоресценции могут быть сравнимы со сдвигами в спектрах поглощения, либо могут быть существенно меньше их (1400 , 1400 , 2300 , 500 и 200 см^{-1} соответственно). Авторы отметили протекание фоторекоординации для комплексов магния с соединениями **24d** и **24e**.

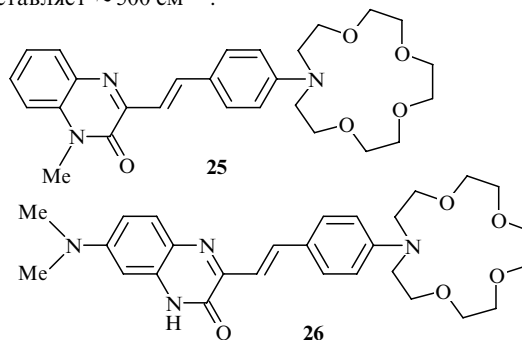


Соединение 24	X	R
a	O	H
b	S	H
c	CH=CH	H
d	S	Ph
e	S	MeO

Довольно неожиданный результат заключается в том, что введение электронодонорных групп в положение 5 остатка бензотиазолия способствует протеканию фоторекоординации катиона. Вместе с тем с усилением электронодонорной способности заместителя в ряду соединений **24b**, **24d**, **24e** происходит закономерное уменьшение гипсохромных сдвигов при комплексообразовании (2500 , 1900 и 1600 см^{-1} соответственно), а также уменьшение стоксовых сдвигов свободных соединений (4500 , 4100 и 4000 см^{-1} соответственно), поскольку с уменьшением электроотрицательности гетероциклического остатка затрудняется перенос заряда при возбуждении. Гетероцикл соединения **24c** характеризуется наибольшей электроакцепторной способностью, у этого соединения особенно велик стоксов сдвиг

(5400 см^{-1}) и не происходит фоторекоординации катиона, что также необычно.

Комплексообразование стирилбензодиазинона **25** с катионами Mg^{2+} и Ca^{2+} в ацетонитриле приводит к коротковолновым сдвигам максимумов спектров поглощения на 4100 и 3900 см^{-1} соответственно.⁵⁰ Аналогичный сдвиг максимумов спектров флуоресценции существенно ниже и составляет $\sim 500 \text{ см}^{-1}$.



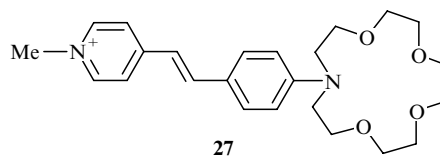
Комплексообразование соединения **26** с катионом Mg^{2+} практически не влияет на положение максимума его поглощения. Напротив, комплексообразование с катионом Ca^{2+} сопровождается заметным гипсохромным сдвигом (800 см^{-1}). Коротковолновые сдвиги максимумов спектров флуоресценции при комплексообразовании соединения **26** превосходят аналогичные сдвиги при связывании соединения **25** и для катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} равны 1100 и 700 см^{-1} соответственно.

Стоксовы сдвиги соединений **25**, **26** и их комплексов с катионом Ca^{2+} соответственно равны 5600 , 3900 , 8100 и 3500 см^{-1} .

Соединение **25** и его комплекс характеризуются большими стоксовыми сдвигами. Это указывает на протекание релаксационных процессов — образования ICT-состояния и фоторекоординации катиона. Соединение **26** и его комплекс с Ca^{2+} , напротив, характеризуются примерно равными стоксовыми сдвигами, что указывает на отсутствие фоторекоординации в этом комплексе.

Различие в поведении красителей **25** и **26** аналогично различию в поведении описанных выше соединений **7**, **6** и объясняется их принадлежностью к двум разным типам красителей, содержащим донорные и акцепторные группы, — D–A и D¹–A–D² соответственно.

При изучении краунсодержащего стиролового красителя **27** с остатком метилпиридиния показано,⁵¹ что комплексообразование с катионами Li^+ и Na^+ в смеси дихлорметана и ацетонитрила состава 95:5 сопровождается умеренными коротковолновыми сдвигами максимумов спектров поглощения (1500 и 500 см^{-1} соответственно) и флуоресценции (300 см^{-1}). При этом стоксовы сдвиги для свободного соединения **27** и его комплексов с Li^+ и Na^+ равны 3100 , 4200 и 3300 см^{-1} соответственно.

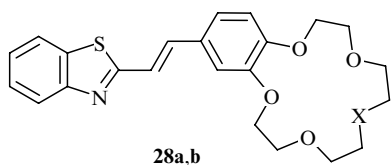


Положение спектров флуоресценции соединения **27** практически не зависит от полярности растворителя, что, по мнению авторов работы⁵¹, указывает на слабополярный характер возбужденного состояния, ответственного за испу-

сание. Вместе с тем спектры поглощения **27** демонстрируют отчетливый сольватохромизм, причем с ростом полярности растворителя максимум спектров поглощения сдвигается в коротковолновую область. Поэтому увеличение полярности растворителя приводит к существенному росту стока сдвига (до 5500 см^{-1}) и к тушению флуоресценции в ~ 10 раз, что может свидетельствовать об образовании ICT-состояния.

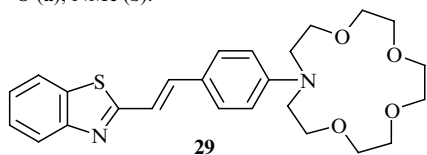
По-видимому, нельзя с уверенностью говорить о протекании фоторекоординации в условиях слабополярного растворителя, выбранного для изучения комплексообразования соединения **27**. Возможно, фоторекоординация имеет место в случае катиона Li^+ , который характеризуется высокой плотностью заряда, и отсутствует в случае катиона Na^+ .

При изучении влияния природы фрагмента краун-эфира на спектрально-люминесцентные свойства и комплексообразующую способность стирилбензотиазолов **28**, **29** показано,⁵² что наибольшие гипсохромные сдвиги наблюдаются при комплексообразовании соединения **29** ($3000 - 4000\text{ см}^{-1}$), ионофорным фрагментом которого является *N*-фенилазакраун-эфир. Аналогичные сдвиги при комплексообразовании соединений **28a,b**, содержащих фрагмент бензокраун-эфира, существенно ниже ($400 - 1000\text{ см}^{-1}$). Обратная картина наблюдается для сдвигов максимумов в спектрах флуоресценции. Комплексообразование катионов с соединениями **28a,b** приводит к коротковолновым сдвигам, которые сравнимы или превосходят аналогичные сдвиги в спектрах поглощения. При комплексообразовании стирилбензотиазола **29** сдвиги максимумов спектров флуоресценции, напротив, существенно меньше ($300 - 400\text{ см}^{-1}$), чем аналогичные сдвиги в спектрах поглощения. Авторы объяснили это протеканием фоторекоординации в комплексах стирилбензотиазола **29** с катионами щелочноземельных металлов. Для аналогичных комплексов соединений **28a,b** реакция фоторекоординации не наблюдается.



28a,b

X = O (a), NMe (b).



29

Соединения **28**, **29** способны к образованию прочных комплексов с катионами щелочноземельных металлов. Устойчивость комплексов состава 1 : 1, образованных соединениями **28a,b** ($\lg K = 5.5$), примерно на два порядка превосходит устойчивость комплексов соединения **29** ($\lg K = 3.5$). Кроме того, для соединения **28a**, краун-эфирный фрагмент которого не содержит атомов азота, характерно образование комплексов «сандвичевого» типа состава 2 : 1. Соединения **28b** и **29** комплексов такого типа не образуют. Это связано с дестабилизирующим действием «мягких» атомов азота в составе данных соединений, поскольку «жесткие» катионы щелочноземельных металлов предпочитают координироваться с «жесткими» атомами кислорода.

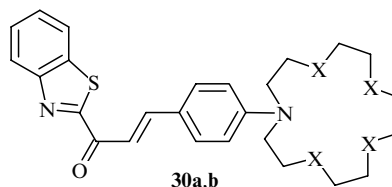
Изучено влияние жесткости и донорной способности анилинового фрагмента на спектральные свойства краун-

замещенных халконов.⁵³ В качестве донорных групп выступали 4-*N*-диметиламиногруппа (DMA), 4-*N*-тетраоксамоноаза-15-краун-5-эфир (A15C5), 4-*N*-тетратиамомоноаза-15-краун-5-эфир (AT4-15C5), 3-юлолидиновый фрагмент (Jul). Показано, что выход флуоресцирующего ICT-состояния уменьшается в ряду



что вызвано повышением «жесткости» заместителя. Это проявляется в том, что в ряду соединений с остатком бензотиазолия и данными электронодонорными фрагментами квантовый выход флуоресценции в полярных растворителях понижается с 0.02 до 0.001.

С ростом полярности растворителя спектры соединений **30a,b** (как поглощения, так и флуоресценции) сдвигаются в длинноволновую область, однако спектры флуоресценции сдвигаются более выражено, поэтому стоков сдвиг также увеличивается. Это свидетельствует о большем дипольном моменте молекул в возбужденном состоянии по сравнению с основным. С применением формализма Липперта – Матаги оценено приращение дипольного момента при возбуждении, которое оказалось равным ~ 20 Д.



30a,b

X = O (a), S (b).

Комплексообразование соединения **30a** с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, а также с Cu^{2+} , Hg^{2+} и Pb^{2+} приводит к гипсохромным сдвигам максимумов спектров поглощения. При этом сдвиги в случае однозарядных катионов щелочных металлов ($700 - 1400\text{ см}^{-1}$) значительно меньше сдвигов, которые имеют место при комплексообразовании с двухзарядными катионами ($4700 - 7000\text{ см}^{-1}$). При комплексообразовании соединения **30a** с катионами Mg^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} и Pb^{2+} возможна координация второго катиона вблизи карбонильной группы по типу координации в хелатах.

Отражение эффектов комплексообразования (гипсохромные сдвиги) в спектрах флуоресценции соединения **30a** существенно менее выражено, чем в спектрах поглощения: сдвиги максимумов спектров флуоресценции меньше аналогичных сдвигов спектров поглощения в ~ 3 раза для однозарядных металлов и в 5–10 раз для двухзарядных катионов. Например, комплексообразование соединения **30a** с катионом Ca^{2+} приводит к сдвигам максимумов спектров поглощения и флуоресценции на 6200 и 900 см^{-1} соответственно. Как и во всех подобных случаях, это указывает на протекание фоторекоординации катиона в возбужденных молекулах комплексов.

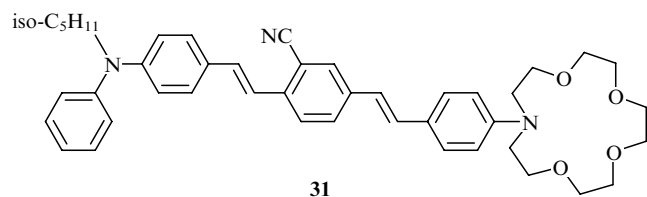
Соединение **30b** селективно образует прочные комплексы с катионами Hg^{2+} , Cu^{2+} и Ag^+ , в отличие от катионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} , добавление которых в раствор соединения **30b** не вызывает изменений его спектра поглощения. При комплексообразовании соединения **30b** с Hg^{2+} повышается квантовый выход его флуоресценции в ~ 6 раз, несмотря на то что связывание этого металла обычно приводит к полному тушению флуоресценции. Как и в случае комплекса соединения **30a** с Ca^{2+} , для комплекса соединения **30b** с Hg^{2+} наблюдается реакция фоторекоординации катиона, на про-

течение которой указывает несоответствие величин сдвигов максимумов спектров поглощения и флуоресценции при комплексообразовании (7320 и 1300 см^{-1} соответственно).

Кинетика затухания флуоресценции соединений **30a,b** в ацетонитриле подчиняется моноэкспоненциальной зависимости и характеризуется временами 71 и 170 пс соответственно. В отличие от свободных соединений **30** кинетика затухания флуоресценции их комплексов по меньшей мере биэкспоненциальна. Так, для соединения **30a** наряду с короткоживущей проявляется долгоживущая компонента с характерными временами 90 и 200 пс. Например, для комплекса соединения **30a** с Ca^{2+} быстрая и медленная компоненты соответственно равны 50 и 192 пс. Кинетика затухания флуоресценции комплекса соединения **30b** с Ag^+ биэкспоненциальна, а комплекса соединения **30b** с Hg^{2+} — триэкспоненциальна с характерными временами 90, 568 и 1.1 нс.

Мгновенные спектры флуоресценции частиц с временами жизни 90 и 568 пс, реконструированные из кинетики затухания флуоресценции комплекса соединения **30b** с Hg^{2+} , имеют максимумы при 580 и 584 нм. Вследствие значительного перекрывания этих спектров авторы работы⁵³ сделали вывод, что короткоживущая компонента не может быть отнесена к испусканию локально возбужденного состояния (ML)*. Они отнесли эту компоненту к испусканию контактной пары катион–флуорофор L^*M , а главным источником испускания посчитали сольваторазделенную пару $L^*/S/M$. Трехэкспоненциальность затухания флуоресценции комплекса соединения **30b** с Hg^{2+} была объяснена равновесием между двумя близкими по свойствам конформерами комплексов в основном состоянии, одновременное возбуждение которых приводит к двум различным сольваторазделенным парам с временами жизни 568 и 1070 пс. Авторы считали, что полный выход катиона является медленным процессом и в условиях данных экспериментов не наблюдается.

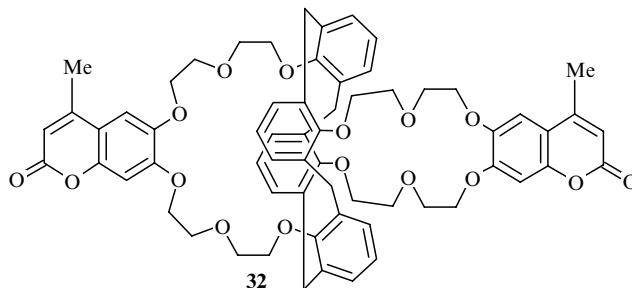
Комплексообразование соединения **31**, интенсивно флуоресцирующего в ацетонитриле (квантовый выход флуоресценции равен 0.47), с катионом Ca^{2+} приводит к умеренному гипсохромному сдвигу максимума спектров поглощения ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$), при этом спектр флуоресценции практически не сдвигается, а его интенсивность уменьшается в ~ 2 раза.⁵⁴ По-видимому, это свидетельствует о протекании фоторекоординации катиона.



Константы устойчивости комплексов соединения **31** с катионами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} , найденные из спектров флуоресценции при однофотонном возбуждении и по изменению сечения двухфотонного поглощения, практически идентичны. При добавлении Ca^{2+} в раствор соединения **31** в ацетонитриле сечение двухфотонного поглощения уменьшается в 5 раз.

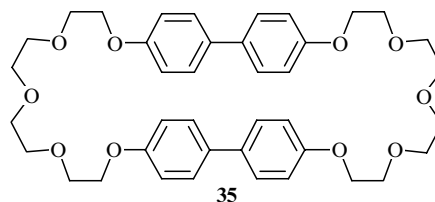
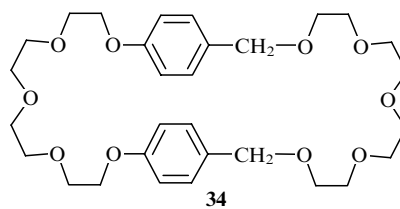
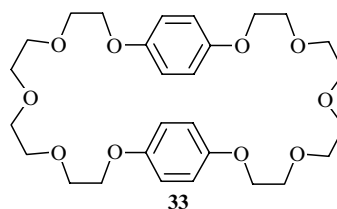
При комплексообразовании каликсарена **32** с катионами Cs^+ , K^+ и Na^+ происходит небольшое тушение флуоресценции, при этом максимум в спектре флуоресценции сдвигается в коротковолновую область.¹⁸ Соединение **32** при взаимодействии с цезием с образованием комплекса ML в этаноле проявляет селективность 16000:1 по отношению к Na^+ и 75:1 по отношению к K^+ .

Каликсарен **32** образует с катионами Cs^+ комплексы составов 1:1 и 2:1. Важно отметить, что коротковолновый сдвиг максимума спектров флуоресценции комплекса 1:1 (170 см^{-1}) заметно меньше половины величины аналогичного сдвига для комплекса 2:1 (670 см^{-1}). Авторы работы¹⁸ объяснили это фоторекоординацией Cs^+ , которая имеет место в возбужденных молекулах комплекса состава 1:1. В результате этой реакции происходит выталкивание катиона Cs^+ из полости макроцикла в «тоннель», образованный фенильными кольцами.



Кинетика затухания флуоресценции комплекса состава 1:1 триэкспоненциальна, что объясняется тремя возможными состояниями диоксикумаринового фрагмента: свободным, связанным состоянием и состоянием с рекоординированным катионом, смещенным в «тоннель» фенильных колец.

При изучении комплексообразования катиона Ba^{2+} с семейством несопряженных дихромоформных бис(*n*-фенилен)- и бис(*n*-дифенилен)полиоксамacroциклических коронандов **33–35** в основном и возбужденном электронном состояниях показано,⁵⁵ что макроциклические коронанды способны к образованию комплексов составов 1:1 и 2:1.



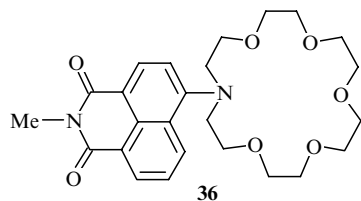
Авторы отметили протекание фоторекоординации или, возможно, фотоэлиминирования катиона для бариевых комплексов этих соединений на основании того, что сдвиги максимумов спектров поглощения (600 , 400 и 865 см^{-1} соответственно), вызванные комплексообразованием, больше аналогичных сдвигов спектров флуоресценции (195 , 335 и 250 см^{-1} соответственно). Особенно велик стоксов

сдвиг у соединения **35** и его комплекса с Ba^{2+} (8700 и 9300 cm^{-1} соответственно). Это объясняется тем, что в результате переноса заряда в возбужденной молекуле **35** происходит уплощение дифенильного фрагмента (угол между плоскостями фенильных колец уменьшается с 42° до 25°), геометрия макроцикла может измениться.

Другим фактором, указывающим на изменение характера связывания катионов Ba^{2+} или даже на возможность фотоэлиминирования катионов из полости макроцикла, является то, что возбужденные молекулы этих соединений образуют комплексы исключительно состава 1 : 1 ($\lg K = 3.84$ и 2.73 соответственно), в то время как в основном электронном состоянии молекул **33** и **35** наблюдается последовательное образование комплексов составов 1 : 1 ($\lg K = 3.77$ и 2.87) и 2 : 1 ($\lg K = 2.01$ и 2.24 соответственно). Для соединения **34**, в отличие от коронандов **33** и **35**, отмечено испускание флуоресценции комплексов состава как 1 : 1, так и 2 : 1. Однако суммарная константа устойчивости комплекса M_2L ионофора **34** в возбужденном состоянии меньше, чем в основном ($\lg K = 9.11$ и 10.26 соответственно).

Кинетика затухания флуоресценции коронандов **34** и **35** моноэкспоненциальна, тогда как для соединения **33** наблюдается биэкспоненциальная кинетика за счет взаимодействия между ароматическими ядрами по типу эксимеров. Модельный ациклический поданд показал моноэкспоненциальную кинетику как для исходного ионофора, так и для бариевого комплекса. Бариевые комплексы коронандов **33–35**, напротив, демонстрируют биэкспоненциальную кинетику затухания флуоресценции. По мнению авторов работы⁵⁵, это также указывает на протекание фоторекоординации. Во всех случаях комплексообразование приводит к тушению флуоресценции и сокращению времен жизни возбужденных состояний.

Изменения в спектрах при комплексообразовании краун-содержащего нафталимида **36** с катионами Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+} отражены в табл. 1.



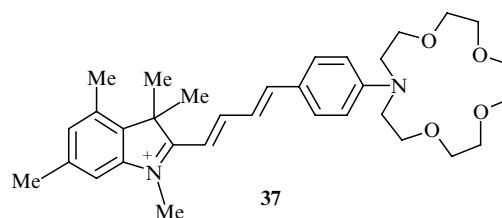
Исходя из приведенных данных, можно заключить, что наиболее выражено реакция фоторекоординации протекает в случае ионов K^+ , Cs^+ и Ba^{2+} , т.е. крупных ионов, диаметр которых наиболее соответствует размеру полости макроцикла. Авторы отметили протекание фоторекоординации в комплексах соединения **36** с Ca^{2+} и Ba^{2+} , поскольку при их формировании повышается квантовый выход флуоресценции в 10 и 5 раз соответственно, что связано с торможением

Таблица 1. Изменения спектральных характеристик при комплексообразовании соединения **36** с катионами металлов (cm^{-1}).⁵⁶

Параметр	Na^+	K^+	Cs^+	Ca^{2+}	Ba^{2+}
Сдвиг в спектре поглощения	840	2300	4900	1800	3600
Сдвиг в спектре флуоресценции	770	660	190	1500	1300
Стоксов сдвиг	3600	7800	11000	6500	8500

вращения краун-эфирного остатка, необходимого для образования ТИСТ-состояния. На основании критерия, рассматривающего возгорание флуоресценции как признак протекания фоторекоординации, авторы статьи⁵⁶ отнесли комплекс нафталимида **36** с Cs^+ к соединениям, в которых фоторекоординация не происходит, поскольку он очень плохо флуоресцирует. На наш взгляд, аномально высокий стоксов сдвиг для этого комплекса (11 000 cm^{-1}) явно свидетельствует о релаксационном процессе, которым, скорее всего, является реакция фоторекоординации.

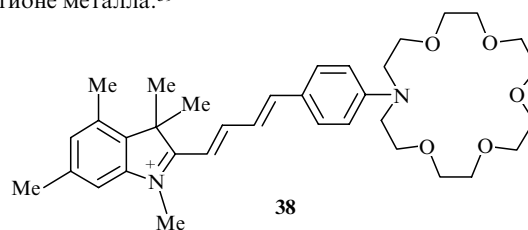
Комплексообразование бутадиенильного красителя **37** с катионами Na^+ и Ca^{2+} в ацетонитриле приводит к существенным сдвигам максимумов спектров поглощения в коротковолновую область (2000 и 5100 cm^{-1} соответственно).^{57, 58}

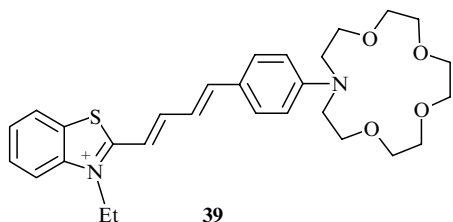


При этом аналогичный сдвиг максимумов спектров флуоресценции очень мал (30 и 260 cm^{-1}). Стоксовы сдвиги для свободного красителя **37** и его комплексов с Na^+ и Ca^{2+} соответственно равны 2400, 5000 и 7800 cm^{-1} . Учитывая малые сдвиги в спектрах флуоресценции и аномально высокие стоксовы сдвиги для комплексов соединения **37** с Na^+ и Ca^{2+} , авторы пришли к заключению о протекании фоторекоординации в возбужденных молекулах этих комплексов.

Константы устойчивости комплексов состава 1 : 1, полученные обработкой спектров поглощения и флуоресценции, согласуются между собой. На основании этого был сделан вывод, что фоторекоординация является быстрым внутримолекулярным процессом, и выхода катиона в раствор за время жизни возбужденного состояния не происходит. Об этом свидетельствует также увеличение квантового выхода флуоресценции соединения **37** при комплексообразовании (в ~ 2 раза). Вызванные комплексообразованием сдвиги максимумов спектров возбуждения флуоресценции соединения **37** в стеклообразном бутиронитриле при 77 К аналогичны по величине сдвигам максимумов спектров поглощения в ацетонитриле при комнатной температуре, а сдвиги максимумов спектров испускания малы как в ацетонитриле, так и в стеклообразном бутиронитриле. Диффузия катионов в стеклообразном бутиронитриле невозможна, и это также может служить подтверждением внутримолекулярного характера процесса фоторекоординации.

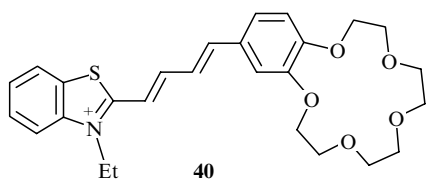
При исследовании комплексообразования бутадиенильных красителей **37–39** с катионами щелочных и щелочноземельных металлов предложена классификация таких комплексов на основании корреляций спектральных сдвигов, вызванных комплексообразованием, с плотностью заряда на катионе металла.⁵⁹





Выделены три типа комплексов, различающихся степенью влияния заряда катиона на спектральные сдвиги, — «тесные», «рыхлые» и сольваторазделенные. В основном состоянии зафиксировано образование всех трех типов, в то время как в возбужденном состоянии «тесные» комплексы быстро превращаются в «рыхлые» и сольваторазделенные и поэтому не наблюдаются. Предложено рассматривать реакцию фоторекоординации как процесс, приводящий к изменению типа комплекса при электронном возбуждении. Найдено, что квантовый выход флуоресценции сольваторазделенных комплексов превосходит квантовый выход флуоресценции свободных красителей в ~ 2 раза, тогда как в случае «рыхлых» комплексов происходит тушение флуоресценции исходной формы красителя.

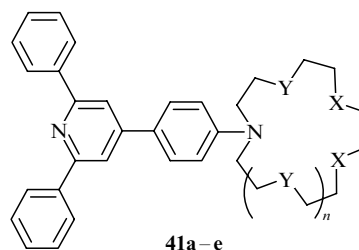
При исследовании структуры и свойств бутадиенильного красителя **40** и его комплексов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов найдено, что помимо комплексов состава 1:1 в случае катионов Sr^{2+} и Ba^{2+} образуются комплексы «сэндвичевого» типа необычной структуры:⁶⁰ в них наблюдается притяжение двух молекул красителя, которые упаковываются одна над другой по типу «голова к голове».



Комплексообразование соединения **40** с катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} приводит к коротковолновым сдвигам максимумов спектров поглощения (1970, 1910, 1690 и 1470 cm^{-1} соответственно) и флуоресценции (1860, 1470, 1260 и 950 cm^{-1} соответственно). Стоксов сдвиг свободного красителя **40** приблизительно равен 6000 cm^{-1} , а его комплекса с катионом Ca^{2+} — 6500 cm^{-1} . Ввиду близости величин сдвигов максимумов спектров поглощения и флуоресценции при комплексообразовании, как и стоксовых сдвигов у свободного красителя **40** и его комплексов, процесс фоторекоординации катионов в возбужденных молекулах комплексов соединения **40** в отличие от соединения **39**, по-видимому, не протекает, несмотря на найденное при рентгеноструктурном анализе указание на частично хиноидное строение молекулы **40**. Таким образом, при замене азакраун-эфирного фрагмента на краун-эфирный с меньшей электронодонорной способностью реакция фоторекоординации катионов металлов может подавляться, как это наблюдалось, например, для соединений **28** и **29**.

В структуре азакраунсодержащих 2,6-дифенилпиридинов **41** есть два участка, где возможна координация катионов металлов⁶¹ — атом азота пиридинового фрагмента и макроцикл краун-эфира. В зависимости от природы металла возможны четыре варианта связывания катионов: первый — избирательное связывание пиридинового фрагментом, вто-

рой — избирательное связывание макроциклом краун-эфира, третий — одновременное связывание катионов как пиридиновым фрагментом, так и макроциклом, четвертый — отсутствие связывания со всеми возможными участками координации. Флуоресценция соединений **41** в растворе в ацетонитриле происходит из высокополярного ICT-состояния, которое обладает большим квантовым выходом флуоресценции, равным 0.5, и дипольным моментом 16 Д.



Соединение 41	X	Y	n
a	O	O	0
b	O	O	1
c	O	O	2
d	O	S	1
e	S	O	1

Избирательное связывание фрагмента пиридина наблюдается при комплексообразовании соединения **41a** с катионами Zn^{2+} и Pb^{2+} и соединения **41d** с катионами Cu^{2+} и Fe^{2+} . В результате происходит bathochromный сдвиг максимумов спектров поглощения (6500 cm^{-1}) и флуоресценции ($4000\text{--}6000 \text{ cm}^{-1}$). Bathochromный сдвиг максимумов спектров флуоресценции сопровождается сильным снижением квантового выхода флуоресценции и времен жизни (в случае соединения **41d** время жизни уменьшается с 1 нс до 31 пс и 5 пс для его комплексов с Pb^{2+} и Fe^{3+} соответственно). Авторы работы⁶¹ объяснили это переходом ICT-состояния с умеренной степенью скрученности фрагментов молекулы в ICT-состояние с практически полным скручиванием этих фрагментов, что вызвано увеличением электроноакцепторной способности пиридинового фрагмента при связывании катионов.

Избирательное связывание макроцикла краун-эфира наблюдается для соединений **41d,e** при взаимодействии с Hg^{2+} . Связывание приводит к умеренным гипсохромным сдвигам максимумов спектров поглощения (2500 cm^{-1}) и меньшим по величине сдвигам максимумов спектров флуоресценции (800 cm^{-1}). Малый сдвиг последних был объяснен протеканием фоторекоординации.

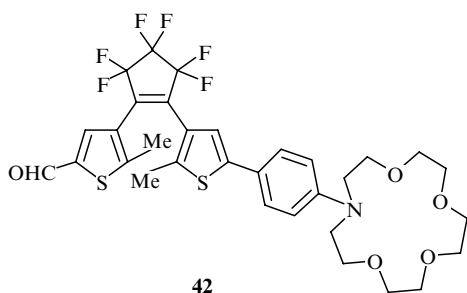
Тип связывания катионов металлов может меняться в присутствии посторонних анионов, вносимых в систему, например, в виде солей тетрабутиламмония. В присутствии анионов окраска раствора изменяется. Это явление может служить основой для создания оптических сенсоров для определения анионов.

VI. Фотоэлиминирование катионов металлов в краунсодержащих фотохромных соединениях, не связанное с изменением структуры ионофорного фрагмента

Фотоуправляемое связывание катионов краунсодержащими фотохромными соединениями, вызванное обратимым взаимопревращением двух форм фотохромного соединения,

может быть достигнуто за счет изменения геометрии макроцикла; путем фотоциклизации полиэфирных цепочек; в результате возникновения стерических затруднений, препятствующих вхождению катиона в полость макроцикла; вследствие появления дополнительных координационных связей в «анион-накрытых» комплексах мероцианиновых форм спиropyранов или в комплексах стироловых красителей с сульфогруппой и др.^{7–9} В данном разделе рассмотрим краун-содержащие фотохромные соединения, в которых фотохромное превращение приводит к существенному изменению электронной плотности на гетероатомах макроцикла, входящих в хромофорную часть молекулы, но не приводит к структурным изменениям в ионофорной части. Рассмотрение таких систем дает важную информацию о процессах фотокоординации и фотоэлиминирования катиона металла.

Вследствие высокой термической стабильности закрытой формы фотохрома **42** появилась возможность найти изменения констант устойчивости его комплексов при фотоциклизации.⁶²



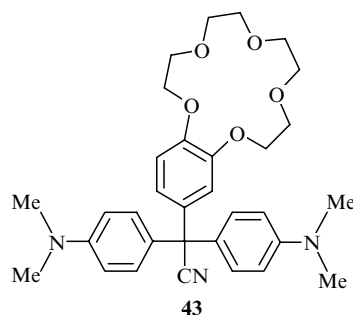
42

Показано, что устойчивость комплекса открытой формы соединения **42** с Ca^{2+} на четыре порядка превосходит устойчивость комплекса, образованного его закрытой формой, что свидетельствует о возможности фотоэлиминирования катиона при фотоциклизации.

Фотохром **42** на основе 1,2-бис(3-тиенил)перфторциклопентена в положениях 5 и 5' содержит фенилаза-15-краун-5-эфирный остаток и формильную группу, которые проявляют сильные электронодонорные и электроноакцепторные свойства соответственно. Из-за отсутствия электронного сопряжения, а также взаимного поворота ядер тиофена в открытой форме эти заместители почти не взаимодействуют, что приводит к высоким значениям констант устойчивости комплексов и поглощению в коротковолновой части спектра. Переход открытой формы в закрытую достигается путем облучения образца УФ-светом ртутной лампы с длиной волны 254 нм, обратная регенерация открытой формы происходит при облучении видимым светом. Максимум поглощения закрытой формы (675 нм) существенно смещен в длинноволновую область относительно максимума поглощения открытой формы (332 нм). Это вызвано как удлинением цепи сопряжения при фотоциклизации, так и поглощением закрытой формы в полосе переноса заряда, что увеличивает сдвиг максимума еще на 100 нм по сравнению со сдвигом в спектре аналога без формильной группы.

Значения логарифмов констант устойчивости комплексов открытой формы соединения **42** с Na^+ , Ca^{2+} и Ag^+ равны 2.3, 5.4 и 2.95, а закрытой формы с теми же катионами — 1.6, 1.7 и 1.74 соответственно. При переходе открытой формы в закрытую устойчивость комплексов соединения **42** с Na^+ и Ag^+ изменяется в заметно меньшей степени, чем устойчивость комплексов с Ca^{2+} . Это обусловлено тем, что у катионов Na^+ и Ag^+ меньший заряд, и, кроме того, связь атома серебра с атомом азота макроцикла имеет частично ковалентный характер.

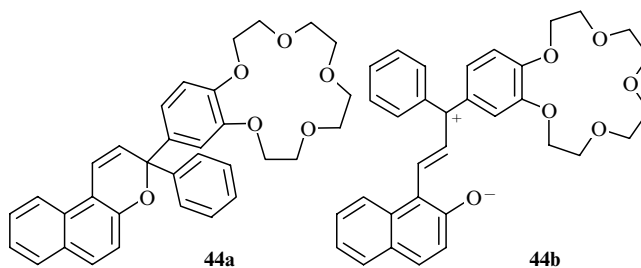
Фотоэлиминирование катиона Na^+ из комплекса с краун-содержащим малахитовым зеленым **43** изучали методом потенциометрии с использованием Na-селективного стеклянного электрода.⁶³



43

Бесцветные растворы соединения **43** быстро приобретают зеленую окраску при облучении УФ-светом. Это связано с фотохромной ионизацией красителя, приводящей к образованию трифенилметильного катиона и цианид-аниона. Как нейтральная, так и ионизированная форма соединения **43** способны к комплексообразованию с катионами металлов. Комплексообразование ионной формы соединения **43** с Na^+ приводит к батохромному сдвигу первой полосы поглощения на 420 см^{-1} и к гипсохромному сдвигу второй полосы поглощения на 2800 см^{-1} . Различное направление сдвигов этих полос при комплексообразовании вызвано тем, что электрическое поле катиона способствует переносу заряда от диметиламиногрупп, но препятствует переносу заряда с атомов кислорода краун-эфирного фрагмента. При облучении светом раствора эквимольных количеств красителя **43** и NaClO_4 (10^{-4} моль \cdot л $^{-1}$) потенциал ионселективного электрода повышается на 1 мВ. Обратная темновая реакция, ускоренная нагреванием, приводит к возвращению ЭДС раствора к первоначальному значению. Эти потенциометрические измерения свидетельствуют о высвобождении Na^+ при облучении и его обратном термическом связывании. Кроме того, анализ ионной проводимости композитных пленок, содержащих комплекс соединения **43** с Na^+ , показал увеличение числа частиц-переносчиков в том случае, когда образцы подвергаются облучению УФ-светом. Новой частицей становятся катионы Na^+ , которые высвобождаются вследствие фотовыброса из молекул комплексов.

Фотоэлиминирование катиона Pb^{2+} из его комплекса с краун-содержащим хроменом при фотоизомеризации последнего из закрытой формы (соединение **44a**) в открытую цвиттер-ионную форму (соединение **44b**) доказано с помощью метода вольтамперометрии.⁶⁴



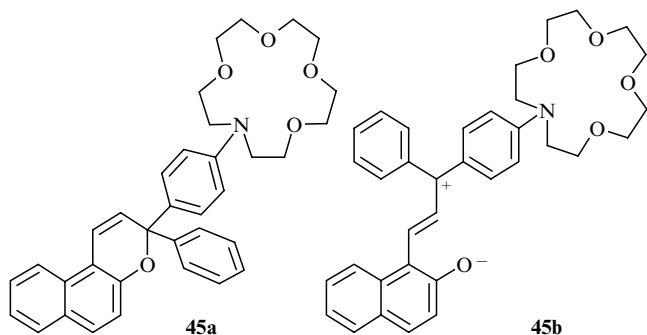
44a

44b

Комплексообразование формы **44a** с катионом Pb^{2+} приводит к сдвигу потенциала восстановления катиона от -400 до -600 мВ относительно хлорсеребряного электрода. Облучение комплекса соединения **44a** с Pb^{2+} УФ-светом длиной волны 350 нм приводит к появлению на вольтамперограмме волны свободных катионов Pb^{2+} в области

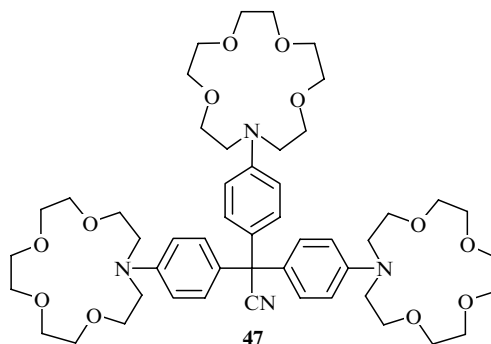
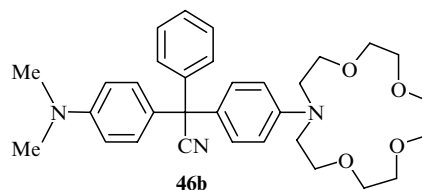
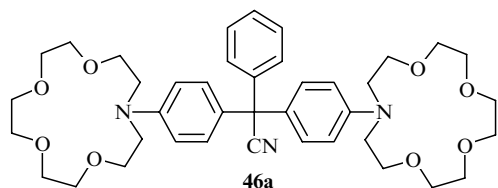
–420 мВ, что свидетельствует о выбросе катиона Pb^{2+} при переходе лиганда из закрытой формы в открытую. В свою очередь, облучение светом (420 нм) возвращает волну в области –600 мВ, что вызвано повторным связыванием катиона закрытой формой **44a**, образующейся при циклизации открытой формы **44b**.

Комплексы с катионами щелочноземельных металлов, образованные циклической формой азакраунсодержащего хрома (соединение **45a**), характеризуются большей устойчивостью,⁷ чем комплексы, образованные открытой формой (соединение **45b**). Значение $\Delta\text{p}K$ комплексов при трансформации формы **45a** в форму **45b** составляет –1.1 для катиона Mg^{2+} и –0.9 для катиона Ca^{2+} . Фотоэлиминирование катионов металлов при раскрытии пиранового цикла в молекуле изомера **45a** доказано с помощью метода микросекундного импульсного фотолиза. Найдено, что константа скорости диссоциации изомера **45b** с катионом Ca^{2+} равна $2.49 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$, а константа скорости ассоциации данной формы с указанным катионом составляет $3.46 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$.



При фотохромной ионизации внутримолекулярного комплекса «сэндвичевого» типа, образованного дважды краунзамещенным малахитовым зеленым **46a** с катионом K^+ , происходит полное фотоэлиминирование катиона.⁶⁵ Это доказано с помощью метода масс-спектрометрии. В темновых условиях в масс-спектре зафиксирован молекулярный пик с массовым числом 742, соответствующий комплексу соединения **46a** с K^+ состава 1 : 1. После облучения раствора УФ-светом в масс-спектре наблюдался резкий одиночный молекулярный пик с массовым числом 677, который соответствовал свободному трифенилметильному иону.

Краунсодержащие фотохромы трифенилметанового ряда — малахитовый зеленый **46a,b** и кристаллический синий **47** — способны к селективному связыванию катионов щелочных металлов и к полному фотовысвобождению всех катионов при облучении УФ-светом.⁶⁶ При экстракции катионов из водной фазы в органическую соединения **46a** селективно экстрагирует катионы K^+ и в меньшей степени — Na^+ , соединение **46b** селективно экстрагирует катионы Na^+ и в меньшей степени — K^+ , а соединение **47** с тремя краунэфирными заместителями селективно экстрагирует катионы Cs^+ и в меньшей степени — K^+ .

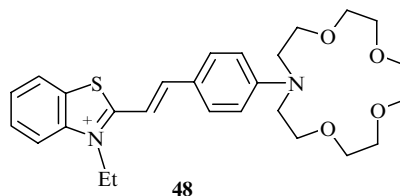


Повышение селективности по отношению к катионам большего радиуса с ростом числа макроциклических заместителей объясняется образованием комплексов с внутримолекулярным кооперативным эффектом. Распределение интенсивности молекулярных пиков в масс-спектрах при ионизации спрея ацетонитрильных растворов комплексов с соединениями **46a,b** и **47** в основном повторяет данные о селективности, полученные при экстракции. Вместе с тем в случае соединения **47** наблюдается заметная доля пиков, соответствующих комплексам смешанного состава.

При облучении растворов фотохромов **46a,b**, **47** в присутствии солей щелочных металлов в масс-спектрах появляется единственный молекулярный пик, соответствующий ионизированным формам. Это свидетельствует о полном фотоэлиминировании катионов, происходящем при фотохромной ионизации.

VII. Рекоординация катионов металлов в комплексах, находящихся в основном электронном состоянии

Изучение влияния остатка бензотиазолия на электронное строение и комплексообразующую способность фенилаза-15-краун-5-эфирного фрагмента показало,⁶⁷ что при введении этого электроноакцепторного заместителя повышается вклад мезомерной хиноидной структуры в электронное строение анилинового фрагмента.

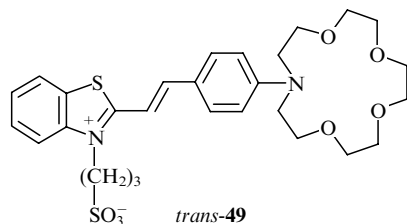


Вследствие этого существенно уменьшаются константы устойчивости комплексов, образованных красителем **48**, по сравнению с устойчивостью комплексов его прототипа. Модельное соединение фенилаза-15-краун-5-эфир образует с Ba^{2+} комплексы состава 1 : 1 и 2 : 1, константы устойчивости которых в ацетонитриле равны 20 000 и 220 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Константа устойчивости комплекса соединения **48** с Ba^{2+} состава 1 : 1 в 250 раз меньше (80 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$). Для

связывания «мягкого» иона Ag^+ электронная плотность на атоме азота макроцикла имеет определяющее значение, поэтому ее уменьшение приводит к тому, что данный катион не взаимодействует с ионофором **48**, в то время как для модельного соединения такое связывание происходит, что показано с использованием потенциометрического метода.

Комплексообразование соединения **48** с катионом Ba^{2+} в ацетонитриле приводит к значительному ($\sim 4000 \text{ см}^{-1}$) коротковолновому сдвигу максимума спектров поглощения. Вместе с тем даже в случае высоких концентраций соли металла в спектрах поглощения присутствует длинноволновое плечо, которое нельзя отнести к остаточному поглощению свободного красителя. Это указывает на то, что существует равновесие между комплексами с различным характером связывания катиона металла, т.е. на протекание реакции рекоординации уже в основном электронном состоянии вследствие большого вклада хиноидной структуры в электронное строение красителя **48**.

При изучении особенностей комплексообразования бетаина — краунсодержащего стирилового красителя *trans*-**49** — установлено,⁶⁸ что, в отличие от красителя **48**, бетаин *trans*-**49** помимо комплексов стехиометрии 1:1 образует агрегаты, состоящие из четырех молекул красителя и одного катиона. Эффект катион-индуцированной агрегации установлен также для аналога *trans*-**49**, который вместо азакраун-эфирного фрагмента содержит диметиламиногруппу. Это означает, что устойчивость агрегатов определяется в основном взаимодействием катиона металла и сульфогрупп бетаинов.



Комплексообразование красителя **48** с Ca^{2+} приводит к гипсохромным сдвигам максимумов спектров поглощения и флуоресценции на 5000 и 300 см^{-1} соответственно. Малая величина сдвига максимума спектров флуоресценции при комплексообразовании свидетельствует о протекании реакции фоторекоординации. В спектрах поглощения было обнаружено (как и в работе⁶⁷) длинноволновое плечо, которое нельзя отнести к остаточному поглощению лиганда. Рассчитанный спектр поглощения комплекса при концентрации соли, стремящейся к бесконечности, хорошо согласуется с экспериментальным спектром, полученным при большой концентрации соли и содержащим длинноволновое плечо. Наличие такого плеча свидетельствует о протекании реакции рекоординации в основном электронном состоянии красителя.

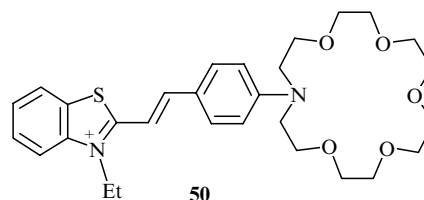
В отличие от соединения **48** молекула красителя **49** имеет сульфоалкильную группу, способную к дополнительной координации с катионами металлов при образовании «анион-накрытых» комплексов *cis*-**49**, что придает им особую устойчивость.⁶⁹ Поэтому соединение **49** может служить в качестве хромоионофора с управляемой светом функцией связывания катионов. Изомер *trans*-**49** проявляет себя как нормальный хромоионофор, чувствительный к катионам металлов в концентрациях порядка $10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (и выше), в то время как легко образующийся при облучении изомер

cis-**49** является высокочувствительным хромофором, способным к комплексообразованию с катионами при их концентрациях порядка $10^{-5} - 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. При переходе *trans*-**49** → *cis*-**49** константа устойчивости комплекса с Ba^{2+} возрастает более чем на три порядка — с 70 до $2.7 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Комплексообразование изомера *trans*-**49** с Ba^{2+} приводит к гипсохромному сдвигу максимума спектров поглощения на $\sim 3700 \text{ см}^{-1}$. Ввиду протекания реакции рекоординации уже в основном электронном состоянии в спектре поглощения комплекса *trans*-**49** с Ba^{2+} присутствует плечо, которое нельзя отнести к остаточному поглощению свободного лиганда. В противоположность этому, при комплексообразовании изомера *cis*-**49** с Ba^{2+} не меняется положение максимума спектров поглощения. Максимум спектров поглощения комплекса изомера *cis*-**49** с Ba^{2+} практически совпадает с максимумом спектров свободного изомера *cis*-**49**.

Таким образом, реакция рекоординации особенно легко протекает в «анион-накрытых» комплексах изомера *cis*-**49**, что связано с дополнительным стабилизирующим действием координации катиона с сульфоалкильной группой. В комплексах изомера *cis*-**49** с Ba^{2+} координационная связь катиона с атомом азота макроцикла практически полностью отсутствует как в возбужденном, так и в основном электронном состоянии.

Предприняты попытки подавить рекоординацию катиона Ba^{2+} в основном состоянии металлокомплекса путем иммобилизации красителя **50** в полимерную матрицу нейтрального геля поливинилкапролактама (ПВК).⁷⁰ При исследовании влияния полимерной матрицы на *trans*-*cis*-фотоизомеризацию, комплексообразующую способность краунсодержащего стирилового красителя **50** и на протекание термической реакции рекоординации катиона Ba^{2+} в комплексе показано, что иммобилизация красителя **50** в полимерную матрицу слабо влияет на его спектр поглощения.



При добавлении перхлората бария в систему полимер-краситель-ацетонитрил происходит сильное набухание полимерного геля. Установлено, что полимерная сетка препятствует комплексообразованию красителя **50** с катионом Ba^{2+} вследствие взаимодействия катиона с карбонильными группами ПВК. Высокая степень превращения иммобилизованного красителя в форму металлокомплекса может быть достигнута только при больших концентрациях соли металла, когда молярное отношение катионов Ba^{2+} и звеньев капролактама приближается к единице.

Количественным индикатором глубины протекания термической рекоординации катиона Ba^{2+} может служить отношение интенсивностей коротковолнового плеча к длинноволновому в спектре поглощения металлокомплекса. Это отношение равно 3.6 для красителя, находящегося в геле ПВК, и 5.1 для красителя, находящегося во внешнем растворе геля. Таким образом, иммобилизация красителя в гель не препятствует термической реакции рекоординации, а наоборот, несколько способствует ее протеканию за счет специфического взаимодействия с карбонильными группами ПВК.

Показано, что краситель **50** подвергается *транс*–*цис*-фотоизомеризации и обратной термической *цис*–*транс*-изомеризации как в геле, так и в сухих пленках ПВК.

VIII. Теоретическое исследование рекоординации катионов металлов

Рекоординация катиона в комплексах хромогенных азакраун-эфиров с катионом Ca^{2+} изучена⁷¹ методом функционала плотности на примере модельных арилазакраун-эфиров, содержащих различные электроакцепторные группы в ароматическом ядре в *пара*-положении к азакраун-эфирному остатку, а также реального азакраунсодержащего стирилового красителя **48**. Как молекулы свободных арил-азакраун-эфиров, так и их комплексы могут принимать конформации двух типов:

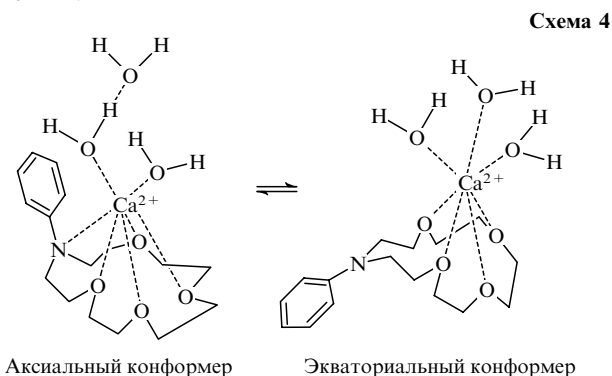
1) аксиальные, в которых ось ароматического кольца, проходящая через атом азота краун-эфира и атом в *пара*-положении к нему, перпендикулярна среднеквадратичной плоскости краун-эфира (для этой плоскости сумма квадратов расстояний до всех атомов краун-эфирного фрагмента минимальна);

2) экваториальные, в которых ось ароматического кольца мало отклоняется от среднеквадратичной плоскости краун-эфира.

В экваториальных конформерах комплексов катион металла непосредственно координирован только с атомами кислорода азакраун-эфирного остатка, связь металл–азот отсутствует, а атом азота краун-эфира участвует в сопряжении с ароматическим кольцом. В аксиальных конформерах катион металла дополнительно координирован с атомом азота макроцикла. Наличие акцепторной группы, несущей формальный положительный заряд, снижает относительную энергию экваториального конформера и способствует разрыву связи металл–азот, что приводит к рекоординации катиона металла. Экспериментально наблюдаемая фотоиндуцированная рекоординация в комплексах азакраунсодержащих красителей с катионами щелочноземельных металлов объяснена переходами между аксиальными и экваториальными конформерами, которым способствует перенос заряда в возбужденном состоянии комплекса. Предположено, что длинноволновое плечо в спектрах поглощения обусловлено рекоординацией катиона металла в полости краун-эфира, т.е. наличием в растворе двух форм красителя — «арильной», в которой катион связан с четырьмя атомами кислорода и атомом азота макроцикла, и «хиноидной», в которой координационная связь металл–азот отсутствует. При фотовозбуждении электронная плотность на атоме азота макроцикла уменьшается, поэтому в возбужденном состоянии комплексов равновесие будет сдвигаться в сторону образования хиноидной структуры. Структура с отсутствующей связью металл–азот вносит основной вклад в спектр флуоресценции. Поэтому при комплексообразовании положение полос флуоресценции красителя меняется незначительно.

При исследовании влияния локального взаимодействия иона металла с растворителем на конформацию кальциевых комплексов арилазакраун-эфиров и азакраунсодержащего красителя **48** показано,⁷² что внутренняя координационная сфера свободного катиона Ca^{2+} содержит 6 молекул воды или 7 молекул ацетонитрила. Энергия взаимодействия катиона с ацетонитрилом выше энергии взаимодействия катиона с водой вплоть до практически полного заполнения второй сольватной оболочки катиона (11 молекул воды). Во внутренней координационной сфере катиона Ca^{2+} , находя-

щегося в полости макроцикла, содержится не более трех молекул воды, четвертая вытесняется во вторую координационную сферу. С учетом локального взаимодействия с растворителем (вода или ацетонитрил) исследованы конформеры кальциевых комплексов арилазакраун-эфиров и азакраунсодержащего красителя **48**. Наличие двух–четырёх молекул растворителя в координационной сфере катиона способствует снижению относительной энергии конформеров, не содержащих связи металл–азот, т.е. способствует рекоординации в основном состоянии (схема 4). При наличии в *пара*-положении к атому азота краун-эфира электроакцепторной группы, несущей формальный положительный заряд, относительная энергия экваториального конформера становится достаточно низкой даже без учета сольватации, что обеспечивает возможность рекоординации в основном состоянии.



Природа вызванных комплексообразованием гипсохромных сдвигов максимумов спектров поглощения краунсодержащих стироловых красителей **48** и **50** изучена⁷³ методом функционала плотности с зависимостью от времени. Причина таких сдвигов различна для комплексов экваториального и аксиального типа. В экваториальных комплексах атом азота макроцикла имеет планарную конфигурацию и не координирован с катионом металла. В этом случае гипсохромные сдвиги малы и обусловлены электростатическим полем катиона. В аксиальных комплексах атом азота макроцикла существенно «пирамидализован» и выведен из цепи электронного сопряжения вследствие образования координационной связи с катионом металла. В этом случае гипсохромные сдвиги велики и обусловлены антиауксохромным эффектом катиона металла, который коррелирует со степенью «пирамидализации» атома азота макроцикла.

Геометрия и распределение электронной плотности для комплексов обоих типов мало меняются при переходе в возбужденное электронное состояние. Это приводит к росту квантового выхода флуоресценции красителей **48** и **50** ввиду того, что хромофорный фрагмент в их комплексах имеет выравненный порядок связей и повышенную жесткость. Вместе с тем энергия возбужденных экваториальных комплексов на $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ ниже энергии возбужденных аксиальных комплексов, что делает процесс фотоиндуцированной рекоординации энергетически выгодным.

Для свободных соединений **48** и **50** (в противоположность их комплексам) характерна быстрая безызлучательная дезактивация, вызванная свободным вращением вокруг формально одинарных связей π -системы молекулы, которые при возбуждении становятся истинно одинарными. Вопреки интуитивным представлениям вклад мезомерной хиноидной структуры в электронное строение возбужденных молекул **48** и **50** не превышает такого для основного состояния, а

спадает практически до нуля. Об этом свидетельствует удлинение формально одинарных связей, которые получают способность к свободному вращению при возбуждении, а также выравнивание длин связей в ароматическом ядре анилинового фрагмента. Данные этих расчетов согласуются с результатами экспериментальной работы⁷⁴, в которой образование нефлуоресцирующего ТИСТ-состояния названо основным каналом дезактивации возбужденных молекул, а квантовые выходы флуоресценции и *транс-цис*-изомеризации малы.

По-видимому, рассмотрение только одних релаксированных франк-кондоновских состояний красителей **48** и **50**, в которых происходит лишь небольшой перенос заряда и которые характеризуются малым стоковым сдвигом (2100 см^{-1}), не может показать всей сложности процесса фотоиндуцированной рекоординации и роли внутримолекулярного переноса заряда. Во многих случаях излучающие образцы хромогенных краун-соединений имеют иную природу, связанную с образованием сильнополярных состояний с внутримолекулярным переносом заряда. Эти состояния ответственны за флуоресценцию таких родственных соединений, как **6** и **9**, и характеризуются аномальным стоковым сдвигом порядка $5500\text{--}6500 \text{ см}^{-1}$ (и выше). Для них образование сольваторазделенных пар катион–флуорофор с максимальной перестройкой геометрии макроцикла приписывается состоянию с переносом заряда.

IX. Заключение

Фотоиндуцированная рекоординация катионов металлов в полости краун-эфиров хромогенных соединений — быстрый релаксационный процесс, приводящий к аномально большому стоковому сдвигам спектров комплексов и малым сдвигам максимумов спектров флуоресценции при комплексообразовании. При изучении реакции фоторекоординации методом абсорбционной спектроскопии промежуточных частиц установлены две основные стадии этого процесса (см. схему 1). На первой стадии из локально возбужденных комплексов (LM)* за времена от нескольких сотен фемтосекунд до нескольких пикосекунд образуются так называемые контактные пары катион–флуорофор L*M, степень переноса заряда в которых повторяет степень переноса заряда в локально возбужденном состоянии свободного красителя. На второй стадии за времена от нескольких пикосекунд до нескольких десятков пикосекунд образуются сольваторазделенные пары катион–флуорофор L*/S/M, степень переноса заряда в которых повторяет степень переноса заряда в ИСТ- либо ТИСТ-состоянии свободного красителя. Важным дополнением к данным абсорбционной спектроскопии промежуточных частиц служат результаты, полученные для систем с двухполосной флуоресценцией, в которых наблюдается стационарное испускание какой-либо пары из указанных выше состояний возбужденных молекул комплексов.

Весьма эффективно реакция фоторекоординации протекает также в металлокомплексах таких соединений, возбужденные состояния которых не относятся к ИСТ-состояниям (не высокополярной природы). Это цианиновые, стирильные, бутадиенильные красители, а также стирилгетероциклические соединения, свободные молекулы которых характеризуются нормальным стоковым сдвигом. Введение в гетероциклический остаток электронодонорных групп, как правило, подавляет реакцию фоторекоординации. Комплексообразование гетероциклического остатка со вторым катио-

ном металла, наоборот, промотирует реакцию фоторекоординации. При замене азакраун-эфирного фрагмента на краун-эфирный реакция фоторекоординации зачастую подавляется.

Фотоэлиминирование катиона из комплексов обычных краунсодержащих красителей, как правило, трудно доказать, поскольку основные спектральные изменения происходят уже на первой стадии реакции фоторекоординации. Вместе с тем для комплексов краунсодержащих соединений, несущих центральный ион переходного металла, фотоэлиминирование катиона надежно установлено, причем скорость обратного термического связывания катионов находится в прямой зависимости от концентрации соли в растворе. Фотоэлиминирование катионов эффективно протекает также в комплексах фотохромных соединений при их переходе из одной формы в другую, даже если такой переход никак не сказывается на структуре самого ионофорного фрагмента, но вызывает перераспределение электронной плотности в нем.

Согласно последним теоретическим исследованиям, рекоординация катионов металлов, протекание которой возможно как в возбужденном, так и в основном электронном состоянии, должна приводить к изменению типа комплекса с аксиального на экваториальный, т.е. к изменению угла между плоскостью хромофорного фрагмента и среднеквадратичной плоскостью макроцикла, а именно с угла, близкого к прямому, до угла, близкого к развернутому. При этом межъядерное расстояние металл–гетероатом должно существенно увеличиваться.

Литература

1. C.J.Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495 (1967)
2. C.J.Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967)
3. *Химия комплексов «гость–хозяин»*. (Под ред. Ф.Фётгле, Э.Вебера). Мир, Москва, 1988
4. H.G.Löhr, F.Vögtle. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 65 (1985)
5. V.Valeur. In *Topic in Fluorescence Spectroscopy. Vol. 4.* (Ed. J.R.Lackowicz). Plenum Press, New York, 1994. P. 21
6. W.Rettig, K.Rurack, M.Szczepan. In *New Trends in Fluorescence Spectroscopy: Applications to Chemical and Life Sciences.* (Eds B.Valeur, J.C.Brochon). Springer-Verlag, Berlin, 2001. P. 125
7. Е.Н.Ушаков, М.В.Алфимов, С.П.Громов. *Успехи химии*, **77**, 39 (2008)
8. Е.Н.Ушаков, М.В.Алфимов, С.П.Громов. *Рос. нанотехнол.*, **3**, 42 (2008)
9. M.V.Alfimov, O.A.Fedorova, S.P.Gromov. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **158**, 183 (2003)
10. S.Fery-Forgues, F.Al-Ali. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **5**, 139 (2004)
11. С.П.Громов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1299 (2008)
12. С.П.Громов, Е.Н.Ушаков, А.И.Ведерников, Л.Г.Кузьмина, М.В.Алфимов. *Теорет. эксперим. химия*, **45**, 1 (2009)
13. H.Nishida, Y.Katayama, H.Katsuki, H.Nakamura, M.Takagi, K.Ueno. *Chem. Lett.*, 1853 (1982)
14. A.P.De Silva, S.A.De Silva. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1709 (1986)
15. A.P.De Silva, K.R.A.S.Sandanayake. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 1173 (1990)
16. F.Fages, J.P.Desvergne, H.Bouas-Laurent, P.Marsau, J.-M.Lehn, F.Kotzyba-Hibert, A.-M.Albrecht-Gary, M.Al-Joubbeh. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8672 (1989)
17. F.Fages, J.P.Desvergne, K.Kampke, H.Bouas-Laurent, J.-M.Lehn, M.Meyer, A.-M.Albrecht-Gary. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3658 (1993)
18. B.Valeur, I.Leray. *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 765 (2007)

19. A.P.De Silva, H.Q.N.Gunaratne, Th.Gunnlaugsson, A.J.M.Huxley, C.P.McCoy, J.T.Rademacher, T.E.Rice. *Chem. Rev.*, **97**, 1515 (1997)
20. J.Bourson, M.-N.Borrel, B.Valeur. *Anal. Chim. Acta*, **257**, 189 (1992)
21. J.Bourson, J.Pouget, B.Valeur. *J. Phys. Chem.*, **97**, 4552 (1993)
22. M.V.Rusalov, S.I.Druzhinin, B.M.Uzhinov. *J. Fluorescence*, **14**, 193 (2004)
23. K.Rurack, U.Resch-Genger, J.L.Bricks, M.Spieles. *Chem. Commun.*, 2103 (2000)
24. K.Rurack, J.L.Bricks, B.Schulz, M.Maus, G.Reck, U.Resch-Genger. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6171 (2000)
25. W.Rettig, G.Wermuth. *J. Photochem.*, **28**, 351 (1985)
26. W.Rettig, R.Lapouyade. In *Topic in Fluorescence Spectroscopy. Vol. 4.* (Ed. J.R.Lackowicz). Plenum Press, New York, 1994. P. 109
27. G.Gryniewicz, M.Poenie, R.Y.Tsien. *J. Biol. Chem.*, **260**, 3440 (1985)
28. P.H.Cobbold, T.J.Rink. *Biochem. J.*, **248**, 313 (1987)
29. J.Bourson, B.Valeur. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3871 (1989)
30. S.Fery-Forgues, M.-Th.Le Bris, J.-P.Guetté, B.Valeur. *J. Phys. Chem.*, **92**, 6233 (1988)
31. M.M.Martin, P.Plaza, N.Dai Hung, Y.H.Meyer, J.Bourson, B.Valeur. *Chem. Phys. Lett.*, **202**, 425 (1993)
32. P.Dumon, G.Jonusauskas, F.Dupuy, Ph.Pée, C.Rullière, J.-F.Létard, R.Lapouyade. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10391 (1994)
33. R.Mathevet, G.Jonusauskas, C.Rullière, J.-F.Létard, R.Lapouyade. *J. Phys. Chem.*, **99**, 15709 (1995)
34. С.П.Громов, О.А.Федорова, М.В.Алфимов, С.И.Дружинин, М.В.Русалов, Б.М.Ужинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2003 (1995)
35. S.I.Druzhinin, M.V.Rusalov, B.M.Uzhinov, M.V.Alfimov, S.P.Gromov, O.A.Fedorova. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **107**, 721 (1995)
36. M.M.Martin, P.Plaza, Y.H.Meyer, L.Bégin, J.Bourson, B.Valeur. *J. Fluorescence*, **4**, 271 (1994)
37. M.M.Martin, P.Plaza, Y.H.Meyer, F.Badaoui, J.Bourson, J.-P.Lefèvre, B.Valeur. *J. Phys. Chem.*, **100**, 6879 (1996)
38. P.Plaza, I.Leray, P.Changenet-Barret, M.M.Martin, B.Valeur. *Chem. Phys. Chem.*, **3**, 668 (2002)
39. C.Ley, F.Lacombat, P.Plaza, M.M.Martin, I.Leray, B.Valeur. *Chem. Phys. Chem.*, **10**, 276 (2009)
40. N.Marcotte, P.Plaza, D.Lavabre, S.Fery-Forgues, M.M.Martin. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2394 (2003)
41. J.D.Lewis, J.N.Moore. *Chem. Commun.*, 2858 (2003)
42. J.D.Lewis, R.N.Perutz, J.N.Moore. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 9037 (2004)
43. J.-F.Létard, S.Delmond, R.Lapouyade, D.Braun, W.Rettig, M.Kreissler. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **114**, 517 (1995)
44. M.Kollmannsberger, K.Rurack, U.Resch-Genger, J. Daub. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10211 (1998)
45. J.-P.Malval, C.Chaimbault, B.Fischer, J.-P.Morand, R.Lapouyade. *Res. Chem. Intermed.*, **27**, 21 (2001)
46. J.L.Bricks, J.L.Slominskii, M.A.Kudinova, A.I.Tolmachev, K.Rurack, U.Resch-Genger, W.Rettig. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **132**, 193 (2000)
47. Zh.Wang, S.H.Chang, T.J.Kang. *Spectrochim. Acta, Part A*, **70**, 313 (2008)
48. A.Douhal, A.D.Roshal, J.A.Organero. *Chem. Phys. Lett.*, **381**, 519 (2003)
49. С.П.Громов, А.А.Голосов, О.А.Федорова, Д.Э.Левин, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 129 (1995)
50. L.Cazaux, M.Faher, A.Lopez, C.Picard, P.Tisnes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **77**, 217 (1994)
51. K.J.Thomas, K.G.Thomas, T.K.Manojkumar, S.Das, M.V.George. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **106**, 1375 (1994)
52. Ю.В.Федоров, О.А.Федорова, С.П.Громов, М.Б.Бобровский, Е.Н.Андрюхина, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 727 (2002)
53. K.Rurack, J.L.Bricks, G.Reck, R.Radeglia, U.Resch-Genger. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3087 (2000)
54. H.M.Kim, M.-Y.Jeong, H.Ch.Ahn, S.-J.Jeon, B.R.Cho. *J. Org. Chem.*, **69**, 5749 (2004)
55. E.Perez-Inestrosa, J.-P.Desvergne, H.Bouas-Laurent, J.-C.Rayez, M.-Th.Rayez, M.Cotrait, P.Marsau. *Eur. J. Org. Chem.*, 331 (2002)
56. F.Cosnard, V.Wintgens. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2751 (1998)
57. С.П.Громов, С.А.Сергеев, С.И.Дружинин, М.В.Русалов, Б.М.Ужинов, Л.Г.Кузьмина, А.В.Чураков, Дж.А.К.Ховард, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 530 (1999)
58. S.I.Druzhinin, M.V.Rusalov, B.M.Uzhinov, S.P.Gromov, S.A.Sergeev, M.V.Alfimov. *J. Fluorescence*, **9**, 33 (1999)
59. М.В.Русалов, Б.М.Ужинов, М.В.Алфимов, С.П.Громов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1182 (2010)
60. S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, E.N.Ushakov, L.G.Kuzmina, A.V.Feofanov, V.G.Avakyan, A.V.Churakov, Y.S.Alaverdyan, E.V.Malysheva, M.V.Alfimov, J.A.K.Howard, B.Eliasson, U.G.Edlund. *Helv. Chim. Acta*, **85**, 60 (2002)
61. B.García-Acosta, R.Martínez-Mañez, F.Sancenón, J.Soto, K.Rurack, M.Spieles, E.García-Breijo, L.Gil. *Inorg. Chem.*, **46**, 3123 (2007)
62. J.-P.Malval, I.Gosse, J.-P.Morand, R.Lapouyade. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 904 (2002)
63. K.Kimura, M.Kaneshige, M.Yokoyama. *Chem. Mater.*, **7**, 945 (1996)
64. M.T.Stauffer, D.B.Knowles, C.Brennan, L.Funderburk, F.-T.Lin, S.G.Weber. *Chem. Commun.*, 287 (1997)
65. K.Kimura, R.Mizutani, M.Yokoyama, R.Arakawa, G.Matsubayashi, M.Okamoto, H.Doe. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2062 (1997)
66. K.Kimura, R.Mizutani, M.Yokoyama, R.Arakawa, Y.Sakurai. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5448 (2000)
67. M.V.Alfimov, A.V.Churakov, Yu.V.Fedorov, O.A.Fedorova, S.P.Gromov, R.E.Hester, J.A.K.Howard, L.G.Kuzmina, I.K.Lednev, J.N.Moore. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2249 (1997)
68. Е.Н.Ушаков, С.П.Громов, О.А.Федорова, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 484 (1997)
69. I.K.Lednev, R.E.Hester, J.N.Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3456 (1997)
70. И.Р.Насимова, Е.Н.Ушаков, Е.Е.Махаева, О.А.Федорова, С.П.Громов, М.В.Алфимов, А.Р.Хохлов. *Высокомолекулярное соединение. Сер. А*, **44**, 2171 (2002)
71. А.Я.Фрейдзон, А.А.Багатурьянц, С.П.Громов, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2505 (2003)
72. А.Я.Фрейдзон, А.А.Багатурьянц, С.П.Громов, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1981 (2005)
73. А.Я.Фрейдзон, А.А.Багатурьянц, С.П.Громов, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2009 (2008)
74. I.K.Lednev, T.-Q.Ye, R.E.Hester, J.N.Moore. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4966 (1997)

PHOTOINDUCED RECOORDINATION OF METAL CATIONS IN THE COMPLEXES WITH CHROMOGENIC CROWN ETHERS**M.V.Rusalov, B.M.Uzhinov, M.V.Alfimov, S.P.Gromov***Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University**1, Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)932-8846**Photochemistry Centre, Russian Academy of Sciences**7a, Ul. Novatorov, 119421 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)936-1255*

A fast photochemical process — photoinduced recoordination of metal cation in the chromogenic crown compound cavity — is considered. The photoreoordination of cations is an effective intramolecular adiabatic relaxation process resulting in the decrease in the energy of the excited states of metal complexes, which in some cases, precedes the complete release of the cation to the solution. The principles of molecular design of optical sensors based on crown ethers and the photoreoordination and cation photoejection mechanisms are discussed. The attention is focused on the effect of photoreoordination on the spectral luminescence properties of the complexes of crown containing dyes and the effect of complexation on the intramolecular charge transfer, cation reoordination in non-excited complexes, and theoretical methods for investigation of these processes.

Bibliography — 74 references.

Received 2nd July 2010