

Катионзависимые перциклические реакции краунсодержащих фотохромных соединений

О. А. Федорова,* С. П. Громов, М. В. Алфимов

Центр фотохимии Российской академии наук,
Российская Федерация, 117421 Москва, ул. Новаторов, 7а.
Факс: (095) 936 1255. E-mail: fedorova@photonics.ru

Обзор посвящен исследованиям перциклических реакций фотохромных краунсодержащих систем. Комплексообразование фотохромных краун-эфиров с катионами металлов оказывает существенное влияние как на спектральные характеристики молекул, так и на протекание фотохромных реакций. Привлекательной особенностью новых систем является возможность реализовать системы с фотоуправляемыми комплексообразующими свойствами.

Ключевые слова: краун-эфиры, фотохромные соединения, перциклические реакции, электроциклические реакции, циклоприсоединение, комплексообразование, спирогибриноидолизины, спиропираны, спиронафтоксазины, бензо- и нафтопираны, фульгиды, дигетарилэтены, циклофаны, стироловые красители, производные антрацена, замещенный циклобутан.

1. Введение

Фотохромная реакция является обратимой трансформацией вещества под действием света из одного изомера в другой, причем для реализации этого перехода при облучении светом необходимо, чтобы оба фотоизомера значительно отличались друг от друга по спектральным характеристикам¹. Фотохромные реакции могут быть разделены на шесть типов в соответствии с теми превращениями, которые происходят под действием света: триплет-триплетные превращения, *транс-цис*-изомеризация, перциклические реакции, таутомерия, диссоциация, фотохромные переходы с переносом электрона². Перциклические реакции являются наиболее многочисленной и важной группой реакций, которые, как показано, являются основой одних из самых перспективных, с точки зрения практического и потенциального применения, фотохромных соединений^{3,4}.

Введение ионофорного фрагмента в фотохромную систему приводит к образованию оптических сенсоров катионов металлов. Изменения в структуре подобного лиганда, которые могут быть вызваны фотопревращениями, оказывают значительное влияние на комплексообразующие свойства. Таким образом, фотоизомеризация может быть использована для управления комплексообразующей способностью лигандов с использованием света⁵.

Вместе с тем введение краун-эфирных фрагментов в фотохромные молекулы открыло новый подход к управлению фотохромными свойствами, заключающийся в использовании процесса комплексообразования. При связывании катиона металла ионофорным фрагментом фотохромной молекулы происходят существенные изменения практически полезных свойств, таких как фотостабильность, чувствительность и протяженность оперативной рабочей оптической области.

Таким образом, фотохромные краун-эфиры представляют собой новый класс искусственных рецепторов, взаимодействие с катионом металла в которых вызывает конформационные изменения в рецепторе, сопровождающиеся цветовыми эффектами. Подобные системы могут быть использованы для следующих целей⁶:

- фотопереключаемая экстракция катионов металлов;
- молекулярная электроника;
- фотопереключаемый транспорт через мембраны;
- системы оптической записи информации;
- искусственный фотоуправляемый катализ;
- нелинейные оптические устройства.

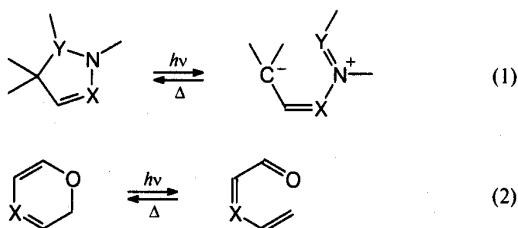
Данный обзор посвящен исследованиям перциклических реакций органических фотохромных соединений, содержащих в своем составе краун-эфирные фрагменты. Число работ в этой области интенсивно растет, однако в литературе представлены только электроциклические реакции и циклоприсоединение фотохромных краунсодержащих соединений, что связано, видимо, с наибольшим интересом к этим процессам, вызванным возможностью их практического применения.

2. Электроциклические реакции

К наиболее перспективным и разработанным в настоящее время фотохромным соединениям относятся фотохромные системы, претерпевающие электроциклические реакции под действием света. Причем среди многочисленных возможных электроциклических превращений используются только два типа: 1,5-электроциклическая реакция (1) и фототрансформация гекса-1,3,5-триена в циклогекса-1,3-диен (2) (схема 1).

Сравнительно недавно² синтезированы и изучены дигидроиндолизины, претерпевающие под дей-

Схема 1

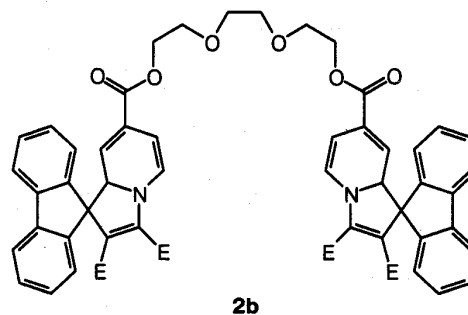
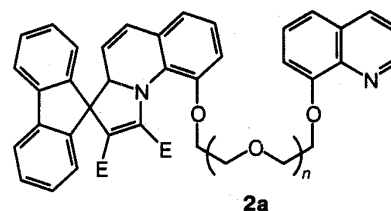
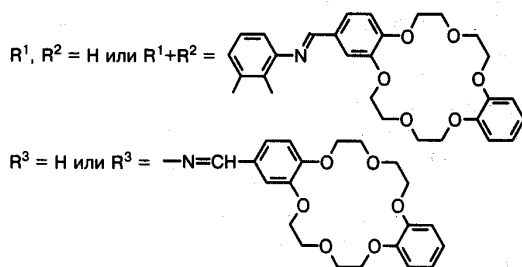
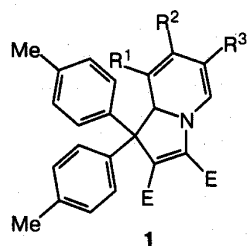


ствием света превращение (1). Электроциклические $[4n+2]$ -реакции (2) характерны для большого числа соединений, включающих спиробензопираны, спиронафтоксазины, бензопираны, фульгиды и диарил-элены.

2.1. Дигидроиндолизины

Фотохромная реакция, протекающая в молекулах этого класса соединений, заключается в образовании под действием света окрашенных цвиттер-ионных соединений⁷. Данная реакция проходит только фотохимически, в то время как обратное превращение возможно и под действием света, и термическим путем. 1,5-Электроциклическая реакция может изменяться при введении в молекулу заместителей различной природы. Новый подход к изменению характера протекающей реакции заключается в использовании процесса комплексообразования в краунсодержащих дигидроиндолизинах. Ниже представлены дигидроиндолизины **1** и **2**, имеющие в своем составе в качестве заместителей поданда и краун-эфир^{8–10}.

При добавлении катионов металлов в раствор, содержащий дигидроиндолизины, наблюдали следующие изменения в свойствах: 1) батохромный сдвиг до 40 нм в УФ-спектрах исходной и бетаиновой форм молекулы; 2) увеличение квантового выхода флуоресценции; 3) изменение скорости фотохромной реакции, например, щелочные металлы замедляют, а щелочно-земельные ускоряют фотоиндуцируемую реакцию. Эффект также зависит от селективности связывания катионов металлов: влияние тем выше, чем прочнее образующиеся комплексы.



$E = \text{CN}, \text{COOMe}; n = 2, 3$

В случае соединений **2a,b** координация катионов металлов слаба, поэтому влияние на спектральные и фотохромные свойства незначительны. Предполагается, что объяснением обнаруженного факта может служить большая подвижность цепи поданда, что препятствует образованию прочных комплексов.

2.2. Спиробензопираны

Электроциклическая $[4n+2]$ -реакция протекает в спиробензопиранах под действием света, при этом происходит разрыв связи C—O и образование окрашенной структуры мероцианинового типа, электронные спектры поглощения которой расположены в области от 400 до 700 нм (схема 1, реакция (2), $X = \text{CH}$).⁶ Спектральные характеристики спиро- и мероцианиновой форм соединения, а также характер их изомеризации друг в друга зависят от природы и положения заместителей, растворителя, температуры и других факторов.

В случае краунсодержащих спиропиранов большое влияние на фотохромные свойства оказывает присутствие в растворе катионов металлов. Этот факт был подтвержден результатами исследования спиронафтоксазинов **3–5**, содержащих моноаза-15-краун-5-, 15-краун-5-эфирные фрагменты или алициклические аналоги в положении **6'** (**3a,b**) или при атоме азота (**4a–g**) индолинового ядра, а также в положении **8** (**5a–e**) бензопирановой части молекулы^{11,12}.

Спектры поглощения соединений **3a** и **4a**, не содержащих краун-эфирного фрагмента, не изменялись при добавлении в раствор этих соединений иодидов щелочных металлов¹¹. Фотоизомеризация спиропирана **3b** в мероцианиновую форму в присутствии K^+ была затруднена. Хорошо подходящий по размеру катион калия образовывал комплекс с краун-эфиром и дополнительно координировался с находящимся вблизи атомом кислорода пиранового цикла, тем самым делая этот цикл более устойчивым к воздействию света (схема 2).

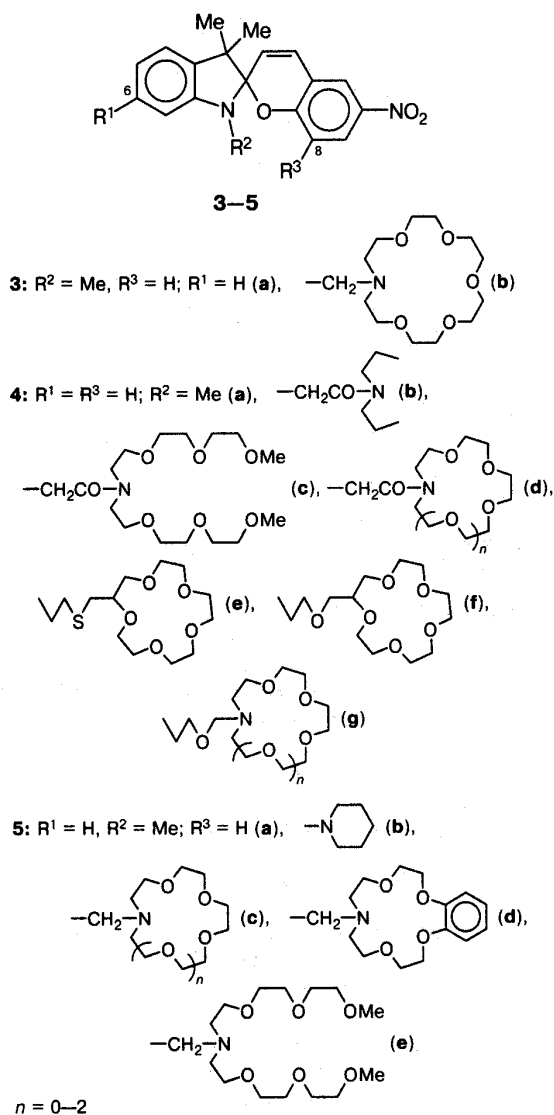
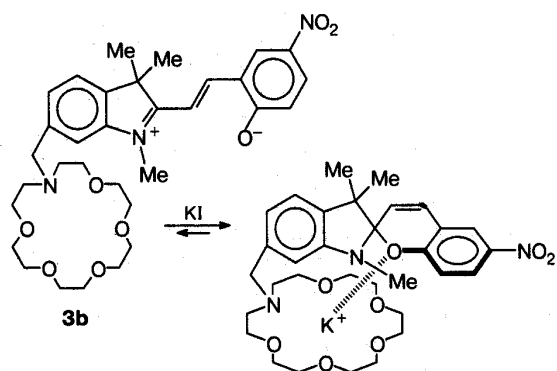
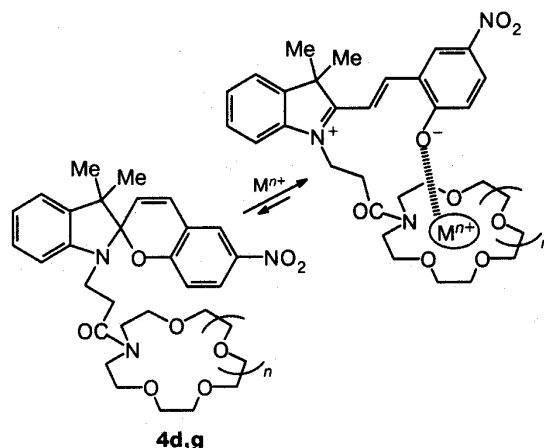


Схема 2



Дизайн молекул **4b-g** был осуществлен с учетом того факта, что «краунированный» катион металла способен образовывать дополнительную координационную связь с фенолятным атомом кислорода, способствуя стабилизации мероцианиновой формы спиро соединения (схема 3).

Схема 3

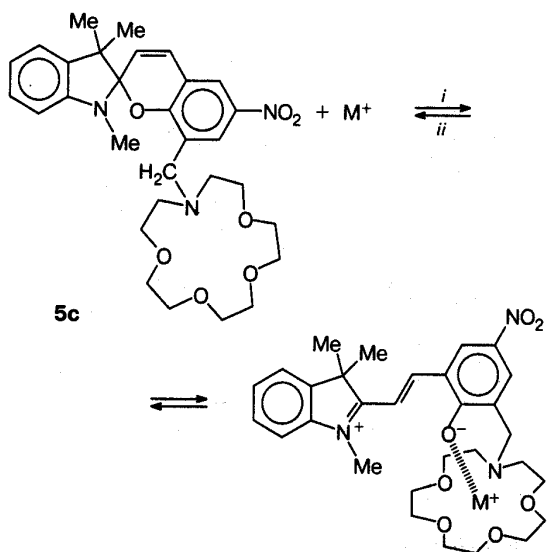


Как показали результаты исследования, влияние катионов металлов в этом случае определяется следующими факторами: (1) соотношением размера полости краун-эфира и катиона металла; (2) положением ионофорной группы; (3) длиной алкильной цепочки, соединяющей молекулу спиропирана и краун-эфирный макроцикл; (4) электронными свойствами как катиона металла, участвующего в процессе комплексообразования, так и диполя — мероцианина. Например, для соединений **4d,g** селективное окрашивание было обнаружено для соединений с короткой цепью —CH₂CO, для **4d** (*n* = 1) наиболее сильный эффект наблюдался в случае присутствия в растворе Li⁺, а для **4g** (*n* = 2) — Na⁺.

Спиробензопираны, содержащие в качестве заместителей моноазакраун-эфирные фрагменты (12-краун-4-эфир, 15-краун-5-эфир и 18-краун-6-эфир), а также их алициклические аналоги в положении 8 бензопирановой части молекулы, подробно исследованы^{12,13}. Оказалось, что комплексообразование со щелочными металлами, такими как Li⁺, Na⁺ и K⁺, приводит к протеканию изомеризации краунсодержащего спиропирана с образованием открытой мероцианиновой формы даже в темноте. Данные спектроскопии ЯМР ⁷Li и ²³Na указывают на то, что в мероцианиновом изомере катион металла, находящийся в краун-эфирной полости, способен дополнительно координироваться с фенолят-анионом, стабилизируя мероцианиновую форму. Этот эффект отсутствует в соединениях, не содержащих ионофорного фрагмента. При облучении светом мероцианиновый изомер переходит в закрытую спироформу, высвобождая ион металла. Таким образом, облучение светом может быть использовано для изомеризации краунсодержащих спиропиранов, к тому же фотохромная реакция предоставляет возможность фотоуправления процессом комплексообразования (схема 4).

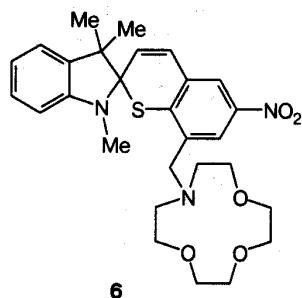
Поведение краунсодержащего спиробензотиана **6** отличается от поведения рассмотренного ранее соединения **5c**, которое легко изомеризуется в мероцианиновую форму в присутствии Li⁺ даже без облучения. Фотохромное превращение **6** в присутствии или в отсутствие Li⁺ происходит только при облучении,

Схема 4



i. В темноте. *ii.* Облучение (UV, VIS).

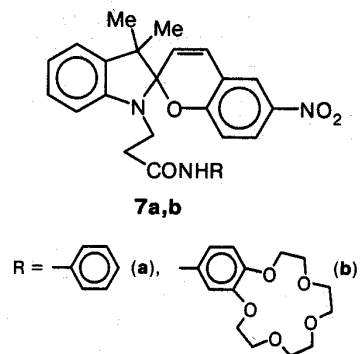
хотя в присутствии катиона металла время жизни мероцианинового изомера возрастает с 5 с до 2 мин¹⁴.



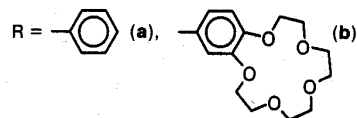
6

Фотохромное поведение спиропирана **7b**, соединенного с бензокраун-эфиром через метиленовую цепочку, а также его аналога **7a**, не имеющего кра-

ун-эфирного фрагмента, было исследовано в растворе в CH_2Cl_2 и в мембране из поливинилхлорида¹⁵.



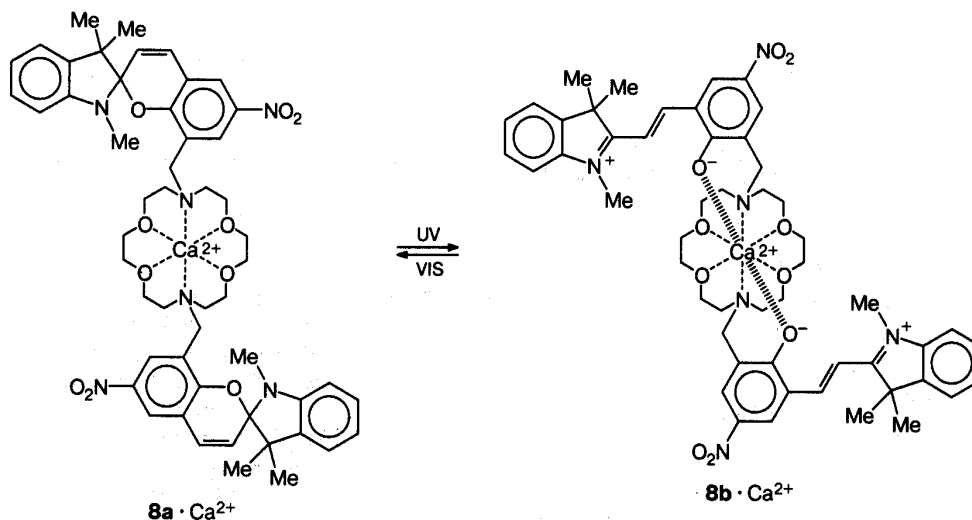
7a,b



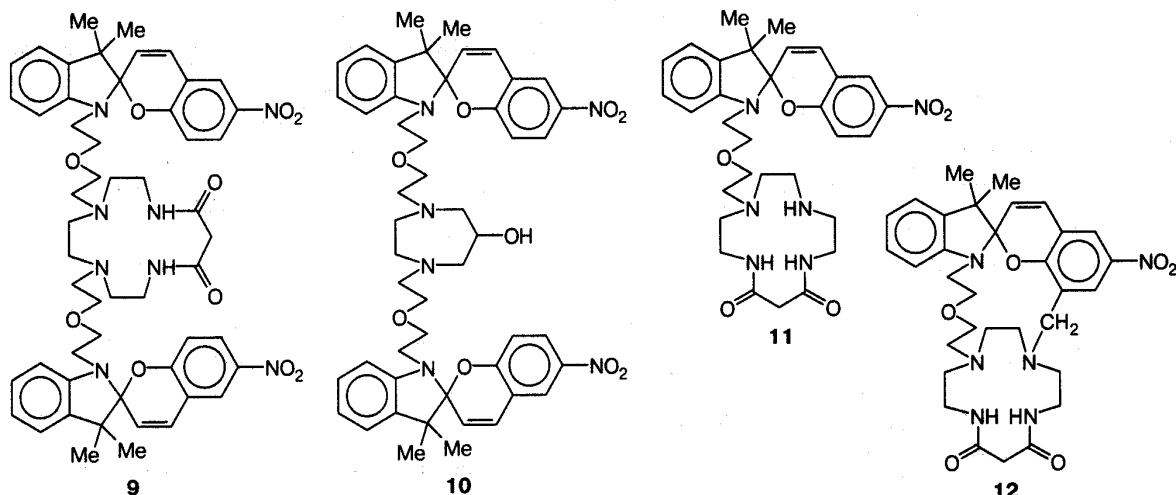
При исследовании экстракции пикратов щелочных металлов из воды в CH_2Cl_2 определена селективность связывания катионов спиропираном **7b**. Щелочные металлы экстрагировались в следующей последовательности: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Жидкостная экстракция щелочных металлов с использованием **7b** уменьшалась на 3–6% при облучении светом. Spiропиран **7a** не связывается с катионами металлов до и после облучения светом. Оба соединения обладают фотохромными свойствами в растворе и в мембране. Величина фотоиндуцируемых изменений соединения **7b** в мембране зависит от размера радиуса катиона щелочного металла и его концентрации в растворе.

Краунсодержащий бис(спиропиран) **8** был изучен в сравнении с моноспиропираном похожего строения¹⁶. Катиониндуцируемая изомеризация бис(спиропирана) **8** была исследована методами оптической и ЯМР-спектроскопии и подтверждена данными расчетов, проведенных методом молекулярной механики¹⁶. Показано, что комплексообразование с одновалентными щелочными катионами вызывает образование мероцианиновой формы только одной из молекул бис(спиропирана) **8**. Добавление же в раствор спиропирана двух- или трехвалентных катионов (например, Ca^{2+} или La^{3+}) приво-

Схема 5



8a · Ca^{2+} — комплекс закрытого изомера **8** с Ca^{2+} , **8b** · Ca^{2+} — комплекс мероцианинового изомера **8** с Ca^{2+} .



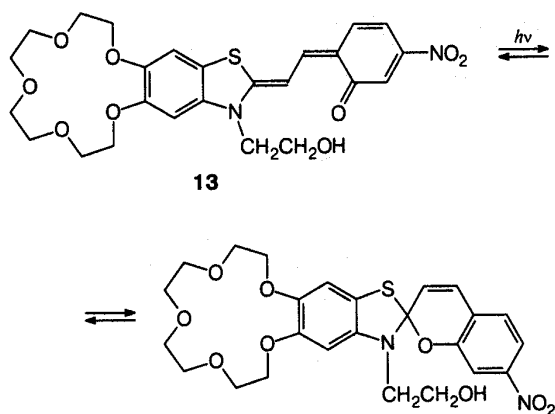
дит к полному переходу молекулы в открытую, мероцианиновую форму, в которой «краунированный» катион образует дополнительные координационные связи с обеими фенольными группами (схема 5).

Композиционные пленки, содержащие **8**, в присутствии Ca^{2+} демонстрируют существенные изменения ионной проводимости при облучении светом.

Для бис(спиропиранов) **9**, **10** с азакраун-эфирными фрагментами и их мономерных аналогов **11**, **12** обнаружена способность к связыванию с катионами Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , причем для соединений **9**–**11** селективность наиболее высока по отношению к Co^{2+} , а для соединения **12** — к Cu^{2+} . Комплексообразование сопровождается изомеризацией в соответствующую мероцианиновую форму¹⁷.

Был разработан синтез спиробензотиазолинопирана **13**, в котором краун-эфирный фрагмент расположен в бензотиазолиевой части молекулы¹⁸. Соединение получено в открытой, мероцианиновой форме ($\lambda_{\text{max}} = 488$ – 579 нм в зависимости от растворителя). Под действием облучения соединение обратимо переходит в закрытую форму (схема 6). Об экспериментах по влиянию катионов металлов на фотохромные свойства в работе¹⁸ не сообщается.

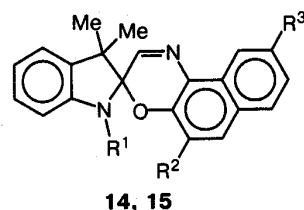
Схема 6



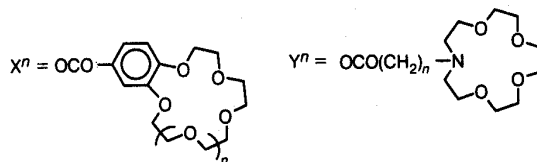
2.3. Спиринодолинонафтоксазины

Фотохромные молекулы спиринодолинонафтоксазинов содержат $2H$ -[1,4]оксазиновый цикл, атом углерода, находящийся в положении 2 цикла, включен в спироструктуру. Фотохромизм данного класса соединений заключается в обратимом гомо- или гетеролитическом разрыве связи C–O оксазинового цикла (см. схему 1, реакция (2), X = N).

Ниже представлены структуры известных к настоящему времени спиринонафтоксазинов, содержащих различные краун-эфирные фрагменты в нафталиновой части молекулы^{19–21}.



- 14a:** $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{X}^n$, $n = 1$
14b: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{X}^n$, $n = 2$
14c: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{X}^n$, $n = 2$, $R^3 = \text{H}$
14d: $R^1 = (\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, $R^2 = \text{X}^n$, $n = 2$, $R^3 = \text{H}$
15a: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Y}^n$, $n = 1$
15b: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Y}^n$, $n = 5$
15c: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Y}^n$, $n = 1$, $R^3 = \text{H}$
15d: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{X}^n$, $n = 5$, $R^3 = \text{H}$



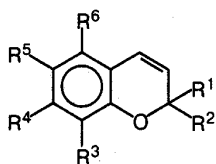
Структура и положение краунсодержащего фрагмента является важнейшим фактором, влияющим на устойчивость мероцианиновой формы, и таким образом на фотохромные превращения молекул. Спектральные и фотохимические свойства соединений **15a**–**d**, содержащих азакраун-эфирный фрагмент, указывают на существование двух конкурирующих процессов комплексообразования катионов щелочно-земельных и редкоземельных металлов

по краун-эфирному фрагменту и кислороду оксаинового цикла, различающихся по эффективности и селективности. Катион металла в краун-эфирной полости за счет оптимального расположения по отношению к донорному атому кислорода мероцианиновой формы красителя может образовывать дополнительную координационную связь с этим атомом кислорода, что приводит к смещению равновесия в сторону образования мероцианиновой формы даже в отсутствие облучения.

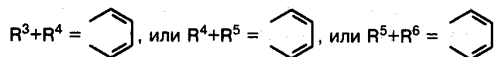
Исследования спиронафтоксазинов, имеющих бензо-15(18)-краун-5(6)-эфирные фрагменты в различных положениях нафталинового ядра (**14a–d**), показали отсутствие влияния комплексообразования на фотохромные превращения молекул. Видимо, это связано с тем, что жесткая структура спейсера препятствует координации мероцианинового кислорода с катионом, находящимся в полости краун-эфира.

2.4. Бензо- и нафтопираны (хромены)

Общая структура бензо- и нафтопиранов представлена ниже, теоретически группы R^1 и R^2 могут быть любыми, кроме спирогетероциклических групп (в этом случае соединения формально будут отнесены к классу спиронафтопиранов, который был рассмотрен в разделе 2.2)²².

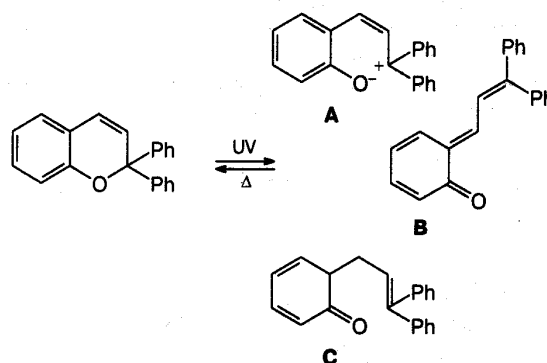


$R^1, R^2 =$ замещенный Ph,



Фотохромная реакция хроменов протекает по типу $[4i+2]$ -электроциклической реакции и представляет собой разрыв связи C—O под действием облучения (схема 7)²³. Фотоиндуцируемая окрашенная мероцианиновая форма устойчива при комнатной температуре, если заместители в положении 2 пиранового цикла являются замещенными или незамещенными фенильными группами. Окраска открытой формы варьируется в широком диапазоне видимого спектра введением заместителей в различные положения нафталиновой (или бензольной) части молекулы и в фенильные ядра, находящиеся в положении 2 пиранового цикла²⁴.

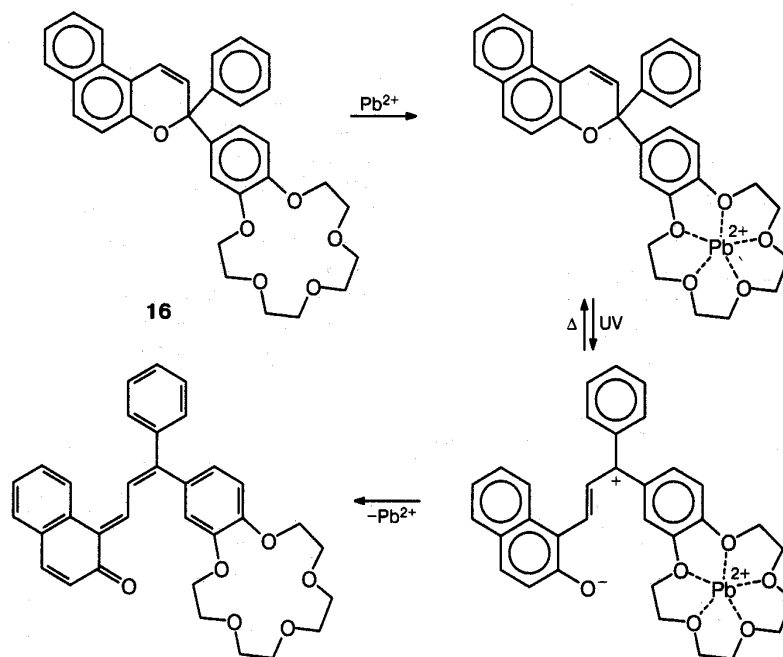
Схема 7



A — цвиттер-ионная форма, **B** — транс-хиноидная форма, **C** — цис-хиноидная форма.

В литературе²⁵ имеется единственный пример краунсодержащего соединения этого класса. Сообщение посвящено фотоконтролируемому комплексообразованию катионов свинца с нафтопираном **16** (схема 8). Обнаружено, что Pb^{2+} в темноте способен

Схема 8

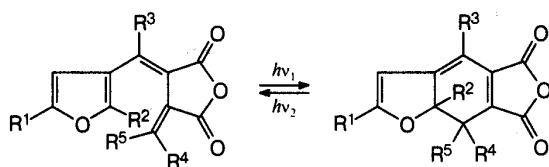


связываться с бензо-15-краун-5-эфирным фрагментом хромена **16**, однако при облучении происходит выброс катиона из краун-эфирной полости. Как полагают авторы публикации, при облучении светом происходит образование мероцианинового изомера хромена; одной из его форм является бетаин, в котором положительный заряд расположен вблизи краун-эфирного фрагмента. Расположение одноименных зарядов вблизи друг друга дестабилизирует молекулу, что приводит к выбросу Pb^{2+} из полости краун-эфира.

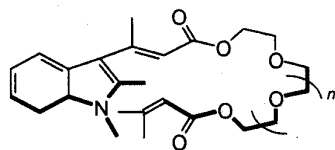
2.5. Фульгиды

Фульгиды под действием света претерпевают фотохромное превращение в окрашенное производное 7,7а-дигидробензофурана по реакции, представленной на схеме 9.²⁶ Особенностью данного класса соединений является то, что обратный фотохромный переход в исходную неокрашенную форму запрещен термически в силу пространственных препятствий.

Схема 9



Были синтезированы краунсодержащие соединения **17a–c** и для обоих фотоизомеров определены константы их комплексообразования с катионами Li^+ , Na^+ , K^+ .²⁷ У открытой окрашенной формы способность к комплексообразованию выше, чем у неокрашенной. Комплексы соединений **17a–c** не фотохромны. Обнаружена селективность комплексообразования: соединение **17b** связывается предпочтительно с Na^+ , а **17c** — с K^+ .

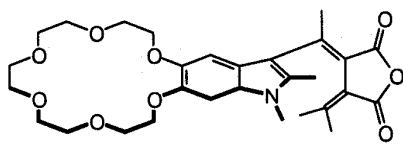


17a–c

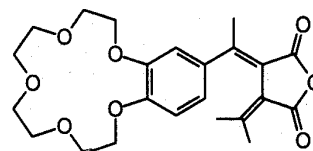
$n = 1$ (a), 2 (b), 3 (c)

Сообщается²⁷ о синтезе индолилфульгида **18a**, однако фотохромные и комплексообразующие свойства соединения еще не исследованы.

Изучение нового фульгидного соединения **18b** показало, что спектры поглощения исходной и окрашенной форм смешиваются в коротковолновую область на 50 нм при комплексообразовании с катио-



18a



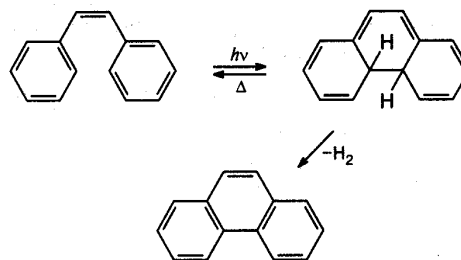
18b

нами щелочных и щелочно-земельных металлов, скорость обесцвечивания уменьшается в присутствии катионов металлов²⁸.

2.6. Дигетарилэтены

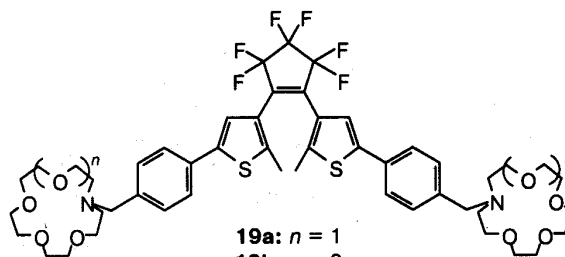
Известно, что стильбены под действием света претерпевают обратимую реакцию *транс-цис*-изомеризации^{29,30}. В дополнение к изомеризации возможна более глубокое превращение под действием света — фотоциклизация, приводящая к обратимому образованию дигидрофенантрена, который, однако, в присутствии кислорода воздуха способен необратимо окисляться в фенантрен (схема 10).

Схема 10



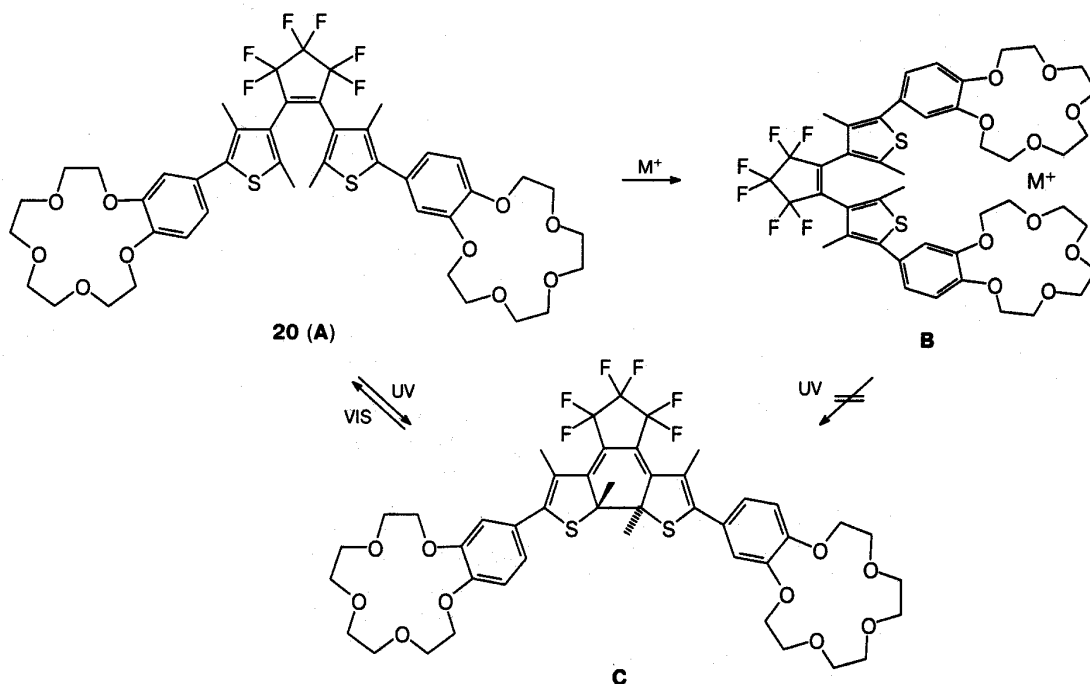
Как правило, время жизни циклической дигидроформы невелико: она легко и быстро возвращается в первоначальное окрашенное состояние. Показано также, что устойчивость циклического изомера значительно увеличивается, когда фенольные группы заменены на гетероциклические, например, индолиновые, фурановые и самое лучшее — тиофеновые.

В работе³¹ описан синтез и фотохромное поведение новых бис(краун-эфир)содержащих диарилэтен-ов **19a,b**. Эксперименты по экстракции пикратов щелочных металлов продемонстрировали селективность **19a** к катиону Na^+ и **19b** к катионам K^+ и Rb^+ . Открытая форма соединения экстрагирует катионы металлов на 5–10% лучше по сравнению с закрытой формой. Предполагается, что в открытой форме благодаря большей подвижности фрагментов молекулы возможно образование сэндвичевых комплексов, в которых металл удерживается более прочно.



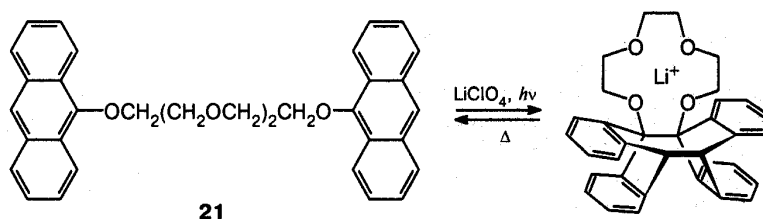
19a: $n = 1$
19b: $n = 2$

Схема 11



A — открытая форма, B — комплекс с параллельным расположением краун-эфирных фрагментов, C — закрытая форма.

Схема 12



Квантовый выход фотоциклизации дигетарилэтена **20**, содержащего бензо-15-краун-5-эфирный фрагмент, уменьшается при добавлении в раствор перхлоратов K^+ и Rb^+ (схема 11)^{32a,b}. Обнаруженное явление объясняется тем, что при добавлении солей в раствор дигетарилэтена **20** может происходить образование фотохимически неактивных комплексов сэндвичевого типа с параллельным расположением краун-эфирных фрагментов.

достаточно стабильно, но легко превращается в исходную открытую форму при удалении катиона металла из макроцикла.

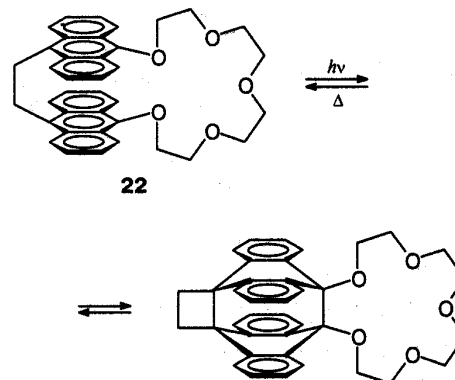
Для соединения **22** наблюдалось только внутримолекулярное фотоциклоприсоединение с участием антраценовых остатков³⁴. Полученный фотоциклоаддукт был выделен и охарактеризован с использованием спектроскопии ЯМР. Дальнейшие исследо-

3. Реакции циклоприсоединения

3.1. [4+4]-Фотоциклоприсоединение

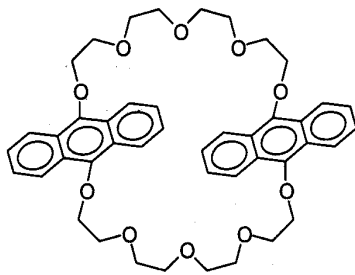
Циклоприсоединение является еще одним важным классом перициклических реакций, который может быть положен в основу построения фотохромных молекул. Внутримолекулярное [4+4]-циклоприсоединение в соединениях, содержащих два антраценовых остатка, представляется в этом отношении хорошим примером. Циклоприсоединение антрацена можно использовать также для фотопереключения производных краун-эфиров. Так, облучение светом антраценсодержащего поданда **21** в присутствии Li^+ дает краунсодержащий циклоаддукт (схема 12)³³. Это соединение в виде комплекса с Li^+

Схема 13



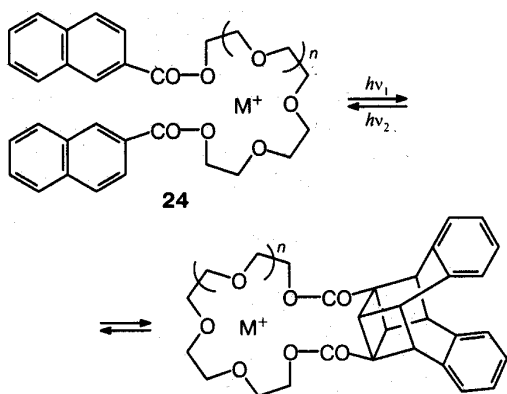
вания показали способность циклоаддукта к селективному связыванию катиона Na^+ (схема 13).

В соединении **23** два антраценовых остатка связаны двумя полиэфирными цепочками³⁵. Внутримолекулярное фотоциклоприсоединение в этом случае протекает особенно быстро в присутствии темплатного иона Na^+ .

**23**

Было исследовано фотоиндуцированное циклоприсоединение в MeOH в присутствии катионов щелочных и редкоземельных металлов олигомеров полиэтиленгликолей, содержащих в качестве терминальных групп нафталиновые остатки (**24**).³⁶ Фотооблучение соединений приводило к образованию кубаноподобных циклоаддуктов, причем наблюдалась выраженная зависимость квантового выхода реакции от природы щелочного металла (схема 14). Эффективность протекания реакции зависела также от длины полиэфирной цепочки (табл. 1). Все эти данные указывают на то, что полиэфирная цепочка соединений вовлекается в процесс комплексообразования с катионом металла. В результате необходимая для эффективного протекания реакции циклоприсоединения определенная взаимная ориентация нафталиновых остатков достаточно сильно зависит от размера катиона металла и длины полиэфирной цепи.

Схема 14



Фотообратимость реакции циклоприсоединения краунсодержащих производных антрацена высока, однако синтез этих соединений довольно сложен, что ограничивает возможности их практического использования.

3.2. [2+2]-Фотоциклоприсоединение

[2+2]-Циклоприсоединение может быть использовано для получения нового типа фотоперключае-

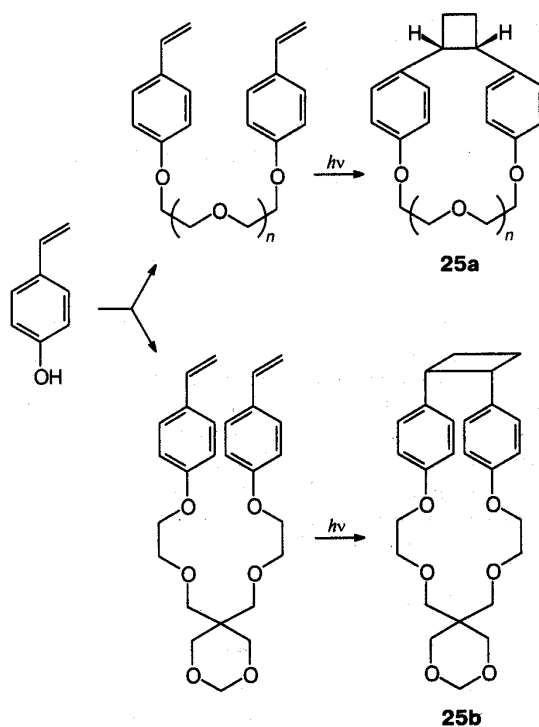
Таблица 1. Относительный квантовый выход (η) фотоциклоприсоединения **24** в MeOH в присутствии хлоридов щелочных металлов (MCl)^{*}

n	η				
	24	24 + Li^+	24 + Na^+	24 + K^+	24 + Cs^+
4	0.34	1.00	1.31	1.16	1.12
10	1.45	1.00	1.03	1.28	1.37

^{*} Условия: $[\mathbf{24}] = 2.70 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л⁻¹; $[\text{MCl}] = 1.14 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹ (см. схему 14).

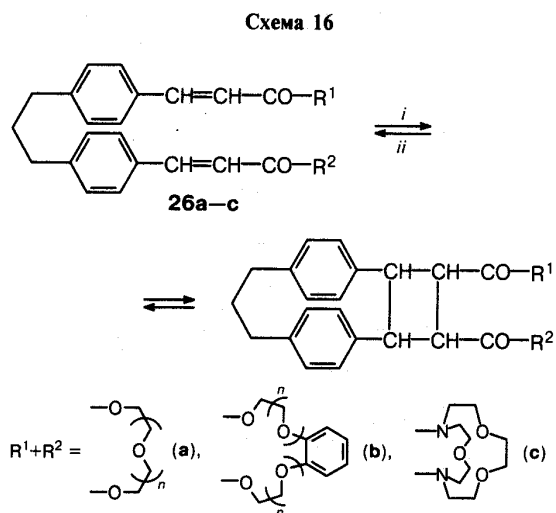
мых краун-эфиров, содержащих бензольные циклы, способные ориентироваться в пространстве друг напротив друга. Примеров такого типа краун-эфиров не так много^{37,38}. Новые краунсодержащие циклофаны **25a,b** были получены с использованием внутримолекулярной реакции [2+2]-циклоприсоединения (схема 15)^{39a,b}. При фотохимических исследованиях исходных соединений было найдено, что реакция циклоприсоединения протекает с высоким квантовым выходом. Добавление ионов щелочного металла увеличивает выход циклоаддукта благодаря темплатному эффекту.

Схема 15



Краунсодержащие циклобутаны, которые образуются в результате внутримолекулярного [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП), представляют интерес в качестве фотоперключаемых комплексонов^{40a-d}. Однако было найдено, что упомянутая выше реакция необратима. Возможность фотообратимого расщепления краунсодержащих циклобутанов была продемонстрирована на примере других соединений^{41a-c}. Облучение растворов краун-эфиров **26a-c**

в MeCN светом ($\lambda = 300$ нм) привело к образованию продуктов внутримолекулярного циклоприсоединения с выходом более 90% (схема 16). При облучении полученных циклобутанов УФ-светом с $\lambda = 220$ нм образуются исходные соединения. Выходы в обратной реакции были намного меньше (до 30%) из-за протекания побочных процессов.

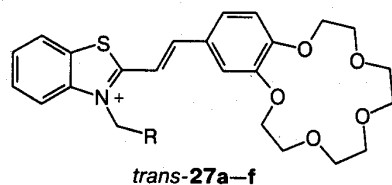


i. $h\nu$ ($\lambda = 300$ нм); *ii.* $h\nu$ ($\lambda = 220$ нм).

Стереохимия основного продукта согласованной реакции ФЦП алкенов, протекающей с участием низшего возбужденного синглетного состояния одной из двух реагирующих молекул, определяется с учетом орбитальной симметрии и орбитального перекрытия⁴². В растворе эти межмолекулярные реакции протекают с низким квантовым выходом, поскольку взаимодействие реагентов является бимолекулярной реакцией, а возбужденное состояние быстро дезактивируется, что обусловлено протеканием конкурирующих процессов, в первую очередь, реакции *транс-цис*-фотоизомеризации. Для межмолекулярных реакций ФЦП характерна, как правило, низкая регио- и стереоселективность, так как взаимодействующие молекулы могут иметь различную взаимную ориентацию.

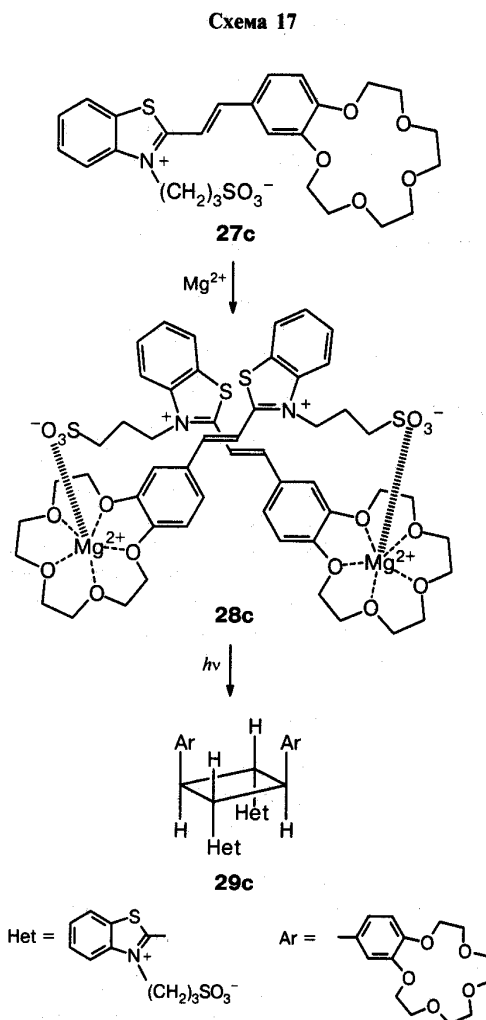
Перспективным инструментом управления регио- и стереоселективностью ФЦП, а также эффективностью его протекания может стать самопроизвольная сборка алкенов в супрамолекулярную структуру с такой предорганизацией реагентов, при которой взаимная пространственная ориентация молекул будет благоприятствовать образованию с высоким выходом только одного изомера циклобутана.

Эта идея была реализована на примере краунсодержащих стироловых красителей (КСК) **27a–f**.⁴³



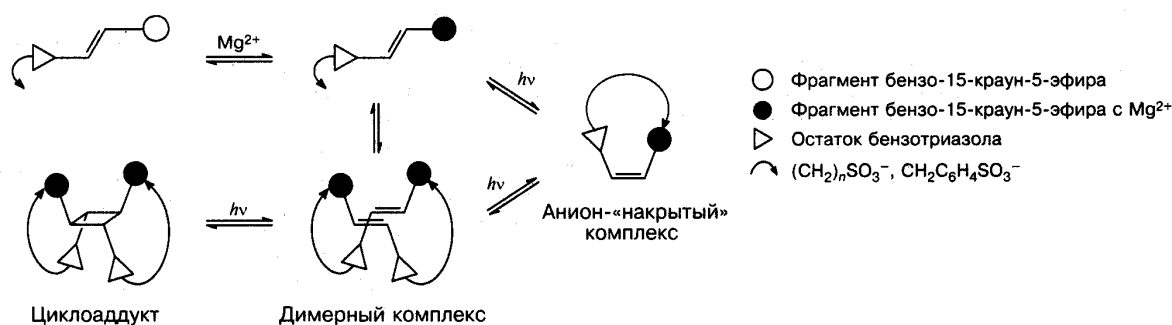
R = Me (противоион ClO_4^-) (a), CH_2SO_3^- (b), $(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^-$ (c), $(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ (d), *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ (e), *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ (f)

Соединения **27c–f**, имеющие бетаиновую структуру, образуют в присутствии ионов Mg^{2+} супрамолекулярные димеры с перекрестным расположением молекул (*анти*-«голова-к-хвосту») за счет межмолекулярного взаимодействия сульфогруппы одной молекулы и иона Mg^{2+} , находящегося в краун-полости другой молекулы⁴⁴. Показано^{45–48}, что при фотооблучении растворов димера **27c** протекает стереоспецифическое ФЦП, которое приводит исключительно к образованию только одного из 11 возможных производных циклобутана **29c**, ожидаемого в соответствии с согласованным супраповерхностно-супраповерхностным (s,s) присоединением реагентов (схема 17). Следует отметить, что *trans*-**27a–f** в отсутствие катионов щелочно-земельных металлов, а также комплексы *trans*-**27a,b** с Mg^{2+} , Ca^{2+} или Ba^{2+} не вступают в реакцию ФЦП даже в насыщенных растворах. Переход от спейсеров с гибкой полиметиленовой цепочкой различной длины к *N*-заместителям с жестко ориентированной в пространстве сульфогруппой позволяет рассчитывать на увеличение эффективности этих фотореакций и повлиять на выбор пути превращения КСК.



Краунсодержащие стироловые красители **27c–f** способны образовывать анион-«накрытые» комплек-

Схема 18



сы при *транс-цис*-изомеризации благодаря взаимодействию сульфогруппы *N*-заместителя (спейсера) с катионом металла в краун-эфирной полости (схема 18). Полученные данные позволяют также объяснить причины, по которым *Z*-изомер **27b** не способен давать устойчивый анион-«накрытый» комплекс. Следует отметить, что в случае *Z*-изомеров значительно ярче проявляется влияние строения спейсера на устойчивость комплексов. В первую очередь это относится к КСК с конформационно жесткими спейсерами. Например, отношение констант устойчивости анион-«накрытых» комплексов (*Z*-**27f**)· Mg^{2+} и (*Z*-**27e**)· Mg^{2+} составляет ~500.

Можно было предположить, что вариация структуры КСК дает возможность изменять пространственное строение супрамолекулярного димерного комплекса в желаемом направлении и таким образом управлять эффективностью взаимодействия и стереохимией конечного продукта ФЦП⁴⁹.

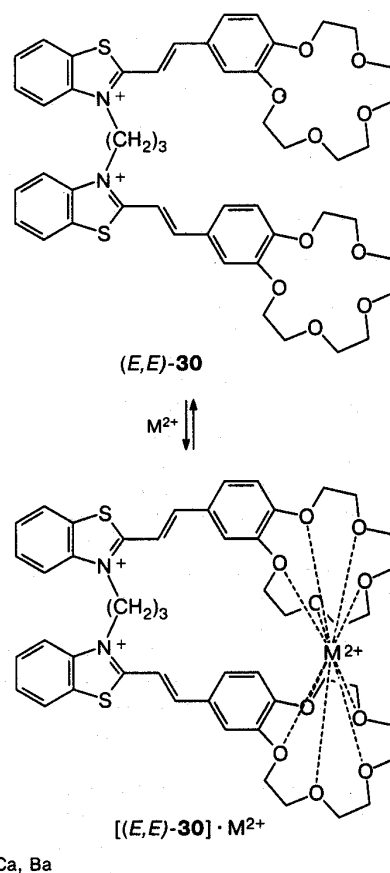
С этой целью был синтезирован бискраунсодержащий стироловый краситель (*E,E*)-**30**, имеющий структуру и свойства молекулярного пинцета. Краситель (*E,E*)-**30** с катионами Ca^{2+} и Ba^{2+} в растворе в MeCN образует внутримолекулярные сэндвичевые комплексы (схема 19)^{50,51}.

Спонтанная самосборка бис-КСК **30** и катионов металла большого ионного радиуса в сэндвичевые комплексы, которая приводит в результате к стэкинг-взаимодействию ненасыщенных фрагментов красителя, расположенных по типу «голова-к-голове», дает еще один метод управления эффективностью и стереоселективностью внутримолекулярного ФЦП с образованием циклобутанов. Действительно, в случае комплексов Ba^{2+} с бис-КСК **30** продолжительный фотолиз фотостационарной смеси геометрических изомеров ведет к полному расходу красителя.

С помощью спектроскопии ЯМР ¹H с использованием двумерных методик COSY и NOESY среди полученных фотопродуктов было обнаружено два изомерных краунсодержащих производных циклобутана **30a** и **30b** в соотношении 17 : 83 (схема 20).

Показано⁵², что изомерные хромогенные 15-краун-5-эфиры хинолинового ряда вступают в MeCN в реакцию ФЦП с образованием производных циклобутана только в присутствии $Mg(ClO_4)_2$ или $Ca(ClO_4)_2$. Переход от красителя, содержащего замещенный по положению 2 хинолиновый остаток, к красителю, содержащему замещенный по положе-

Схема 19



нию 4 хинолиновый остаток, приводит к принципиальному изменению направления реакции ФЦП (схема 21). Квантовый выход ФЦП красителя **31** мал и составляет 0.0007. В случае ФЦП **32** квантовый выход значительно больше, что указывает на то, что степень димеризации комплексов этого красителя остается высокой даже в очень разбавленных растворах и что пространственная структура димерных комплексов, по-видимому, благоприятна для ФЦП.

Для исследования ФЦП комплексов КСК с катионами металлов были использованы методы молекулярной механики^{53–55}. Этот подход позволяет предсказать стереохимию производных циклобутана в соответствии с рассчитанными преимущественно-

Схема 20

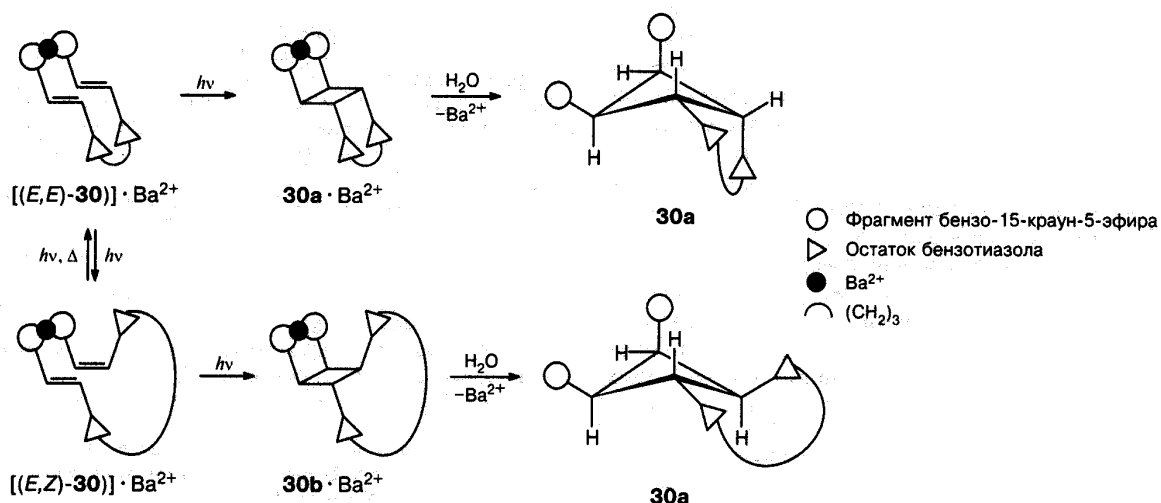
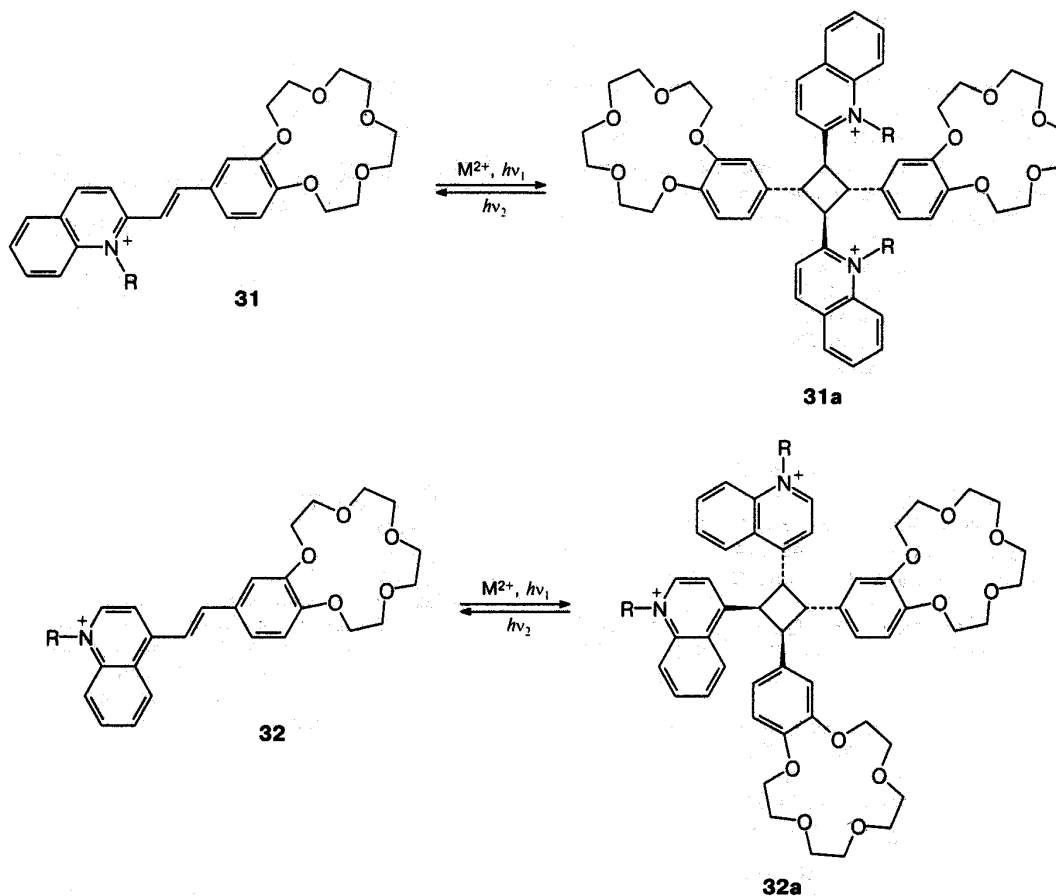


Схема 21



M = Mg, Ca, Ba; R = (CH₂)_nSO₃⁻; n = 3, 4.

Примечание: 31a — изомер *анти*-«голова-к-хвосту», 32a — изомер *син*-«голова-к-голове».

ми конформациями димерных супрамолекулярных комплексов.

4. Заключение

Результаты исследований нескольких групп ученых продемонстрировали, что фотохромные краун-

эферы представляют собой новый класс фотохромных молекул, для которых можно предположить ряд перспективных применений. Для этих соединений можно ожидать существенного влияния комплексообразования на спектральные характеристики молекул и кинетику фотопревращений. Наоборот, кон-

формационные превращения молекул, которые сопровождают фотореакцию, сильно влияют на способность молекул связывать катионы металлов. Это означает, что для данного типа систем становится возможным фотоуправляемое комплексобразование. Полученные результаты могут быть распространены на новые серии фотохромных систем. Важнейшими целями будущих исследований могут быть: синтез новых соединений; более обширные и более детальные исследования их физико-химических свойств для того, чтобы найти корреляции структура—свойство; модификация уже известных систем для включения их физически или химически в жидкие кристаллы или полимеры с целью создания новых полезных материалов, основанных на новых фотохромных молекулах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 99-03-33064, № 00-03-32898) и INTAS (грант 97-31193).

Список литературы

1. *Photochromism*, Ed. G. H. Brown, Wiley-Interscience, New York, 1971.
2. H. Dürr, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 413.
3. *Photochromism: Molecules and Systems*, Eds. H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Elsevier Amsterdam, 1990.
4. *Applied Photochromic Polymer Systems*, Ed. C. B. McArdle, Blackie, New York, 1992.
5. *Cation Binding by Macrocycles. Complexation of Cationic Species by Crown Ethers*, Eds. Y. Inoue and G. W. Gokel, Marcel Dekker, Inc., New York—Basel, 1990.
6. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Eds. J. C. Crano and R. Guglielmetti, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1999.
7. H. Dürr and G. Hauck, *Deutsche Offenlegungs Schrift Pat. 29 06 193.6*, 1979, 234.
8. H. Dürr, A. Thome, C. Kranz, and S. Bossman, *J. Phys. Org. Chem.*, 1992, 111.
9. a) H. Dürr and C. Kranz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, **246**, 135; b) H. Dürr, *Chimia*, 1994, **48**, 514.
10. H. Dürr, C. Kranz, and H. Kilburg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **298**, 89.
11. M. Inouye, M. Ueno, K. Tsuchiya, N. Nakayama, T. Konishi, and T. Kitao, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 5377.
12. K. Kimura, T. Yamashita, and M. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1992, 613.
13. S.-H. Lui and Ch.-T. Wu, *The 3rd Int. Symp. on Organic Photochromism*, Fukuoka, Japan, 1999, 92.
14. M. Tanaka, K. Kamada, and K. Kimura, *The 3rd Int. Symp. on Organic Photochromism*, Fukuoka, Japan, 1999, 94.
15. H. Sasaki, A. Ueno, J.-I. Anzai, and T. Osa, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 1986, **59**, 1953.
16. K. Kimura, T. Teranishi, M. Yokoyama, S. Yajima, S. Miyake, H. Sakamoto, and M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 199.
17. S.-H. Lui and Ch.-T. Wu, *Proc. 3rd Int. Symp. on Organic Photochromism*, Fukuoka, Japan, 1999, 93.
18. D.-X. Wu, P.-F. Xia, and H.-M. Zhao, *Youji Huaxue*, 1992, **12**, 76.
19. В. Б. Назаров, И. А. Солдатенкова, М. В. Алфимов, П. Ларезини, А. Самат, Р. Гуглиелмини, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1996, 2220 [*Russ. Chem. Bull.*, 1996, **45**, 2105 (Engl. Transl.)].
20. О. А. Федорова, С. П. Громов, Ю. П. Строкач, Ю. В. Першина, С. А. Сергеев, В. А. Барачевский, Ж. Пепе, А. Самат, Р. Гуглиелметти, М. А. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1999, 1974 [*Russ. Chem. Bull.*, 1999, **48**, 1950 (Engl. Transl.)].
21. О. А. Федорова, С. П. Громов, Ю. В. Строкач, Ю. В. Першина, С. А. Сергеев, В. А. Барачевский, Ж. Пепе, А. Самат, and Р. Guglielmetti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 1950.
22. J. C. Crano, T. Flood, D. Knowles, A. Kumar, and B. Van Gemert, *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68**, 1395.
23. Y. Hirshberg and E. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5931.
24. B. Van Gemert, M. Bergomi, and D. Knowles, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, **246**, 67.
25. M. T. Stauffer, D. B. Knowles, C. Brennan, L. Funderburk, F.-T. Lin, and S. G. Weber, *Chem. Commun.*, 1997, 287.
26. A. Santiago and R. S. Beker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3654.
27. Ya. Yokoyama, M. Kubo, Ya. Yokoama, T. Ohmori, T. Okuyama, and S. Uchida, *Proc. 3rd Int. Symp. on Organic Photochromism, November 14–18, 1999*, 83.
28. Z. Guo, G. Wang, Yi. Tang, and X. Song, *Liebigs Ann./Recueil*, 1997, 941.
29. J. Saltiel and J. L. Charlton, in *Rearrangement in Ground and Excited States*, Ed. P. de Mayo, Academic Press, New York, 1980, **3**, 25.
30. K. Uchida, S. Nakamura, and M. Irie, *Res. Chem. Intermed.*, 1995, **21**, 861.
31. S. Frayssé, C. Coudert, and J.-P. Launay, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 7873.
32. a) M. Takeshita, C. F. Soong, and M. Irie, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 7717; b) M. Takeshita and M. Irie, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 6643.
33. H. Bouas-Laurent, A. Castellán, and J.-P. Desvergne, *Pure Appl. Chem.*, 1980, **52**, 2633.
34. I. Yamashita, M. Fujii, T. Kaneda, S. Misumi, and T. Otsuba, *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 541.
35. H. Bouas-Laurent, A. Castellán, M. Daney, J.-P. Desvergne, G. Guinand, P. Marsua, and M.-H. Riffaund, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 315.
36. Ch.-H. Tung and L.-Zh. Wu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**, 1381.
37. R. C. Helgenson, T. L. Tarnowski, J. M. Timko, and D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 6411.
38. N. Kawashima, T. Kawashima, T. Otubo, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 1978, **19**, 5025.
39. a) S. Inokuma, T. Yamamoto, and J. Nishimura, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 97; b) S. Inokuma, T. Yasuda, S. Araki, S. Sakai, and J. Nishimura, *Chem. Lett.*, 1994, 201.
40. a) A. J. Ors and R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 315; b) M. Shirai, A. Ueda, and M. Tanabe, *Macromol. Chem.*, 1985, **186**, 493; c) M. Shirai, J. Orikata, and M. Tanaka, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1983, **4**, 65; d) K. Hiratana and S. Aiba, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 1984, **57**, 2657.
41. a) S. Akabori, Y. Habata, M. Nakasawa, Y. Yamada, Y. Shindo, T. Sugimura, and S. Sato, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 1987, **60**, 3453; b) S. Akabori, T. Kumagai, Y. Habata, and S. Sato, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 1988, **61**, 2459; c) S. Akabori, T. Kumagai, Y. Habata, and S. Sato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 661; d) S. Akabori, T. Kumagai, Y. Habata, and S. Sato, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1989, 1497.
42. M. Nogradi, *Stereochemistry*, Akademiai Kiado, Budapest, 1981, Ch. 6.
43. С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1997, 641 [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, **46**, 611 (Engl. Transl.)].
44. A. V. Barzykin, M. A. Fox, E. N. Ushakov, O. B. Stanislavsky, S. P. Gromov, O. A. Fedorova, and M. V. Alfimov, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6381.

45. S. P. Gromov, O. A. Fedorova, and M. V. Alfimov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, **246**, 183.
46. М. В. Алфимов, С. П. Громов, О. Б. Станиславский, Е. Н. Ушаков, О. А. Федорова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1993, 1449 [*Russ. Chem. Bull.*, 1993, **42**, 1385 (Engl. Transl.)].
47. С. П. Громов, О. А. Федорова, Е. Н. Ушаков, И. И. Баскин, А. В. Линдеман, Е. В. Малышева, Т. А. Балашова, А. С. Арсеньев, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1998, 99 [*Russ. Chem. Bull.*, 1998, **47**, 97 (Engl. Transl.)].
48. S. P. Gromov, O. A. Fedorova, E. N. Ushakov, A. V. Buevich, I. I. Baskin, Yu. V. Pershina, B. Eliasson, U. Edlund, and M. V. Alfimov, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 1323.
49. С. П. Громов, Е. Н. Ушаков, О. А. Федорова, А. В. Бувевич, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1996, 693 [*Russ. Chem. Bull.*, 1996, **45**, 654 (Engl. Transl.)].
50. E. N. Ushakov, S. P. Gromov, A. V. Buevich, I. I. Baskin, O. A. Fedorova, A. I. Vedernikov, M. V. Alfimov, B. Eliasson, and U. Edlund, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 601.
51. E. N. Ushakov, S. P. Gromov, O. A. Fedorova, Yu. V. Pershina, M. V. Alfimov, F. Barigelletti, L. Flamigni, and V. Balzani, *J. Phys. Chem. A*, 1999, 1188.
52. С. П. Громов, О. А. Федорова, Е. Н. Ушаков, А. В. Бувевич, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1995, 2225 [*Russ. Chem. Bull.*, 1995, **44**, 2131 (Engl. Transl.)].
53. И. И. Баскин, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Докл. АН*, 1994, **335**, 313 [*Dokl. Phys. Chem.*, 1994 (Engl. Transl.)].
54. А. Я. Фрейдзон, И. И. Баскин, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1998, 2185 [*Russ. Chem. Bull.*, 1998, **47**, 2117 (Engl. Transl.)].
55. I. I. Baskin, A. Ya. Freidzon, A. A. Bagatur'yants, S. P. Gromov, and M. V. Alfimov, *Internet J. Chem.*, 1998, **1**, 19 (www.ijc.com/articles/1998v1/19/).

Поступила в редакцию 31 января 2001;
после доработки — 24 апреля 2001