

УДК 541.49:547.642

Кинетический и термодинамический анализ комплексования ионов металлов с мероцианинами фотохромных спиропиранов*

М. И. Захарова, В. Пимиента, А. В. Метелица, В. И. Минкин, Ж.-К. Мишо

МАРИАННА ИГОРЕВНА ЗАХАРОВА — младший научный сотрудник лаборатории фотохимии НИИ физической и органической химии Южного Федерального Университета (НИИФОХ ЮФУ). Область научных интересов: органическая фотохимия, фотохромные соединения и материалы.

ВЕРОНИКА ПИМИЕНТА (VERONIQUE PIMIENTA) — старший исследователь в группе доктора Ж.-К. Мишо Университета Поля Сабатье (Тулуза, Франция). Область научных интересов: кинетика реакций фотохромных соединений и перенос гетерополярных соединений в бифазных системах жидкость-жидкость. E-mail PIMIENTA@CHIMIE.UPS-TLSE.FR

АНАТОЛИЙ ВИКТОРОВИЧ МЕТЕЛИЦА — кандидат химических наук, заведующий лабораторией фотохимии НИИФОХ ЮФУ. Область научных интересов: органическая фотохимия, люминесценция органических соединений, фотохромные соединения и материалы.

ВЛАДИМИР ИСААКОВИЧ МИНКИН — академик, директор НИИФОХ ЮФУ, заместитель председателя Президиума ИОНЦ РАН, заведующий кафедрой химии природных и высокомолекулярных соединений ЮФУ, член Королевского химического общества (Великобритания) и Всемирной ассоциации теоретической органической химии, почетный доктор Средиземноморского университета (Франция). Область научных интересов: квантовая органическая химия, фотохромизм, стереодинамика металлокоординационных соединений.

ЖАН-КЛОД МИШО (JEAN CLAUDE MICHEAU) — доктор философии по химии, инженер-химик в Высшей национальной химической школе. Награжден бронзовой медалью Национального центра научных исследований Франции. Автор более 130 научных публикаций. Член Европейской фотохимической ассоциации и Международного общества по происхождению жизни. Область научных интересов: нелинейная динамика химических процессов, фотохимия в бифазных системах жидкость-жидкость. E-mail MICHEAU@CHIMIE.UPS-TLSE.FR

UNIVERSITY PAUL SABATIER LAB. IMRCP, UMR 5623, 118 RTE DE NARBONNE TOULOUSE, HAUTE GARONNE 31062 FRANCE

344050 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, НИИФОХ ЮФУ.

Введение

Дизайн и синтез функциональных молекул, которые могли бы выступать в роли молекулярных зондов, прерывателей или передатчиков сигнала, представляет собой активно развивающуюся область исследований. Фотохромные спиропираны относятся к таким соединениям [1]. Они окрашиваются при ультрафиолетовом облучении, которое вызывает в этих соединениях внут-

римолекулярное электроциклическое превращение типа $(4n + 2)$. Разрыв C—O-связи в спиро-форме (SP) приводит к образованию открытой мероцианиновой (MC) структуры, обладающей сильным оптическим поглощением в видимой области спектра. Переход между этими двумя состояниями обратим. В темноте происходит обратная реакция замыкания цикла со специфическим временем релаксации. Некоторые спиропираны проявляют также термохромные свойства. В растворе уста-

* Перевод с французского М. Г. Гольдфельда

навивается термическое равновесие между закрытой формой *SP* и открытой формой *MC*. Чаще всего это равновесие сильно сминуто в сторону закрытой формы *SP*. Такие спиропираны самопроизвольно образуют комплексы с различными ионами металлов. Окраска самого спиропирана в полярном растворителе полностью определяется его мероцианиновым изомером. При комплексовании с ионом металла полосы поглощения существенно сдвигаются в область коротких волн (голубой сдвиг). Синтезировано множество спиропиранов, способных к комплексованию с металлами, и показано, что такое комплексование влияет на их фотохромные свойства.

Со спиропиранами проведено большое число кинетических и стационарных экспериментов с целью установления наиболее важных кинетических и термодинамических параметров систем, проявляющих фотохромные и термохромные свойства и образующих комплексы с ионами металлов. В настоящей работе мы анализируем на основе ряда опубликованных примеров различные равновесные и кинетические характеристики процессов комплексообразования между спиропиранами и ионами металлов. Особое внимание обращено на различные упрощающие допущения, использованные другими авторами для оценки кинетических и термодинамических параметров этих систем. В простейшем случае при комплексообразовании совмещаются два равновесия: термохромный переход и образование комплекса металла (*M*) с открытой, мероцианиновой формой (*MCM*) стехиометрического состава 1:1. В зависимости от структуры мероцианина и природы металла, наблюдаются и другие равновесия. В частности, с некоторыми лигандами образуются также комплексы стехиометрического состава 2:1, (*MC*)₂*M*. В случае спиропиранов, связанных с краун-эфиром, наблюдается также непосредственное комплексование металла с закрытой спироформой.

Термохромизм спиропиранов

Для большинства спиропирановых производных в растворе устанавливается равновесие между закрытой и открытой мероцианиновой формой. Хотя в принципе для этих соединений возможны многие конформации, открытая форма *MC* по-видимому присутствует в основном в виде наиболее устойчивой транс-ид-транс-

конфигурации. Тернер и Чибисов [2, 3] проанализировали ряд спиробензопиранов, замещенных нитрогруппой в положении 6 (6-нитроBIPS, схема 1) с различными другими заместителями *R*₁ и *R*₈ (табл. 1).

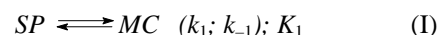
Таблица 1

Кинетические и термодинамические параметры термохромных равновесий ряда 6-нитроBIPS

Ацетон, насыщенный воздухом; 24 °С

<i>R</i> ₁	<i>R</i> ₈	τ_1, c	K_1	k_1, c^{-1}	k_{-1}, c^{-1}
CH ₃	H	83	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	57	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
CH ₃	OCH ₃	25	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
C ₂ H ₄ OH	OCH ₃	15	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$
C ₆ H ₅	OCH ₃	12	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$

Этот термохромизм может быть представлен в виде следующего равновесия (1):



Равновесие между спироформой и мероцианиновой ($[MC]/[SP] = K_1$) определяет легкую постоянную окраску раствора при комнатной температуре при недостаточном освещении, откуда следует наличие также и термохромизма. В видимой области поглощает только *MC*-форма и равновесное оптическое поглощение (Abs^{λ}_{eq}) описывает уравнение (1):

$$Abs^{\lambda}_{eq} = \epsilon^{\lambda}_{MC} [SP]_0 K_1 / (1 + K_1) \quad (1)$$

Уравнение (1) содержит два неизвестных параметра: константу равновесия K_1 и молярную экстинкцию ϵ^{λ}_{MC} . Для оценки константы равновесия по данным УФ-видимой спектроскопии надо знать ϵ^{λ}_{MC} . Константы скорости k_1 и k_{-1} связаны с константой равновесия формулой $K_1 = k_1/k_{-1}$. При УФ облучении *SP*-формы система переходит в фотостационарное состояние. После прекращения облучения система релаксирует в соответствии с кинетикой первого порядка к исходному равновесному состоянию, причем время релаксации τ_1 связано с константами скорости:

$$\tau_1 = 1/(k_1 + k_{-1}) \quad (2)$$

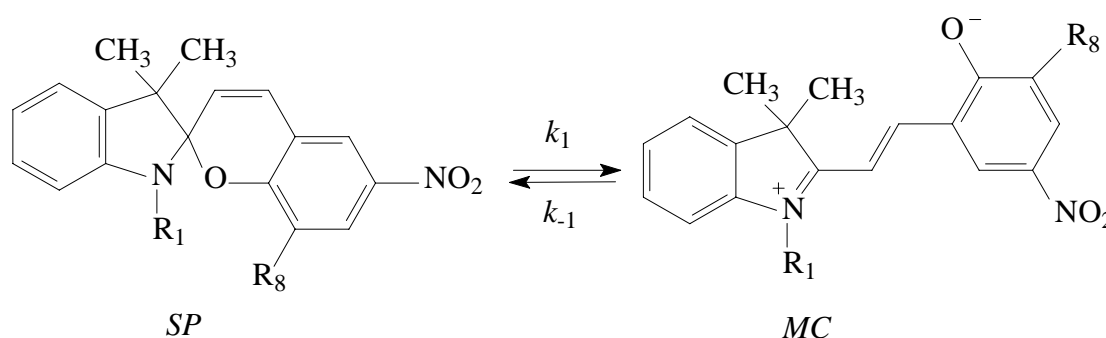


Схема 1. Термохромное равновесие в 6-нитробензопиранах

Те же авторы приводят кинетические и термодинамические параметры этого равновесия (табл. 1).

Данные табл. 1 требуют некоторого обсуждения. Чтобы получить K_1 из уравнения 1 надо знать значение ϵ_{MC}^λ . Значение K_1 , а следовательно и значения k_1 и k_{-1} зависят от величины молярной экстинкции. Авторы приняли взятые из литературы [4] значение $\epsilon_{MC}^\lambda = 4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Это значение, хотя и вполне реалистичное, не характерно для 6-нитроBIPS. За исключением времени релаксации τ_1 , остальные параметры зависят от выбранного значения ϵ_{MC} , и могут быть изменены, если бы удалось определить истинные значения молярной экстинкции. Следовало бы использовать ЯМР для независимой оценки положения термохромного равновесия. Если же концентрация мероцианина MC слишком мала для ЯМР, надо обратиться к УФ-видимым спектрам при низкой температуре образцов, предварительно облученных УФ [5].

Такой подход представляет интерес в том числе и потому, что термохромное равновесие составляет основу комплексования спиропиранов с металлами. Поскольку эти равновесия сопряжены, определить параметры каждого из них непосредственно в такой сложной системе затруднительно. Другими словами, не располагая точными оценками параметров термохромного равновесия, невозможно определить параметры комплексообразования.

Комплексование ионов металлов с мероцианинами

Замещение электронодонорным гетероатомом в положение 8, т.е. в орто-положение относительно фенолят-иона димера, приводит к возможности образования бидентатного лиганда на основе мероцианина.

Спиропираны, замещенные метокси-группой в положение 8

На схеме 2 показан простой способ получения ком-

плексообразующей группы в положении 8, этот способ состоит в замещении на метокси-группу. При стехиометрии комплекса MCM 1:1 атом металла стабилизируется многочисленными молекулами растворителя (см. работы [2, 3]).

Комплексование мероцианина с ионом металла имеет важные следствия. Поскольку в комплексовании участвует множество электронов, последние менее доступны для делокализации и можно ожидать повышения уровня энергии возбужденного состояния мероцианина. Действительно, при комплексовании наблюдается коротковолновый сдвиг в спектрах поглощения. Образование металлокомплекса должно также повлиять и на кинетику термохромных переходов. После УФ облучения раствора $SP + M$ наблюдается увеличение времени релаксации закрытия цикла, поскольку часть мероцианина связана в более устойчивый комплекс [6]. Табл. 2 иллюстрирует голубой спектральный сдвиг и замедление релаксации для различных металлокомплексов 6-нитроBIPS с $R_1 = \text{CH}_3$ и $R_8 = \text{OCH}_3$.

Эти результаты показывают, что наиболее существенные изменения максимума поглощения и кинетики релаксации наблюдаются для Cu(II) и Pb(II) .

Оценка концентрации комплекса в равновесии

Для лучшего понимания кинетики и термодинамики образования комплексов состава 1:1 необходимы некоторые несложные математические преобразования.

Схема 2 может быть представлена в виде равновесия (II):



Алгебраический анализ двух сопряженных равновесий (I) и (II) основывается на законе действующих масс и уравнении материального баланса:

$$[MC]/[SP] = K_1 \quad (3)$$

Таблица 2

Влияние комплексования с двухзарядными ионами металлов на максимум поглощения и время релаксации открытой формы спиропирана после УФ облучения [3].

$R_1 = \text{CH}_3, R_8 = \text{OCH}_3, [SP]_0 = [M]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ в ацетоне, насыщенном воздухом

	—	Mg ^(II)	Mn ^(II)	Co ^(II)	Ni ^(II)	Cu ^(II)	Zn ^(II)	Cd ^(II)	Pb ^(II)
$\lambda, \text{ nm}$	580	500	496	490	492	485	478	495	485
$\tau, \text{ c}$	25	35	110	160	50	250	200	120	300

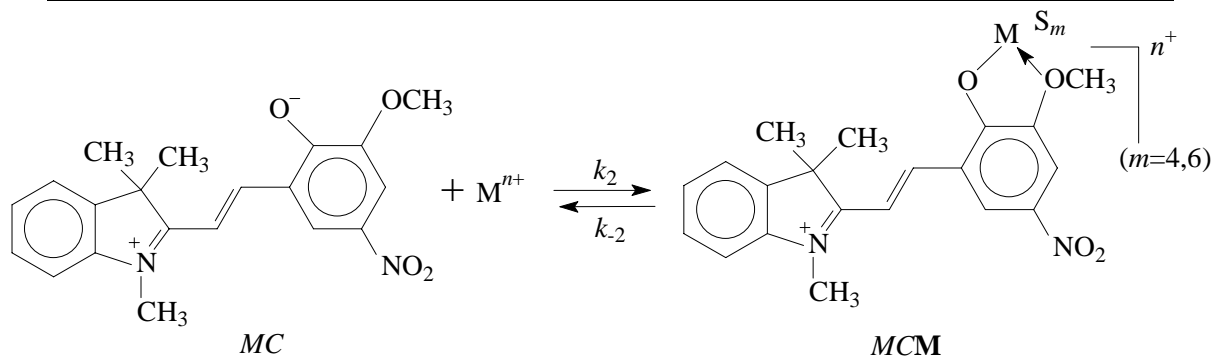


Схема 2. Комплексование иона металла с 6-нитро-8-метоксимероцианином: Стехиометрия MCM 1:1, комплекс стабилизирован 4-6 молекулами растворителя

$$[MCM]/([MC] \cdot [M]) = K_2 \quad (4)$$

$$[SP]_0 = [SP] + [MC] + [MCM] \quad (5)$$

При избытке ионов металла из уравнений (3—5) можно получить уравнение (6):

$$[MCM]/[SP]_0 = K_1 K_2 [M]_0 / (1 + K_1 + K_1 K_2 [M]_0) \quad (6)$$

Уравнение (6) показывает, что K_1 и K_2 зависимые величины.

Если равновесие (I) лишь незначительно сдвинуто в сторону мероцианиновой формы ($K_1 \ll 1$), концентрация $[MC]$ мала и комплексование идет очень медленно. В этих условиях более значительное и быстрое комплексование может быть достигнуто за счет УФ облучения спиропирана SP .

Оценка кинетических параметров комплексообразования

После прекращения УФ облучения система возвращается в исходное состояние. Исходя из дифференциальных уравнений для равновесий (I) и (II) при некоторых упрощающих допущениях можно получить выражение для времени релаксации MCM .

$$d[MC]/dt = k_1[SP] - k_{-1}[MC] - k_2[MC] \cdot [M] + k_{-2}[MCM] \quad (7)$$

$$d[MCM]/dt = k_2[MC] \cdot [M] - k_{-2}[MCM] \quad (8)$$

Первое упрощающее допущение состоит в использовании квазистационарного приближения применительно к концентрации MC , т.е. $d[MC]/dt = 0$, следовательно:

$$[MC]_{QSS} = (k_1[SP] + k_{-2}[MCM]) / (k_{-1} + k_2[M])$$

Принимая далее $[SP] \approx [SP]_0 - [MCM]$ и $[M] \approx [M]_0$, получаем:

$$[MC]_{QSS} \approx (k_1[SP]_0 + (k_{-2} - k_1)[MCM]) / (k_{-1} + k_2[M]_0) \quad (9)$$

Далее, подставляя $[MC]$ и $[M]$ в уравнение (8), получаем:

$$d[MCM]/dt = [- (1 + K_1 K_2 [M]_0) [MCM] + K_1 K_2 [M]_0 / ((1/k_{-2}) + K_2 [M]_0 / k_{-1})] \quad (10)$$

Уравнение (10) можно написать в виде уравнения скорости реакции первого порядка.

$$d[MCM]/dt = -k_{obs} [MCM] + const$$

Эффективное время релаксации MCM определяется в основном равновесием (II) и уравнением (11):

$$\tau_{app} = 1/k_{obs} = ((1/k_{-2}) + K_2 [M]_0 / k_{-1}) / (1 + K_1 K_2 [M]_0) \quad (11)$$

Кинетические и термодинамические параметры комплексообразования 6-нитроBIPS

В табл. 3 приведены некоторые константы равновесия и константы скорости комплексообразования в системах с различными двух- и трехзарядными ионами металлов по материалам работы [3]. Процент комплексообразования оценивали после облучения Nd:YAG лазером при 354 нм.

Уравнение (6) показывает, что определение K_2 требует знания концентрации комплекса $[MCM]$. Эта концентрация была рассчитана по поглощению в предположении, что молярная экстинкция $\epsilon_{MCM} = (3 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Определение времени релаксации τ_{app} требует измерений с применением высокоскоростной спектроскопии с кинетическим разрешением порядка микросекунд. С помощью этого метода можно получить константу скорости k_{-2} в присутствии иона металла по уравнению (11) и далее определить константу скорости реакции второго порядка ($k_2 = K_2 k_{-2}$). Между тем, определение K_2 , а следовательно и k_2 возможно, если известны K_1 и ϵ_{MCM} .

Кроме того, как отмечает Атабекян [7], релаксация в этих сопряженных равновесиях описывается мультиэкспоненциальными функциями, другими словами, имеется более одного канала релаксации. В зависимости от характера облучения, постоянного или импульсного наблюдается быстрая или медленная релаксация.

Комплексование специфическими лигандами

Были затрачены значительные усилия для повышения чувствительности и селективности спиропиранов в реакциях комплексования ионов металлов. Один пример такого рода дают хинолинспиропираниндолины. Эти соединения были синтезированы для изучения комплексообразующей способности гидроксид-8-хинолеина [8].

Хинолинспиропираниндолины

Используя хинолинспиропираниндолины в полярных растворителях, Колинз с сотрудниками [9] показали, что равновесия комплексообразования включают в себя комплексы состава 2:1, такие как $(MC)_2M$, с двумя мероцианинами, связанными с одним и тем же ионом металла (схема 3). При экспозиции на свету наблюдалось освобождение иона металла одновременно с образова-

Таблица 3

Кинетические и термодинамические константы комплексообразования ионов металлов с 6-нитро-8-метокси BIPS.

Растворитель — ацетон, насыщенный воздухом при 24 °C; $[SP]_0 = [M]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

	Mg ^(II)	Ni ^(II)	Cu ^(II)	Zn ^(II)	Cd ^(II)	Pb ^(II)	Nd ^(III)
$K_2 (10^5 \text{ M}^{-1})$	3	0,1	0,75	0,75	0,2	0,75	1,5
$\log K_2$	5,5	4,0	4,9	4,9	4,3	4,9	5,2
% комплексообразования	75	30	70	80	30	80	95
$k_{-2}, 10^3 \text{ c}^{-1}$	2,7	3	8	10,7	50	16	3,3
$k_2, 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	8	0,3	6	8	10	12	5

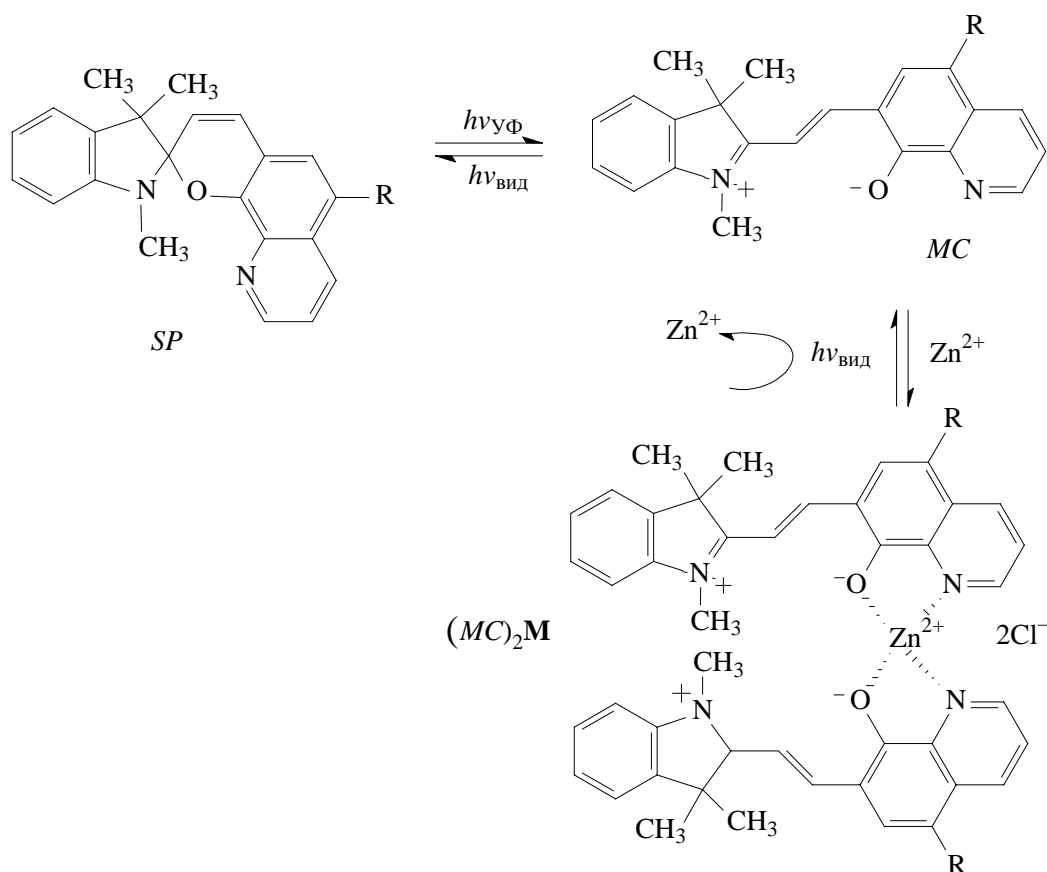


Схема 3. Фотохромизм и комплексование хинолинспиропираниндолина

нием закрытой формы органического лиганда. Затем, после прекращения освещения, ион металла вновь связывается с лигандом и система возвращается к исходному состоянию.

При R = Cl и Br, константа термохромного равновесия K_I и константы скорости k_I и k_{-I} открытия и закрытия цикла были определены с применением ЯМР при измерении кинетики релаксации в темноте в отсутствие ионов металла. Результаты, полученные в работе [10], приведены в табл. 4. Было показано, что для этих двух соединений термохромное равновесие все более смещается при переходе от толуола к хлороформу. Наблюдаемые изменения непосредственно не подчиняются ника-

кому простому правилу, основанному на известных параметрах растворителей, таких как электронодонорные или акцепторные свойства и полярность. Отсюда следует, что влияние на термохромное равновесие оказывают одновременно многие параметры растворителя.

Добавление солей Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} в раствор, содержащий SP форму, приводит к коротковолновому сдвигу полосы поглощения. Соответствующие диаграммы Жоба (*P. Job*, *Ann. Chim. Phys.*, 1928, v. 9, p. 113—130) несимметричны и имеют максимум вблизи мольной доли металла 0,3, что указывает на наличие комплексов состава 2:1. Вывод был подтвержден данными масс-спектрометрии. В этих условиях надо принять во внимание новое равновесие (III):



Таким образом, имеется три сопряженных равновесия (I—III). Чтобы упростить анализ в случае образования комплексов состава 2:1, Чернышев и соавторы [11] ограничиваются рассмотрением равновесий (II) и (III). В этом случае поглощение в УФ-видимой области можно рассчитать следующим образом.

Из (II) по закону действующих масс имеем:

$$[MCM] = K_2 [MC][M] \quad (12)$$

а из равновесия (III) следует:

$$[(MC)_2M] = K_3 [MCM][MC] \quad (13)$$

Таблица 4

Кинетические и термодинамические константы термохромного равновесия хлор- и бромхинолинспиропираниндолинов в органических растворителях при 19 °С

R; растворитель	$K_I (10^2)$	$k_I (10^2 \text{ с}^{-1})$	$k_{-I} (10^2 \text{ с}^{-1})$
Cl; толуол	1,7	0,6	35,3
Cl; ацетонитрил	8,4	1,4	16,7
Cl; хлороформ	35,4	—	—
Br; толуол	0,5	0,02	4,3
Br; ацетонитрил	6,6	1,4	21,1
Br; хлороформ	33,4	—	—

Логарифмы констант устойчивости комплексов хлорхинолинспиропираниндолина в присутствии различных ионов металлов

Растворитель — ацетон, 20 °С						
logKi	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺
logK ₂ (1:1)	6,19 ± 0,12	6,63 ± 0,12	6,87 ± 0,05	7,06 ± 0,11	7,74 ± 0,02	8,09 ± 0,06
logK ₃ (2:1)	5,31 ± 0,07	5,49 ± 0,05	5,12 ± 0,03	5,69 ± 0,07	5,59 ± 0,01	5,18 ± 0,04

Подставляя уравнения (12) и (13) в уравнение материального баланса ионов металла, получаем:

$$[M]_0 = [M] + [MCM] + [(MC)_2M] \quad (14)$$

Отсюда зависимость концентраций $[MCM]$ и $[(MC)_2M]$ от $[MC]$ выражается уравнениями:

$$[MCM] = K_2 [MC][M]_0 / (1 + K_2 [MC] + K_2 K_3 [MC]^2) \quad (15)$$

и

$$[(MC)_2M] = K_2 K_3 [MC]^2 [M]_0 / (1 + K_2 [MC] + K_2 K_3 [MC]^2) \quad (16)$$

Согласно закону Ламберта—Беера:

$$Abs = \epsilon_{MC}[MC] + \epsilon_M[M] + \epsilon_{MCM}[MCM] + \epsilon_{(MC)_2M}[(MC)_2M] \quad (17)$$

Уравнение (17) невозможно использовать напрямую, поскольку оно содержит слишком много неизвестных. Чтобы обойти эту проблему, в работе [11] использовали численный метод последовательных итераций. Зависимость поглощения от концентрации металла определяли на различных характеристических длинах волн. Параметры модели уточнялись путем минимизации функции: $F = \sum_i \sum_j (Abs_{расч} - Abs_{набл})^2$ где i число решений, а j — число длин волн, при которых проводилось измерение. Для соединений с R = Cl в ацетоне были получены оценки K_2 и K_3 для ряда металлов. Результаты представлены в табл. 5.

Эти результаты показывают, что самый устойчивый комплекс состава 1:1 образуется с Cu(II). Для комплексов состава 2:1 константа устойчивости на 1—3 порядка меньше, независимо от природы металла.

Спиропираны, замещенные дифенилоксазолом

Чернышев и соавторы [12] использовали свой подход также к ряду спиропиранов, замещенных дифенилоксазолом (DPO) (схема 4) в присутствии различных двухзарядных ионов металлов.

Для этих соединений образование комплекса $(MC)_2M$ зависит от природы металла. Для менее реакционноспособных ионов Zn(II), Mn(II) и Cd(II) наблюдалось только образование комплексов состава 1:1. Поэтому в данном случае можно было при определении K_2 ограничиться только рассмотрением равновесия (II). Соответствующие преобразования выглядят следующим образом.

При степени превращения x из закона действующих масс получаем:

$$K_2 = x / \{ ([MC]_0 - x)([M]_0 - x) \} \quad (18)$$

что эквивалентно следующему уравнению второго порядка:

$$x^2 - x((1/K_2) + [MC]_0 + [M]_0) + ([MC]_0[M]_0) = 0 \quad (19)$$

для которого решение $x < [M]_0$ имеет вид:

$$x = \{ ([1/K_2] + [MC]_0 + [M]_0) - (([1/K_2] + [MC]_0 + [M]_0)^2 - 4[MC]_0[M]_0)^{1/2} \} / 2 \quad (20)$$

Принимая во внимание закон Ламберта—Беера (21)

$$Abs = \epsilon_{MC}[MC] + \epsilon_M[M] + \epsilon_{MCM}[MCM] \quad (21)$$

Приходим к следующему уравнению 22:

$$Abs - Abs_0 = (Abs_{max} - Abs_0) \{ ([1/K_2] + [MC]_0 + [M]_0) - (([1/K_2] + [MC]_0 + [M]_0)^2 - 4[MC]_0[M]_0)^{1/2} \} / 2[M]_0 \quad (22)$$

где $Abs_0 = \epsilon_{MC}[MC]_0 + \epsilon_M[M]_0$ при $x = 0$ и $Abs_{max} = \epsilon_{MC}([MC]_0 - [M]_0) + \epsilon_{MCM}[M]_0$, если равновесие на 100% сдвинуто в сторону MCM ($x = [M]_0$).

В случае образования $(MC)_2M$ авторы использовали упомянутый ранее метод последовательных итераций. Полученные таким путем логарифмы констант устойчивости K_2 и K_3 для комплексов состава 1:1 и 2:1 для различных металлов собраны в табл. 6.

Мягкий ион Cd(II) дает менее устойчивые комплексы, чем более жесткие ионы Co(II) и Ni(II). Константы

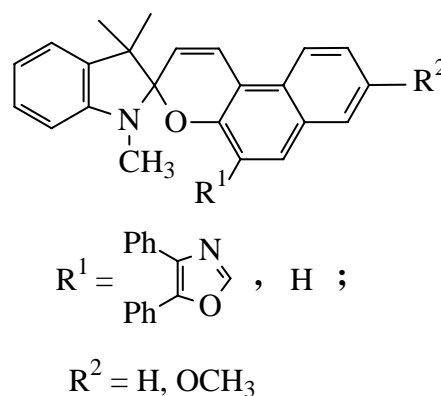


Схема 4. Спиринодолиннафтопираны, замещенные дифенилоксазолом

Таблица 6

Металл- комплексообразователь	$R^1 = \text{DPO}; R^2 = \text{H}$		$R^1 = \text{DPO}; R^2 = \text{OCH}_3$		$R^1 = \text{H}; R^2 = \text{H}$	
	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_2$	$\log K_3$
Cd	3,97	—	3,65	—		
Mn	4,47	—	4,29	—		
Zn	6,17	—	5,90	—	1,88	—
Co	6,85	4,66	6,13	4,65		
Ni	6,81	5,18	6,54	5,16		
Cu	8,75	5,21	7,24	5,16		

устойчивости комплексов состава 2:1 на порядок меньше, чем для соответствующих комплексов состава 1:1. Значения в правом столбце ($R^1 = R^2 = \text{H}$), как и ожидается, показывают очень слабое комплексообразование в отсутствие специфичных лигандов. Приведенные константы следует считать кажущимися, поскольку они зависят от положения термохромного равновесия. Можно предположить, что истинные константы несколько выше, чем кажущиеся. Вероятно, следовало бы ввести поправочный коэффициент порядка $1/K_1$. Тем не менее, относительный порядок величин не зависит от этого упрощающего допущения.

Спиропираны с краун-эфирами

Кита и соавторы [13] синтезировали множество производных спиробензопиранов с краун-эфирными группами. Влияние катионов щелочных металлов на цвет определяется различными факторами: размером короны, положением заместителя, электронными свойствами связываемого катиона, дипольным моментом мероцианина, а также длиной алкильной цепи, соединяющей спиропиран с краун-фрагментом. Учет всех этих факто-

ров должен привести к созданию новых спиробензопиранов с более высокой специфичностью и чувствительностью.

Например, если краун-эфирный фрагмент связан с бензоиндолиновым циклом, то, по данным работы [14], с ионом металла комплексуется спиро-форма, как это показано на схеме 5. Здесь в спиропиране индолиновая часть замещена на краун-эфир и связывание K^+ возможно только в закрытой системе.

Это замечательный результат, поскольку он вводит новую разновидность комплекса *SPM*, который надо принимать во внимание в некоторых случаях. Спиропираны с краун-эфирным фрагментом ведут себя классическим образом во всех отношениях: окрашивание под действием ультрафиолета, открытие цикла при комплексовании, возвращение к спироформе на видимом свете с освобождением иона металла. Однако относительный вклад описанных здесь процессов зависит от структуры лиганда, природы металла и растворителя. Шалин и соавторы [15] определили константы ассоциации ионов щелочных и щелочноземельных металлов с двумя спиропиранами, несущими краун-эфирный фраг-

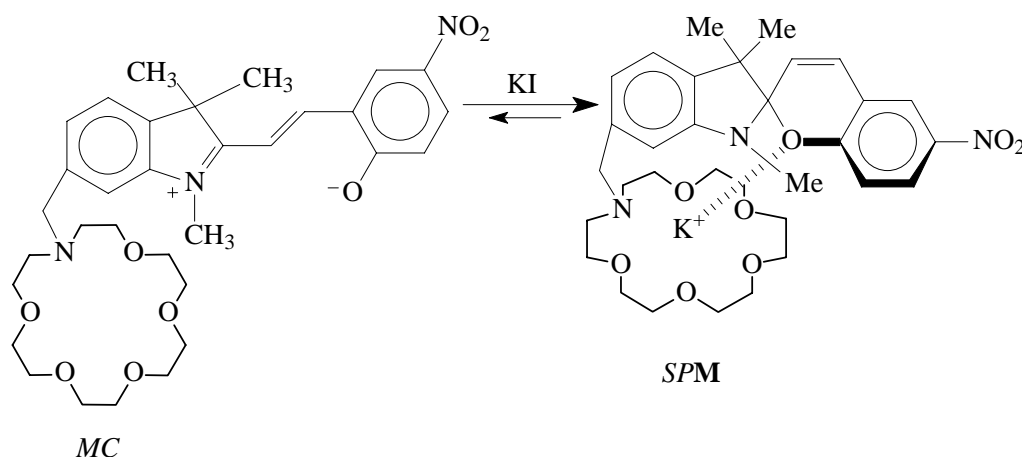


Схема 5. Обратный термохромизм, вызванный ионом металла в спиропиране

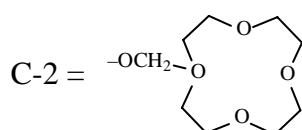
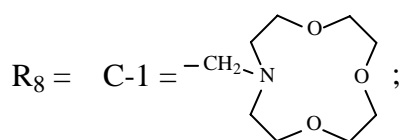
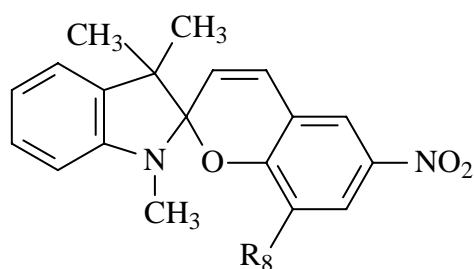


Схема 6. Спиробензопираны, замещенные краун-эфирами через моноаза-группу (С-1) и оксиметильную группу (С-2)

мент. Эти соединения представлены на схеме 6. Результаты указывают на участие в реакциях как *SPM*, так и *MCM* форм.

При анализе одновременного комплексообразования с *MC* и *SP* формами эти авторы принимали множество упрощающих допущений.

Первое упрощение состоит в том, что не учитывается факт участия в процессе частиц: *SP*, *M* и условного комплекса $C = (MCM + SPM)$, так что два равновесия группируются в одно равновесие (IV):



для которого кажущаяся константа ассоциации $K_a = [C]/([M][SP])$.

По закону Ламберта—Беера:

$$Abs = Abs_{SP} + \epsilon_C [C] \quad (23)$$

Чтобы оценить концентрацию комплекса по оптическому поглощению, авторы проводили комплексование в исходной смеси состава $[SP]_0:[M]_0 = 1:1$, принимая, что поглощение свободного спиробензопирана $Abs_{SP} = \epsilon_{SP}[SP] \approx \epsilon_{SP}[SP]_0 = \epsilon_{SP}[M]_0$.

Тогда из уравнения (23):

$$[C] = (Abs - \epsilon_{SP}[M]_0)/\epsilon_C$$

После некоторых алгебраических преобразований получаем выражение для кажущейся константы ассоциации K_a :

$$K_a = \epsilon_C(Abs - \epsilon_{SP}[M]_0)/[(\epsilon_C + \epsilon_{SP})[M]_0 - Abs]^2 \quad (24)$$

После определения ϵ_C методом насыщения это выражение использовали в работе [16] для оценки констант ассоциации (табл. 7).

По-видимому, ацетонитрил более способствует комплексованию. Краун С-1 более подходит для связывания ионов меньшего размера (Li^+), тогда как краун С-2 специфичен для более объемистых ионов (Sr^{2+} и Ba^{2+}). К промежуточным значениям следует относиться с осторожностью. Фактически эти результаты основаны на предположении, что концентрацией $[MC]$ можно пренебречь. Это не всегда верно. Например, Бунил с коллегами [16] наблюдали одновременное образование *MC* и *MCM*, даже при высокой концентрации ионов металла.

Краун-эфир, несущие два спиropирана

Комплексообразующую способность краун-производных спиropиранов можно усилить добавлением второго фотохромного фрагмента, так чтобы комплекс дополнительно стабилизировался еще одной электронодонорной фенолятной группой. Среди возможных вариаций структуры фотохрома обращает на себя внимание структура *бис-SP* (схема 7).

Был проведен масс-спектрометрический анализ . т, . я про, зводны. я Показано,я чтоя комплексообразующая способностьяс, льноязав, с, тяотяразмерааякоронья[17].я

Таблица 7

Логарифмы констант ассоциации катионов металлов с моноаза- (С-1) и оксиметил- (С-2) нитроспиробензопиранами в ацетонитриле и метаноле

Катион	С-1 в MeCN	С-1 в MeOH	С-2 в MeCN	С-2 в MeOH
Li^+	> 8	< 1,7	2,9	< 1,7
Na^+	3,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7
K^+	2,9	< 1,7	< 1,7	< 1,7
Rb^+	2,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7
Cs^+	2,6	< 1,7	< 1,7	< 1,7
Mg^{2+}	5,0	3,0	5,0	< 1,7
Ca^{2+}	5,8	4,8	7,1	3,4
Sr^{2+}	6,1	4,4	7,4	2,9
Ba^{2+}	6,0	3,8	> 8	2,9

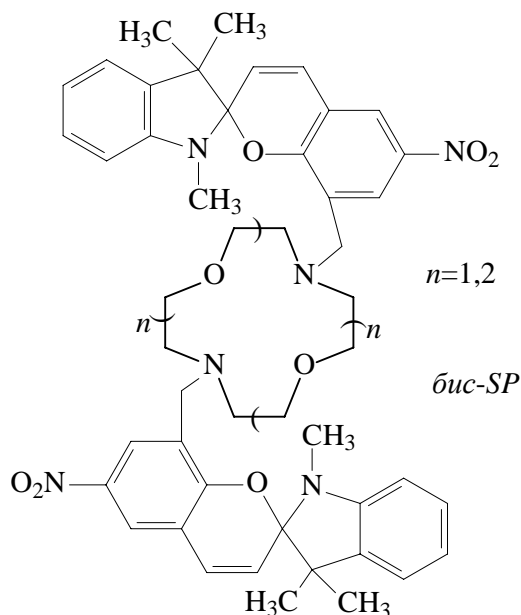


Схема 7. Структура краун-эфира с двумя спиропирами

Таблица 8

Логарифмы констант устойчивости комплексов бис-SP с ионами металлов по масс-спектрометрическим данным

Комплекс	Li ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	La ³⁺
бис-SP (n = 1)	6,62	7,80	6,66	9,17
бис-SP (n = 2)	6,85	8,38	9,00	11,4

Константы ассоциации с ионами Ca²⁺ определены методом дополнений с использованием в качестве стандарта криптана [2.2.2]. Эта добавка конкурирует с исследуемым соединением, существенно ослабляя комплексование последнего. Из этого эффекта ослабления, зная константу связывания для криптана [2.2.2], удалось оценить константу стабильности спиропиранового комплекса. Чтобы определить константы стабильности комплексов краун-спиропирана с другими металлами, эксперимент проводят в условиях конкуренции этих ионов с Ca²⁺. Полученные результаты приведены в табл. 8.

Сравнение с родительскими спиропирами по данным табл. 7 (R₈ = C-1) показывает, что для Ca²⁺ и Sr²⁺ введение второго спиропирана увеличивает константу устойчивости на один—два порядка.

Были синтезированы некоторые другие спиропираны с хелатирующими заместителями. Показано, что если заменить корону на открытую бис-амидную группу, связывающую два спиропирана, то комплексообразующая способность ослабляется на много порядков [18]. Описаны комплексы Ru и Os спиропирана с дипиридиновым заместителем [19] и комплексы Eu со спиропираном, несущим каликсареновый фрагмент [20], однако для

этих случаев константы устойчивости комплексов не были определены. Основная цель последнего исследования состояла в попытке фотокоммутации флуоресценции в присутствии ионов металла.

Заключение

Большая часть исследований в области спиропиранов была посвящена синтезу и определению структур новых соединений и их металлокомплексов [21]. Предпринимались также усилия по определению физико-химических параметров этих систем. Данный обзор показывает, что при тщательном подборе структуры спиропиранов можно получить исключительно высокие константы устойчивости металлокомплексов (>10¹¹ M⁻¹ для лантаноидов, см. табл. 8). Однако количественных данных пока недостаточно, а оценки ряда ключевых величин получены при многих упрощающих допущениях. За исключением некоторых работ последнего времени, основанных на применении численных методов и масс-спектрометрии, более ранние результаты остаются весьма приблизительными и не позволяют построить надежных корреляций структура—свойство [22]. Такие корреляции имеют определенную ценность, поскольку позволяют направить усилия синтетиков на структуры, наиболее подходящие для выполнения специфических функций. Значение этого направления исследований определяется тем обстоятельством, что координация спиропиранов с металлами открывает новый и потенциально эффективный подход для разработки систем, в которых изменение электронного состояния фотохрома связано с изменением окислительно-восстановительных, магнитных или оптических свойств центрального катиона металла. Тщательный анализ механизмов комплексообразования позволяет, с одной стороны, объяснить влияние комплексообразования на фотохромные свойства спиропиранов, а с другой — влияние фотохромных переходов на состояние иона металла. Было бы интересно использовать точные подходы к рассмотрению многочисленных соединений, синтезированных в последнее время, таких как спирооксазины [23] или диарилэтены [24], также образующих комплексы с ионами металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Guglielmetti R.J.* In: Photochromism: Molecules and Systems. Eds. H. Durr, H. Bouas-Laurent. Amsterdam: Elsevier, 1990, p. 314—466.
2. *Chibisov A.K., Gorner H.* Chem. Phys., 1998, v. 237, p. 425—442.
3. *Gorner H., Chibisov A.K.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998, v. 94(17), p. 2557—2564.
4. *Pimienta V., Lavabre D., Levy G., Samat A., Guglielmetti R., Micheau J.C.* J. Phys. Chem., 1996, v. 100, p. 4485—4490.
5. *Gaeva E.B., Pimienta V., Delbaere S., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Minkin V.I., Vermeersch G., Micheau J.C.* J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2007, v. 191, p. 114—121.
6. *Lafuma A., Chodorowski-Kimmes S., Quinn F.X., Sanchez C.* Eur. J. Inorg. Chem., 2003, p. 331—338.

7. Atabekyan L.S. High Energy Chem., 2002, v. 36(6), p. 397—404.
8. а) Phillips J.P., Mueller A., Przystal F. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87 (17), p. 4020; б) Winkler J.D., Bowen C.M., Michelet V. J. Am. Chem. Soc., 1998, v. 120, p. 3237—3242; в) Evans III L., Collins G.E., Shaffer R.E., Michelet V., Winkler J.D. Anal. Chem., 1999, v. 71, p. 5322—5327.
9. Collins G.E., Choi L.S., Ewing K.J., Michelet V., Bowen C.M., Winkler J.D. Chem. Commun., 1999, p. 321—322.
10. Voloshin N.A., Chernyshev A.V., Metelitsa A.V., Besugliy S.O., Voloshina E.N., Sadimenko L.P., Minkin V.I. ARKIVOC, 2004, v. XI, p. 16—24.
11. Chernyshev A.V., Metelitsa A.V., Gaeva E.B., Voloshin N.A., Borodkin G.S., Minkin V.I. J. Phys. Org. Chem., 2007, v. 20, p. 908—916.
12. Chernyshev A.V., Voloshin N.A., Raskita I.M., Metelitsa A.V., Minkin V.I. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2006, v. 184, p. 289—297.
13. а) Inouye M., Ueno M., Kitao T. J. Org. Chem., 1992, v. 57, p. 1639—1641; б) Inouye M., Ueno M., Tsuchiya K., Nakayama N., Konishi T., Kitao T. J. Org. Chem., 1992, v. 57, p. 5377—5383.
14. Alfimov M.V., Fedorova O.A., Gromov S.P. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2003, v. 158, p. 183—198.
15. Salhin A.M.A., Tanaka M., Kamada K., Ando H., Ikeda T., Shibusaki Y., Yajima S., Nakamura M., Kimura K. Eur. J. Org. Chem., 2002, p. 655—662.
16. Wojtyk J.T.C., Kazmaier P.M., Buncel E. Chem. Commun., 1998, p. 1703—1704.
17. а) Nakamura M., Fujioka T., Sakamoto H., Kimura K. New J. Chem., 2002, v. 26, p. 554—5594; б) Nakamura M., Takahashi K., Fujioka T., Kado S., Sakamoto H., Kimura K. J. Am. Soc. Mass. Spectrom., 2003, v. 14, p. 1110—1115.
18. Filley J., Ibrahim M.A., Nimlos M.R., Watt A.S., Blake D.M. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1998, v. 117, p. 193—198.
19. а) Querol M., Bozic B., Salluce N., Belser P. Polyhedron, 2003, v. 22, p. 655—664; б) Jukes R.T.F., Bozic B., Hartl F., Belser P., De Cola L. Inorganic Chemistry, 2006, v. 45(20), p. 8326—8341.
20. Liu Z., Jiang L., Liang Z., Gao Y. Tetrahedron Letters, 2005, v. 46, p. 885—887.
21. Le Baccon M., Guglielmetti R. New J. Chem., 1988, v. 12, p. 825—833.
22. а) Rebière N., Moustrou C., Meyer M., Samat A., Guglielmetti R., Micheau J.C., Aubard J. J. Phys. Org. Chem., 2000, v. 13, p. 1—8; б) Metelitsa A.V., Micheau J.C., Voloshin N.A., Voloshina E.N., Minkin V.I. J. Phys. Chem. A., 2001, v. 105, p. 8417—22; в) Metelitsa A.V., Lokshin V., Micheau J.C., Samat A., Guglielmetti R., Minkin V.I. Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, v. 4, p. 4340—5.
23. а) Kopelman R.A., Snyder S.M., Frank N.L. J. Amer. Chem. Soc., 2003, v. 125, p. 13684—13685; б) Minkovska S., Fedieva M., Jeliakova B., Deligeorgiev T. Polyhedron, 2004, v. 23, p. 3147—3153.
24. Malval J.P., Gosse I., Morand J.P., Lapouyade R. J. Amer. Chem. Soc., 2002, v. 124 (6), p. 904—905.