

Complex Formation and Photochemical Properties of the Crown-Containing Mono- and Bis(styryl)bipyridine Derivatives with Transition Metal Cations

Nikolay E. Shepel,^a Olga A. Fedorova,^a Elena N. Gulakova,^a Gedeminas Jonusauskas,^b and Yuriy V. Fedorov^{a@}

^a*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia*

^b*Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, U.M.R. 5798 UNIVERSITÉ BORDEAUX 1 – CNRS, 351, Cours de la Libération – 33405 TALENCE CEDEX, France*

[@]*Corresponding author E-mail: fedorov@ineos.ac.ru*

Complex formation of 15-crown-5 ether containing mono- and bis(styryl)bipyridine with transition metal perchlorates was studied. The complex stoichiometry, complex structure and stability constants were determined by electronic spectroscopy. The influence of metal ions on occurrence of E,Z-isomerization was analyzed; the optical characteristics of two isomers were calculated from the photolysis data.

Keywords: 15-Crown-5 ether, crown-containing styrylbipyridine, E,Z-photoisomerization, complex formation, zinc perchlorate, cadmium perchlorate, mercury perchlorate, cobalt perchlorate, absorption spectroscopy.

Комплексообразование с катионами переходных металлов и фотохимические свойства краунсодержащих моно- и бис(стирил) производных бипиридина

Н.Э. Шепель,^a О.А. Федорова,^a Е.Н. Гулакова,^a Г. Йонушаускас,^b Ю.В. Фёдоров^{a@}

^a*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, Россия*

^b*Центр оптической и электромагнитной молекулярной физики Университета Бордо 1, UMR CNRS 5798, 33405 Таланс, Франция*

[@]*E-mail: fedorov@ineos.ac.ru*

Изучено комплексообразование краунсодержащих моно- и бис-(стирил)бипиридинов с перхлоратами переходных и тяжёлых металлов (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+}), способных к координации с атомами азота гетероциклического остатка и краун-эфирным фрагментом. Методами электронной спектроскопии определено место координации катиона, стехиометрия образующихся комплексов и рассчитаны константы их устойчивости. Исследовано влияние комплексообразования на протекание E,Z-фотоизомеризации лигандов, определены оптические характеристики Z-изомеров.

Ключевые слова: 15-Краун-5-эфир, стирилбипиридин, E,Z-фотоизомеризация, комплексообразование, перхлорат цинка, перхлорат кадмия, перхлорат ртути, перхлорат кобальта, электронная спектроскопия.

Введение

Для создания супрамолекулярных ансамблей широко используются лиганды, синтезированные на основе производных стирилпиридинов.^[1,2] В основе построения таких супрамолекулярных систем лежит способность атома азота гетероциклического соединения

образовывать прочные координационные связи с катионами металлов.^[3-6] Предполагается, что подобные лиганды и супрамолекулярные ансамбли на их основе могут применяться для создания функциональных систем в мониторинге окружающей среды, медицине и химическом анализе, материалов для фотоники, оптоэлектроники и электрохимического анализа.^[7-13]

Введение ионофорного фрагмента в состав фотохромной молекулы позволяет получить фотохромные краун-соединения нового класса.^[14-16] При связывании катионов металлов ионофорным фрагментом фотохромной молекулы происходит существенное изменение оптических характеристик молекулы, что позволяет использовать подобные краун-соединения в качестве оптических сенсоров на катионы металлов. С другой стороны, изменения в структуре подобного лиганда в результате фототрансформации фотохромной части молекулы могут оказать существенное влияние на комплексообразующие свойства системы.

Экспериментальная часть

Растворы перхлоратов металлов приготавливали в ацетонитриле (сорт 1, ос.ч.; УФ поглощение на 200 нм составляет 0.020 о. е./см; содержание воды не более 0.03%, КРИОХРОМ, Россия).

Кристаллогидраты $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, использовали без высушивания; концентрацию полученных растворов уточняли титрованием трилоном-Б с индикатором метиленовым оранжевым.

Моногидрат $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ "Sigma", США, использовали без дополнительной очистки.

Раствор HClO_4 в MeCN готовился из концентрированной водной хлорной кислоты ($C = 9.84$ моль/л), концентрацию уточняли титрованием NaOH в автоматическом титраторе "Аквион" с комбинированным рН электродом.

Приготовление растворов лигандов и все исследования проводили при красном свете.

Электронные спектры поглощения и флуоресценции лигандов и их комплексов записывали в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 10 мм при 21°C, используя ацетонитрил в качестве растворителя. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord-M40 (Carl Zeiss JENA, DDR), сопряженном с компьютером. Управление спектрофотометром, сбор данных и простейшую математическую обработку спектров проводили с помощью стандартной программы "SPECORD" (версия 2.0, Эталон).

Спектры флуоресценции записывали на спектрофлуориметре «Shimadzu RF-5000».

Квантовые выходы флуоресценции

Квантовые выходы флуоресценции свободных лигандов и их комплексов определены при 20±1°C в насыщенных растворах ацетонитрильных растворах по отношению к сульфату хирина^[17] в 0.5 М H_2SO_4 в качестве стандарта $\varphi_{\text{фл}} = 0.55 \pm 0.03$. Флуоресценция регистрировалась под прямым углом к возбуждающему пучку света.

Для расчёта квантовых выходов флуоресценции использовалась формула:^[18-20]

$$\varphi_{\text{образец}} = \frac{S_{\text{образец}}}{S_{\text{стандарт}}} \times \frac{\varphi_{\text{станд.}} (1 - 10^{-D_{\text{станд.}}(\lambda_{\text{возб.}})})}{(1 - 10^{-D_{\text{образ.}}(\lambda_{\text{возб.}})})} \times \frac{n_{\text{образ.}}^2}{n_{\text{станд.}}^2}$$

где S – интегральная интенсивность флуоресценции, D – оптическая плотность на длине волны возбуждения, n – показатель преломления растворителя, в котором проводились измерения, φ – квантовый выход флуоресценции.

Спектры ЯМР

^1H , COSY и NOESY ЯМР-спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-600 с рабочей частотой 600.22 МГц

для протонов, внутренний стандарт – ТМС. Растворитель – CD_3CN . Химические сдвиги измеряли с точностью до 0.01 м. д., а КССВ с точностью до 0.1 Гц.

Масс-спектрометрия

Масс-спектры в условиях электрораспыления при атмосферном давлении (ИЭР) регистрировали в режиме полного сканирования масс положительных ионов на tandemном динамическом масс-спектрометре Finnigan LCQ Advantage (США), оборудованном масс-анализатором с октапольной ионной ловушкой, насосом MS Surveyor, автосамплером Surveyor, генератором азота Schmidlin-Lab (Германия) и системой сбора и обработки данных с использованием программы X Calibur версии 1.3 фирмы Finnigan. Температура трансферного капилляра 150°C, напряжение поля между иглой и противозлектродом 4.5 кВ. Образцы с концентрацией 10^{-4} моль/л в растворе ацетонитрила (если не указано иное) вводили в ионный источник с прямого ввода со скоростью потока 50 мкл/мин через инжектор Reodyne с петлей на 20 мкл.

Расчет констант устойчивости комплексов

Константы устойчивости комплексов лигандов **1** и **2** с катионами металлов были определены с использованием метода спектрофотометрического титрования при 20±1°C. Для спектрофотометрического титрования были приготовлены следующие растворы в ацетонитриле: лиганд $C_{\text{лиг}} = 4.3 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, перхлорат соответствующего металла $C_{\text{M}^{n+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ моль·л⁻¹. Титрование раствора лиганда раствором перхлората металла проводили следующим способом: известный объём раствора лиганда в ацетонитриле наливали в кварцевую кювету и записывали спектр поглощения. Затем в кювету порциями известного объема добавляли раствор с известной общей концентрацией перхлората металла ($C_{\text{M}^{n+}}$). После каждого добавления записывали спектры поглощения растворов. Титрование прекращали, когда при дальнейшем добавлении соли металла спектры поглощения растворов практически не изменялись, что свидетельствовало о полном комплексообразовании, либо изменения объяснялись лишь разбавлением, что сопровождалось равномерным уменьшением оптической плотности по всему спектру поглощения. Обработку результатов спектрофотометрического титрования и расчет констант устойчивости комплексов проводили с помощью программы «SPECFIT/32», использующей нелинейную оптимизацию методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга-Марквардта.

Оптимизация структур молекул

Оптимизация структур молекул проводилась в программе MOPAC 2009^[21] методом PM6, со следующим набором параметров: NOSYM PM6 PRECISE CHARGE=0 PRNT=1 CYCLES=10000 LARGE=-1 DUMP=900 BONDS GNORM=0.100.

Обсуждение результатов

Строение лигандов. В настоящей работе были изучены 15-краун-5-содержащие 4-метил-4'-стирил-2,2'-бипиридин **E-1** и 4,4'-бис(стирил)-2,2'-бипиридин **E,E-2**, молекулярные формулы которых представлены на Схеме 1.

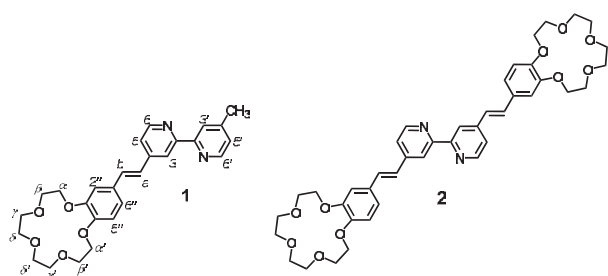


Схема 1.

Данные соединения обладают двумя особенностями: краун-эфирный фрагмент и атомы азота гетероциклических фрагментов являются центрами координации катионов металлов различной природы и протона, а двойная С=С связь является антенной, способной улавливать кванты солнечного света. Наличие нескольких центров связывания катионов в молекулах *E,E-2* и *E-1* делает их политопными лигандами, перспективными для создания на их основе разнообразных молекулярных ансамблей.

Производные бипиридина **1** и **2** относятся к классу хромо-ионофоров и способны существенно изменять свои фотофизические и фотохимические свойства при комплексообразовании. Хотя примеры краунсодержащих фотохромных соединений известны в литературе,^[22-25] закономерности образования супрамолекулярных ансамблей с использованием нескольких центров координации не выявлены, а также не исследовано влияние супрамолекулярной организации на фотофизические и фотохимические свойства систем, не определены перспективы их практического применения.

Строение лигандов *E-1* и *E,E-2*, полученных по известным методикам,^[27] установлено методом ¹H ЯМР спектроскопии.^[28]

В растворе **1** и **2** существуют в виде *E*-изомеров согласно константам спин-спинового взаимодействия олефиновых протонов равных 16.2 Гц (Рисунок 2).

Отсутствие в NOESY спектрах кросс-пиков между H-3 и H-3' позволяет предположить, что фрагменты пиридина располагаются в *анти*-положении по отношению друг к другу. Этот факт находится в полном согласии с данными по оптимизации структуры соединения, проведенной квантово-химическим методом (Рисунок 1).

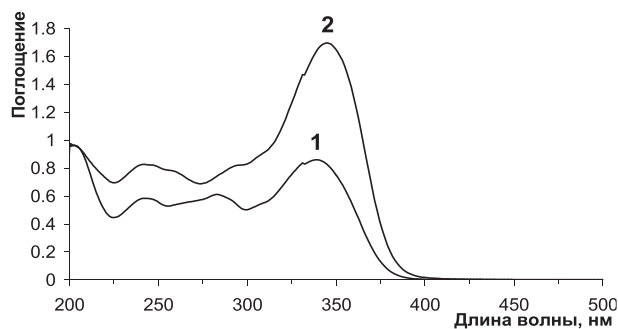


Рисунок 3. Спектры поглощения *E-1* ($C_1=3.0 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹) – (1) и *E,E-2* ($C_2=1.5 \cdot 10^{-5}$) – (2) в MeCN, 25°C.

Электронные спектры поглощения *E-1* и *E,E-2* в MeCN характеризуются наличием интенсивных длинноволновых полос поглощения (ДПП) с максимумами при 339 нм ($\epsilon_{\text{макс}}=28700$ л·моль⁻¹·см⁻¹) (Рисунок 3, кривая 1) и 345 нм ($\epsilon_{\text{макс}}=56500$ л·моль⁻¹·см⁻¹) (Рисунок 3, кривая 2)

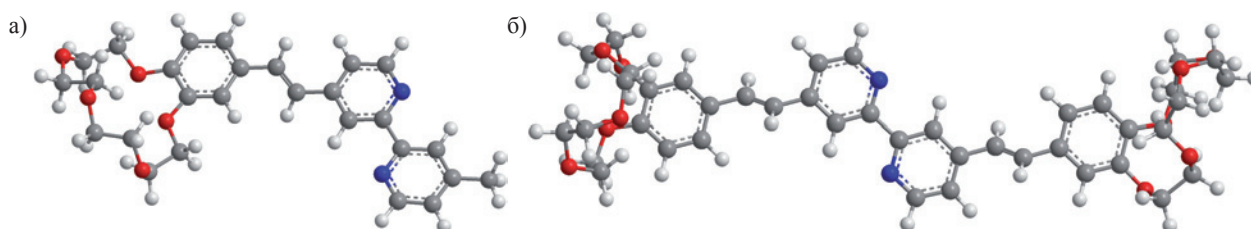


Рисунок 1. Оптимизированная структура молекул *E-1* (а) и *E,E-2* (б), PM6.

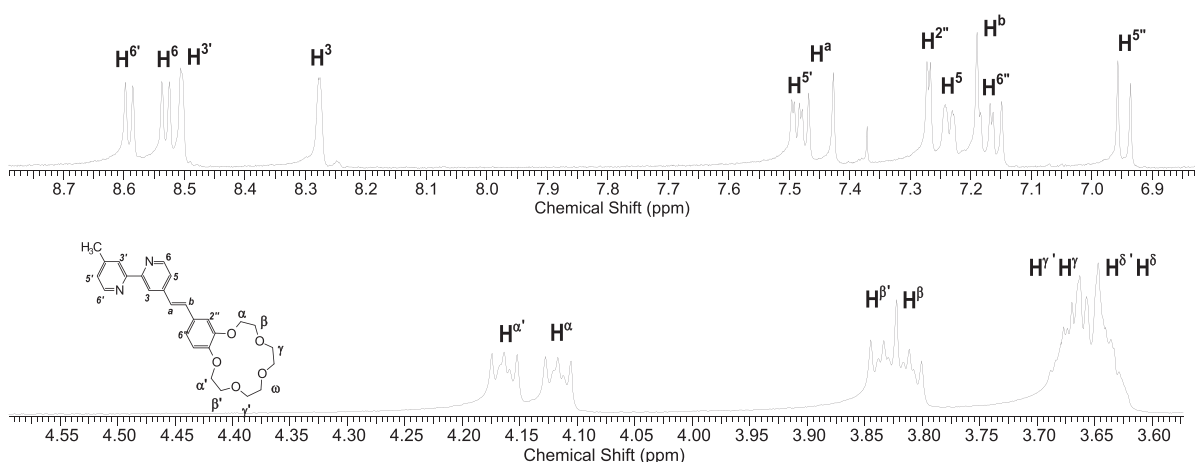


Рисунок 2. ¹H ЯМР спектр *E-1* в (CD₃)₂SO (25°C).

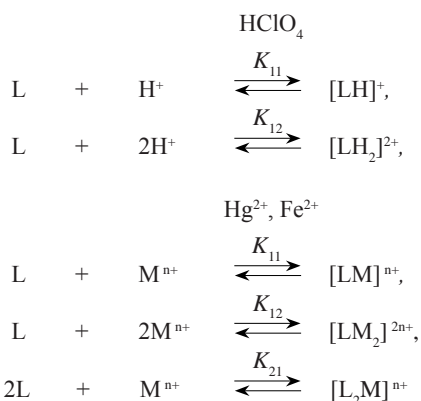
соответственно. ДПП *E,E-2* сдвинута bathochромно на 6 нм по отношению к ДПП моностирилзамещенного аналога *E-1*, вероятно, из-за электронного влияния друг на друга двух хромофорных частей молекулы. Коэффициент молярного поглощения *E,E-2* близок к удвоенному коэффициенту молярного поглощения для *E-1*.

Комплексообразование

Добавление к растворам *E-1* и *E,E-2* ($C = 3.0 \cdot 10^{-5}$ М, MeCN) перхлоратов Zn^{II} , Cd^{II} , Co^{II} , Fe^{II} , Hg^{II} или $HClO_4$ приводит к исчезновению ДПП лигандов и появлению новой ДПП, смещенной в красную область спектра, что свидетельствует о комплексообразовании катионов по бипиридиновому фрагменту молекул. Bathochромный сдвиг ДПП связан с тем, что появление положительного заряда на бипиридиновом фрагменте облегчает внутримолекулярный перенос заряда от краун-эфирного фрагмента на гетероциклическое ядро лигандов при электронном возбуждении. Взаимодействие *E-1* и *E,E-2* с перхлоратами Zn^{II} , Co^{II} , Cd^{II} и Hg^{II} не ограничивается bathochромным сдвигом ДПП лиганда и сопровождается более сложными спектральными изменениями, которые проявляются при высоких концентрациях катионов и могут быть связаны с координацией катионов по краун-эфирным фрагментам.

Определение констант устойчивости комплексов *E-1* и *E,E-2* с хлорной кислотой и катионами металлов проводилось по данным спектрофотометрического титрования с использованием расчетной программы «SpecFit32».

При расчете констант устойчивости учитывали возможность образования комплексов согласно следующим схемам:



где $L = E-1$ или $E,E-2$, M^{n+} – катион металла.

При взаимодействии молекул *E-1* и *E,E-2* с хлорной кислотой образуются моно- и бипротонированные формы соответствующих молекул (Схема 2).

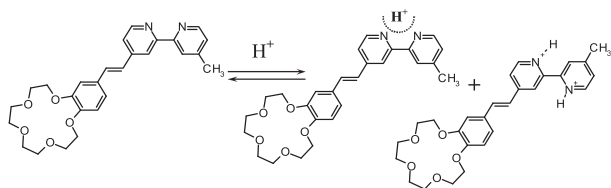


Схема 2.

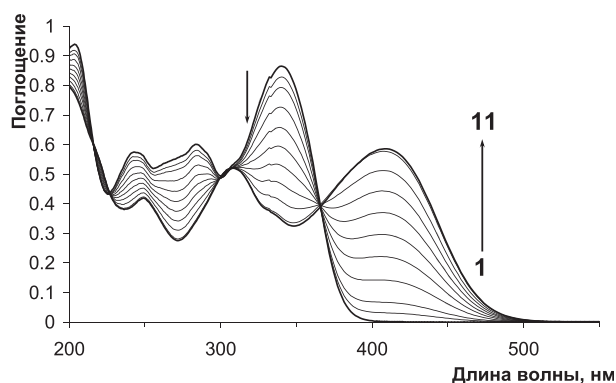


Рисунок 4а. Электронные спектры поглощения *E-1* при различной концентрации $HClO_4$ ($C_{H^+} = 0$ (I) – $3.5 \cdot 10^{-5}$ (II), моль·л⁻¹). Концентрация лиганда постоянна $C_1 = 3.0 \cdot 10^{-5}$ М.

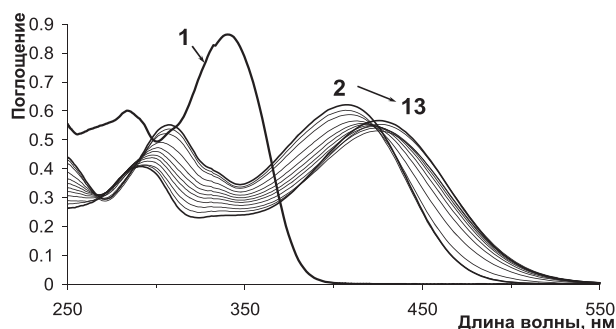


Рисунок 4б. Электронные спектры поглощения *E-1* при различной концентрации $HClO_4$ ($C_{H^+} = 0$ (I), $3.5 \cdot 10^{-5}$ (2) – $8.1 \cdot 10^{-3}$ (I3), моль·л⁻¹). Концентрация лиганда постоянна $C_1 = 3.0 \cdot 10^{-5}$ М.

Как и следовало ожидать, присоединение первого протона гораздо эффективнее, чем присоединение второго (логарифмы ступенчатых констант комплексообразования для *E-1* равны 7.7 и 2.8, соответственно). Электронные спектры поглощения *E-1* при различной концентрации $HClO_4$ приведены на Рисунках 4а,б.

Вероятно, во взаимодействии с первым протоном принимают участие оба атома азота бипиридинового фрагмента, в то время как присоединению второго протона препятствуют положительный заряд молекулы и необходимость разворота фрагментов пиридина таким образом, чтобы атомы азота были пространственно удалены друг от друга.

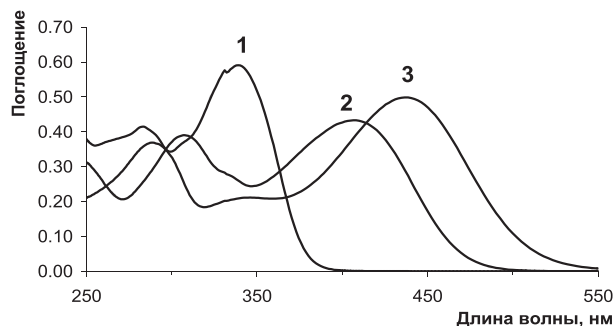


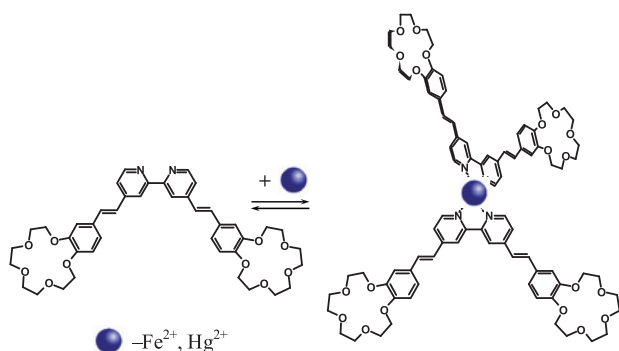
Рисунок 4в. Расчётные спектры поглощения *E-1* (I) и его протонированных форм $[1 \cdot (H^+)]$ (2) и $[1 \cdot (H^+)_2]$ (3), вычисленные из данных спектрофотометрического титрования.

Таблица 1. Константы комплексообразования *E-1* и *E,E-2* с катионами Hg^{2+} , Fe^{2+} и константы протонирования.

Комплекс	Радиус катиона, Å ⁺	Ионная сила, моль·л ⁻¹	LogK _{катион/лиганд}		
			LogK ₁₂	LogK ₁₁	LogK ₂₁
1+Hg ²⁺	1.10	0 ÷ 7·10 ⁻³	>16		
2+Hg ²⁺	1.10	0 ÷ 2·10 ⁻³	>16		
1+Fe ²⁺	0.75	0 ÷ 3·10 ⁻³	13.7±0.2	-	-
2+Fe ²⁺	0.75	0 ÷ 3·10 ⁻⁴	14.9±0.2	-	-
1+H ⁺	-	0 ÷ 4·10 ⁻²	-	7.7±0.2	10.47±0.04
2+H ⁺	-	0 ÷ 2·10 ⁻³	-	7.1±0.2	11.01±0.02

* – По Полингу.^[29]

Расчётные спектры поглощения *E-1* и его протонированных форм $[(E-1)·(H^+)]$ и $[(E-1)·(H^+)_2]$, вычисленные из данных спектрофотометрического титрования и найденных значений констант комплексообразования, приведены на Рисунке 4в. Значения констант устойчивости комплексов *E-1* и *E,E-2* с ионами Hg^{2+} и Fe^{2+} , а также константы протонирования приведены в Таблице 1. Отметим, что максимальный bathochromный сдвиг ДПП при протонировании *E-1* наблюдается для бипротонированного производного. Бипротонированный бипиридил является более сильным акцептором, чем монопротонированный, что облегчает электронный перенос от краун-эфирного фрагмента к протонированному бипиридилу при возбуждении.

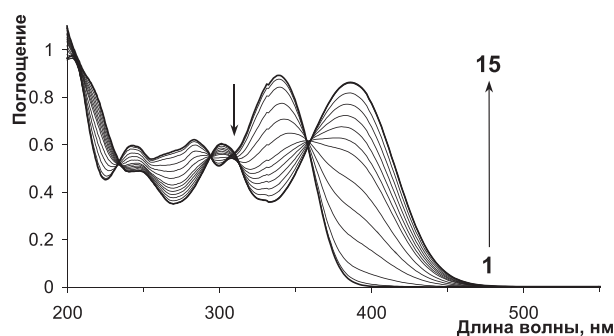
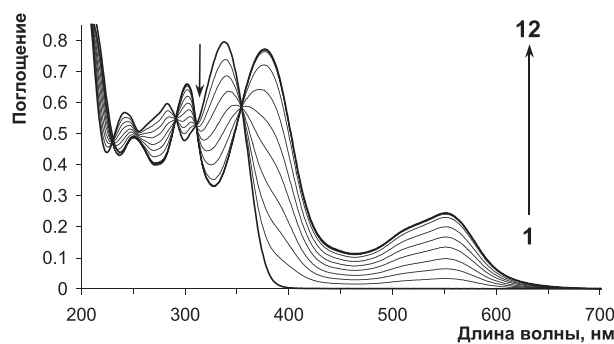
**Схема 3.**

На основании данных спектрофотометрического титрования (Рисунки 5 и 6) установлено, что с катионами Hg^{2+} и Fe^{2+} лиганды *E-1* и *E,E-2* образуют комплексы стехиометрии 2:1, вероятный состав которых $[L_2·(Me^{2+})]$ (Схема 3).

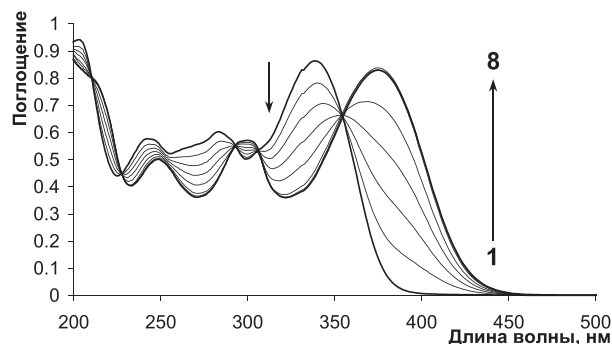
Точное определение констант устойчивости комплексов с катионами Hg^{2+} из данных прямого спектрофотометрического титрования оказалось невозможным из-за их очень высоких значений.

Расчитанные значения констант комплексообразования *E-1* и *E,E-2* с катионами Fe^{2+} приведены в Таблице 1. Взаимодействие лигандов *E-1* и *E,E-2* с перхлоратом Fe^{II} сопровождается bathochromным сдвигом ДПП и появлением новой полосы поглощения в области 500-600 нм, обусловленной переходом с переносом заряда металл-лиганд, что характерно для

комплексов двухвалентного железа с бипиридином или фенантролином.^[30,31]

**Рисунок 5.** Электронные спектры поглощения *E-1* при различной концентрации перхлората ртути ($C_{\text{Hg}^{2+}}$ от 0 (1) до $1.7 \cdot 10^{-5}$ (15), моль·л⁻¹). Концентрация лиганда постоянна $C_1 = 3.1 \cdot 10^{-5}$ М.**Рисунок 6.** Электронные спектры поглощения *E-1* при различной концентрации перхлората железа ($C_{\text{Fe}^{2+}}$ от 0 (1) до $3.6 \cdot 10^{-5}$ (12), моль·л⁻¹). Концентрация лиганда постоянна $C_1 = 2.8 \cdot 10^{-5}$ М.

Анализ данных спектрофотометрического титрования растворов *E-1* и *E,E-2* в MeCN перхлоратами Zn^{II} (Рисунок 7), Co^{II} и Cd^{II} , полученных при концентрациях соли, не превышающих концентрацию лиганда, показал, что со всеми указанными катионами образуются прочные комплексы состава $[L_2·(M^{n+})]$. Вероятная структура таких комплексов типа «клетка» показана на Рисунке 8, а в Таблице 2 приведены рассчитанные значения констант устойчивости комплексов.

**Рисунок 7.** Электронные спектры поглощения *E-1* при различной концентрации перхлората цинка ($C_{\text{Zn}^{2+}}$ от 0 (1) до $1.4 \cdot 10^{-5}$ (8), моль·л⁻¹). Концентрация лиганда постоянна $C_1 = 3.0 \cdot 10^{-5}$ М.

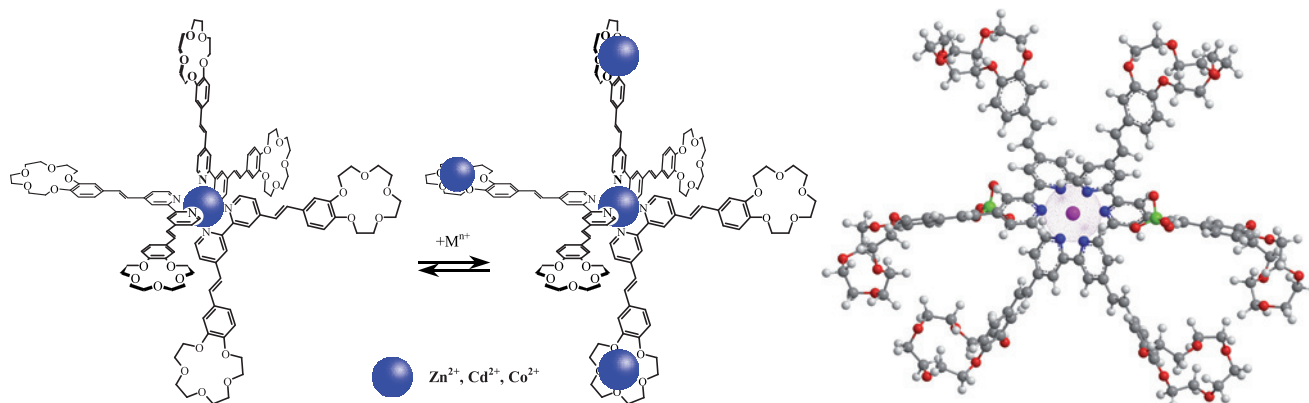


Рисунок 8. Структура комплекса-клетки *E,E-2* с Zn^{2+} (Cd^{2+} , Co^{2+}) и дальнейшая координация дополнительных катионов по краун-эфирному фрагменту (слева), а также оптимизированная структура комплекса $[(E-1)_3 \cdot (Zn^{2+})]$, PM6 (справа).

Таблица 2. Константы комплексообразования *E-1* и *E,E-2* с катионами Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} .

Комплекс	Радиус катиона, Å*	Ионная сила, моль·л ⁻¹	LogK _{катион/лиганд}			
			LogK ₁₃	LogK ₂₃	LogK ₃₃	LogK ₃₄
1 + Zn^{2+}	0.74	0 ÷ 7·10 ⁻³	21.1±0.4	26.4±0.4	29.3±0.4	32.4±0.4
2 + Zn^{2+}	0.74	0 ÷ 7·10 ⁻³	22.7±0.6	28.1±0.2	31.2±0.2	–
1 + Cd^{2+}	0.97	0 ÷ 1.2·10 ⁻³	18.5±0.2	24.3±0.4	27.7±0.4	–
2 + Cd^{2+}	0.97	0 ÷ 5·10 ⁻³	20.1±0.4	26.0±0.5	27.6±0.6	–
1 Co^{2+}	0.72	0 ÷ 4·10 ⁻³	18.8±0.2	24.7±0.3	–	–
2 Co^{2+}	0.72	0 ÷ 1.2·10 ⁻²	20.2±0.1	25.7±0.2	27.7±0.2	–

* – По Полингу.^[29]

В случае лиганда *E-1* состав образующихся комплексов был подтвержден данными масс-спектрометрии (метод ионизации распылением, ИР). При соотношении лиганд:цинк = 3:1 в смеси преимущественно присутствует комплекс $[(E-1)_3 \cdot (Zn^{2+})]$ (Рисунок 9).

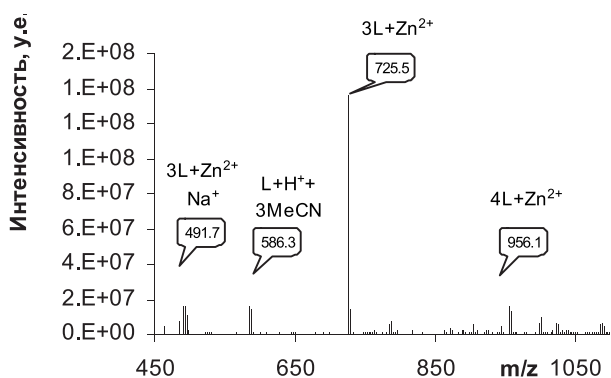


Рисунок 9. ИР-МАСС спектр раствора *E-1* в присутствии катиона Zn^{2+} ($C_1 = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Zn(ClO_4)_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, MeCN).

Для определения состава и устойчивости комплексов, образующихся при большом избытке $Zn(ClO_4)_2$ (Рисунок 10), $Cd(ClO_4)_2$ или $Co(ClO_4)_2$, использовали данные спектрофотометрического титрования при избытке солей и предварительно рассчитанные значения констант устойчивости комплексов $[L_3 \cdot (M^{n+})]$.

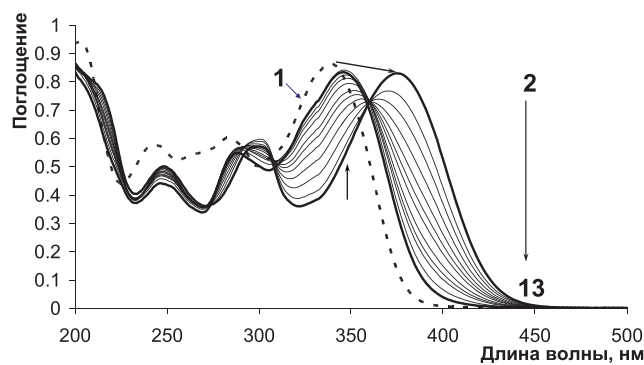
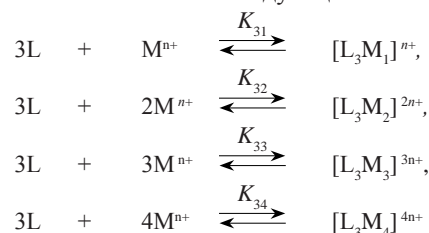


Рисунок 10. Электронные спектры поглощения свободного *E-1* (**1**), а так же *E-1* в присутствии перхлората цинка ($C_{Zn^{2+}}$ от $1.38 \cdot 10^{-5}$ до $7.1 \cdot 10^{-3}$ (13), моль·л⁻¹). Концентрация лиганда постоянна $C_1 = 3.0 \cdot 10^{-5}$ М.

При этом учитывали возможность образования комплексов согласно следующим схемам:



где L = *E-1* или *E,E-2*, $M^{n+} = Zn^{2+}$, Co^{2+} , Cd^{2+}

В результате было обнаружено образование комплексов $[L_3 \cdot M_2]^{4+}$ и $[L_3 \cdot M_3]^{6+}$, содержащих один или два катиона, координированных в полости краун-эфирного фрагмента. Нам не удалось обнаружить комплексы более чем с тремя катионами в краун-эфирах, вероятно из-за невысокой устойчивости таких комплексов.

Спектры флуоресценции

Спектры флуоресценции соединений *E-1* и *E,E-2* представляют собой широкие бесструктурные полосы с максимумами 447 и 455 нм, соответственно. Значения квантовых выходов флуоресценции приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Спектральные характеристики *E-1* и *E,E-2* ($\lambda_{\text{возб.}}=300$ нм) и их комплексов.

Соединение	ЭСП		Флуоресценция	
	$\lambda_{\text{макс.}}/\text{нм}$	$\epsilon_{\text{макс.}} \cdot 10^{-4}, 1/(\text{M} \cdot \text{см})$	$\lambda_{\text{макс.}}/\text{нм}$ (сдвиг)	Φ – квант. выход флуоресценции
1	339	2.90	447	0.066
2	345	5.65	455	0.099
[1·(H ⁺)]	407	2.10	580 (+133)	0.013
[2·(H ⁺)]	410	2.81	584 (+129)	0.011
[1·(H ⁺) ₂]	427	2.34	575 (+128)	0.0068
[2·(H ⁺) ₂]	410	3.99	584 (+129)	0.0042
[1 ₃ ·(Zn ²⁺)]	376	2.75*	563 (+116)	0.010
[2 ₃ ·(Zn ²⁺)]	373	4.41*	577 (+122)	0.0045
[1 ₃ ·(Zn ²⁺) ₄]	351	2.63*	485 (+38)	0.082
[2 ₃ ·(Zn ²⁺) ₄]	350	3.86*	505 (+50)	0.026
[1 ₃ ·(Cd ²⁺)]	371	2.65*	548 (+101)	0.014**
[2 ₃ ·(Cd ²⁺)]	372	4.14*	560 (+105)	0.005**
[1 ₂ ·(Hg ²⁺)]	385	2.73*	–	0**
[2 ₂ ·(Hg ²⁺)]	387	4.39*	–	0**
[1 ₂ ·(Fe ²⁺)]	377	2.79*	–	–
–"	552	0.88*	–	–
[2 ₂ ·(Fe ²⁺)]	378	4.02*	–	–
–"	572	1.26*	–	–

*- Значение экстинкции, деленное на стехиометрический коэффициент лиганда в комплексе.

**- $\lambda_{\text{возб.}}=313$ нм.

В присутствии ионов металлов (Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺) и HClO₄, способных к координации по центральной гетероциклической части молекул *E-1* и *E,E-2*, наблюдается тушение флуоресценции (см. например, флуоресценция комплекса [(*E-1*)₃·(Zn²⁺)] на Рисунке 11, в Таблице 3). Основными процессами безызлучательной релаксации возбужденного состояния рассматриваемых молекул могут быть: а) *E,Z*-фотоизомеризация, б) образование «скрученного состояния» (ГСТ).^[32,33] При координации протона или катиона металла по гетероциклической части возрастает дипольный момент молекулы, что, как известно из исследований аналогичных систем,^[34] ведет к преобладанию процесса б) и уменьшению квантового выхода флуоресценции. Для таких катионов как Hg²⁺ и Fe²⁺ также возможно предположить перенос заряда с бензокраун-эфирной части на центральный катион металла (MLCT) при электронном возбуждении. Протекание такого процесса приводит к полному тушению флуоресценции.

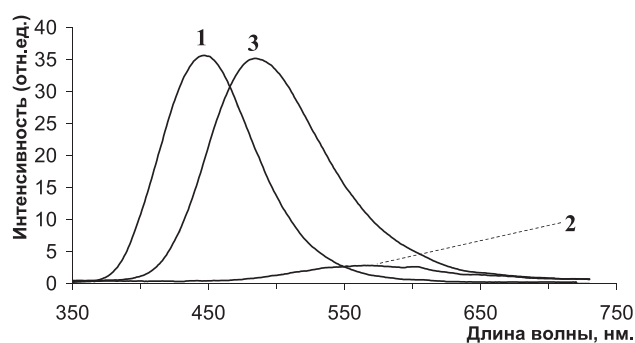


Рисунок 11. Спектры флуоресценции *E-1* ($C_1=8 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹) и его комплексов с Zn²⁺ состава [(*E-1*)₃·(Zn²⁺)₄] (2), [(*E-1*)₃·(Zn²⁺)₄] (3) ($\lambda_{\text{возб.}}=300$ нм).

Следует отметить, что в случае катионов цинка, способных к координации как по центральной гетероциклической части, так и по краун-эфирным фрагментам, интенсивность флуоресценции восстанавливается при больших избытках соли цинка. Наиболее ярко это проявляется для лиганда *E-1*, содержащего только один краун-эфирный фрагмент в молекуле. Образование комплекса [(*E-1*)₃·(Zn²⁺)₄], в котором все краун-эфирные группы заняты катионами цинка, приводит к восстановлению флуоресценции примерно до уровня флуоресценции свободного лиганда (Рисунок 11).

С другой стороны, интенсивность флуоресценции комплекса [(*E,E-2*)₃·(Zn²⁺)₄], в котором три краун-эфирные группы остаются незанятыми катионами цинка, почти в четыре раза ниже, чем свободного лиганда. Повидимому, для полного восстановления интенсивности флуоресценции необходимо, чтобы все краун-эфирные группы были заняты катионами, однако, добиться этого оказывается невозможным из-за большого положительного заряда образующегося комплекса.

Фотохимические превращения

Облучение раствора *E-1* или *E,E-2* в MeCN светом с $\lambda_{\text{возб.}}=355$ или $\lambda_{\text{возб.}}=266$ нм приводит к быстрому уменьшению оптической плотности в области ДПП лигандов в результате реакции *E,Z*-фотоизомеризации до достижения фотостационарных состояний. Спектр *Z-1* был рассчитан с помощью метода Фишера^[35] (Рисунок 12).

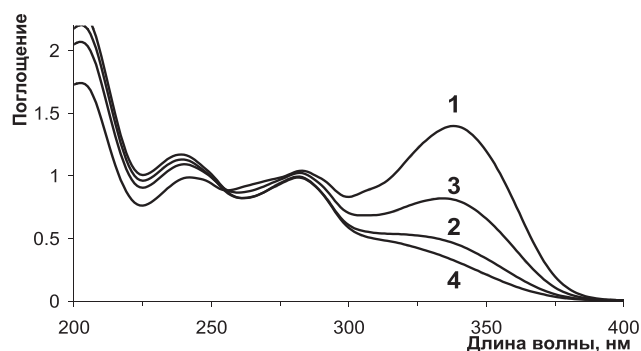


Рисунок 12. Спектры поглощения раствора *E-1* в MeCN ($C_1=5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, 3 мл) – (1), в фотостационарном состоянии, полученном после облучения светом с длиной волны 355 нм – (2) и 266 нм – (3), и спектр *Z*-изомера – (4), рассчитанный по методу Фишера.^[35]

Для определения квантовых выходов прямой и обратной реакции E,Z -фотоизомеризации анализировалась экспериментальная зависимость оптической плотности растворов $E-1$ и $E,E-2$ от времени облучения. Расчёт квантовых выходов проводился на основе численного решения соответствующих дифференциальных уравнений:



$$\frac{d[A]}{dt} = -\varphi_{A \rightarrow B} \times I_{\text{полг}}^A + \varphi_{B \rightarrow A} \times I_{\text{полг}}^B$$

$$\frac{d[B]}{dt} = +\varphi_{A \rightarrow B} \times I_{\text{полг}}^A - \varphi_{B \rightarrow A} \times I_{\text{полг}}^B$$

где $I_{\text{полг}}^A$ и $I_{\text{полг}}^B$ – количество поглощенных квантов излучения соответствующим веществом А и В за время dt , $\varphi_{A \rightarrow B}$ и $\varphi_{B \rightarrow A}$ – квантовые выходы прямой и обратной реакций соответственно; [А] и [В] – количество молекул соответствующего вещества.

Соединение $E,E-2$ содержит две двойных связи, способных к фотоизомеризации, поэтому метод Фишера неприменим для расчета спектра Z -изомера в этом случае. Однако нами было принято допущение, что в фотостационарном состоянии, полученном при облучении раствора $E,E-2$, основными компонентами являются $E,E-2$ и $E,Z-2$, а содержание $Z,Z-2$ мало. В рамках такого допущения, с помощью метода Фишера была произведена оценка спектра поглощения $E,Z-2$ и квантового выхода изомеризации одной $C=C$ связи.

Получены значения квантовых выходов E,Z -фотоизомеризации: для ($E-1$) $\varphi_{E \rightarrow Z} = 0.423$, $\varphi_{Z \rightarrow E} = 0.369$; для ($E,E-2$) $\varphi_{E,E \rightarrow E,Z} = 0.157$, $\varphi_{E,Z \rightarrow E,E} = 0.199$.

При облучении растворов лигандов в присутствии хлорной кислоты или солей металлов, координирующихся по атомам азота бипиридина, спектральные изменения малы ($E-1$) или практически отсутствуют ($E,E-2$). Малые спектральные изменения не позволили рассчитать спектр Z -изомера и соотношения квантовых выходов прямой и обратной реакции фотоизомеризации, так же они свидетельствуют о том, что процесс фотохимической трансформации в Z -изомер неэффективен, в результате реализуются иные пути релаксации возбужденного состояния, например, внутримолекулярный перенос заряда с образованием ТИСТ-состояния молекул.

Отсутствие E,Z фотоизомеризации наблюдалось для комплексов Zn^{2+} с лигандами $E-1$ и $E,E-2$ состава $[L_3 \cdot (Zn^{2+})_4]$. Добавление избытка перхлората цинка приводит к образованию комплекса состава $[L_3 \cdot (Zn^{2+})_4]$, в котором катионы цинка связаны как с атомами азота бипиридина, так и с краун-эфирными фрагментами. При этом фотохимические свойства лигандов в составе комплекса становятся близки к свойствам свободного лиганда: растет интенсивность флуоресценции и обнаруживается способность к обратимой реакции E,Z -фотоизомеризации.

Спектральные изменения при облучении раствора $[(E-1)_3 \cdot (Zn^{2+})_4]$ (Рисунок 13), также как и квантовые вы-

ходы E,Z -фотоизомеризации ($\varphi_{E \rightarrow Z} = 0.343$, $\varphi_{Z \rightarrow E} = 0.402$), близки к свободному лиганду.

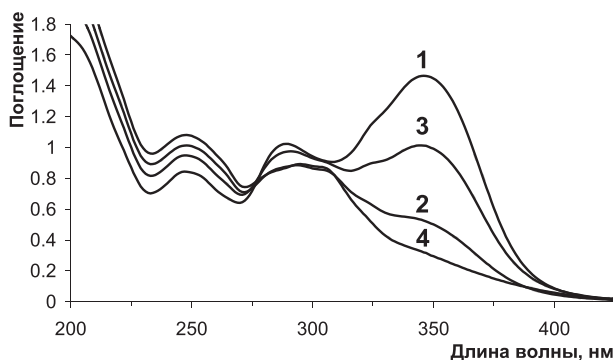


Рисунок 13. Спектры поглощения раствора комплекса $E-1$ с Zn^{2+} состава $[L_3 \cdot (M^{n+})_4]$ (при избытке Zn^{2+}) в MeCN ($C_1 = 5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, $C_{Zn^{2+}} > 5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, 3 мл) – (1), в фотостационарном состоянии, полученном после облучения светом с длиной волны 355 нм – (2) и 266 нм – (3), и спектр Z -изомера – (4), рассчитанный по методу Фишера.^[35]

При облучении растворов комплексов $E-1$ $E,E-2$ состава $[L_3 \cdot (Cd^{2+})_4]$ наблюдается заметное уменьшение интенсивности ДПП, возможно, в результате реакции E,Z -фотоизомеризации. Однако, из спектров фотостационарных состояний не удалось рассчитать спектр поглощения Z -изомера, по-видимому, из-за сложности фотохимических процессов, протекающих при облучении кадмиевых комплексов.

Облучение комплексов $E-1$ и $E,E-2$ с Hg^{2+} приводит к уменьшению поглощения в области ДПП лиганда в результате E,Z -фотоизомеризации, причем, равновесие смещено в сторону исходного E -изомера. Квантовые выходы E,Z -фотоизомеризации для комплекса $E-1$ с Hg^{2+} составляют $\varphi_{E \rightarrow Z} = 0.03$, $\varphi_{Z \rightarrow E} = 0.60$, а в случае $E,E-2$ – $\varphi_{Z \rightarrow E} = 0.14$, $\varphi_{E \rightarrow Z} = 0.016$.

Выводы

Таким образом, изучение комплексообразования краунсодержащих 4-моно- и 4,4'-бис(стирил)бипиридинов с катионами металлов различной природы показало, что в случае солей Hg^{2+} и Fe^{2+} образуются комплексы хелатного типа, в которых две молекулы лиганда координируются вокруг центрального катиона металла. При взаимодействии лигандов с перхлоратами Zn^{II} , Cd^{II} и Co^{II} образуются комплексы, в которых центральный катион металла капсулируется тремя лигандами за счет координации с атомами азота бипиридиниевого фрагмента молекулы. При увеличении концентрации перхлоратов данных металлов наблюдается взаимодействие катионов с краун-эфирными фрагментами лигандов.

Комплексообразование по гетероциклической части лиганда сопровождается значительным тушением флуоресценции лиганда, а также уменьшением квантового выхода обратимой реакции E,Z -изомеризации. Дополнительная координация катионов по краун-эфирному фрагменту восстанавливает флуоресценцию и способность к фотоизомеризации.

Данное исследование демонстрирует подходы к формированию гибридных металлоорганических фоточувствительных ансамблей различной структуры и состава, что представляет несомненный интерес для получения гибридных материалов, важных для технологий органической фотоники.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Государственный Контракт № 16.740.11.046) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-03-00047, 09-03-93116, 10-03-93106).

Список литературы

References

1. Kaes Ch., Katz A., Hosseini M.W. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553-3590.
2. Piguet C., Bernardinelli G., Hapfgartner G. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005-2062.
3. Karunakaran C., Thomas K.R.J., Shunmugasundaram A., Murugesan R. *J. Mol. Struct.* **2000**, *523*, 213-221.
4. Karunakaran C., Thomas K.R.J., Shunmugasundaram A., Murugesan R. *J. Chem. Crystallogr.* **2000**, *30*, 351-357.
5. Beer P.D., Kcian O., Mortimer R.J., Ridgway Ch., Stradiotto N.R. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *408*, 61-66.
6. Wong W.Y., Tsang K.Y., Tam K.H., Lu G.L., Sun C.D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 237-245.
7. Knof U., von Zelewsky A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 303-322.
8. Belser P., Bernhard S., Jandrasics E., von Zelewsky A., De Cola L., Balzani V. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *159*, 1-8.
9. Ward M.D., White C.M., Barigelletti Fr., Armaroli N., Calogero G., Flamigni L. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 481-488.
10. Balzani V., Juris A., Venturi M., Campagna S., Serroni S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759-833.
11. Kalyanasundaram K., Gätzel M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347-414.
12. Baxter S.M., Jones W.E., Danielson E., Worl L., Strouse G., Younathan J., Meyer T.J. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 47-71.
13. Venturi M., Credi A., Bolzani V. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *186*, 233-256.
14. Fedorova O.A., Gromov S.P., Alfimov M.V. *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **2001**, *11*, 1882-1895 (in Russ.) [*Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 1970-1983].
15. Rurack K., Szczepan M., Spieles M., Resch-Genger U., Retting W. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 87-94.
16. Bricks J.L., Slominskii J.L., Kudinova M.A., Tolmachev A.I., Rurack K., Resch-Genger U., Retting W. *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, *132*, 193-208.
17. Demas J.N. *Measurement of Photon Yields*. In: *Optical Radiation Measurements*. Academic Press, **1982**, Vol. 3, p. 195.
18. Nighswander-Rempel S.P. *J. Fluoresc.* **2006**, *16*, 483-485.
19. Nighswander-Rempel S.P., Riesz J., Gilmore J., Meredith P. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 1-6.
20. Morris J.V., Mahaney M.A., Huber J.R. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 969-974.
21. Stewart J. J. P. *J. Molecular Modeling* **2007**, *13*, 1173-1213.
22. Lindsten G., Wannerstrom O., Thuin B. *Acta Chem. Scand., B Org. Chem. Biochem.* **1986**, *40*, 545-554.
23. Marcotte N., Fery-Forgues S., Lavabre D., Marguet S., Pivovarenko V.G. *J. Phys. Chem., A* **1999**, *103*, 3163-3170.
24. Xia W.-Sh., Schmehl R.H., Li Ch.-J., Maguc J.T., Luo Ch.-P., Guldi D.M. *J. Phys. Chem., B* **2002**, *106*, 833-843.
25. Shinkai S., Ogawa T., Nakaji T., Manabe O. *Chem. Commun.* **1980**, *9*, 375-377.
26. Kipriyanov M., Mikhailenko F. *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1967**, *270* (in Russ.).
27. Beer P.D., Kocian O., Mortimer R.J., Ridgway C. *Dalton Trans.* **1993**, 2629-2638.
28. Fedorova O.A., Andryukhina E.N., Mashura M.M., Gromov S.P. *Arkivoc* **2005**, *15*, 12-24.
29. Goronovskii I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F. *Kratkii Spravochnik Khimika [The Chemist's Brief Handbook]* (Kurilenko O.D., Ed.) Kiev: Naukova Dumka, **1974**, 991 p. (in Russ.).
30. Grabulosa A., Beley M., Gros P.C. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1404-1408.
31. Kyeong Jong Lee, Il Yoon, Shim Sung Lee, Bu Yong Lee *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 399-403.
32. Vijila C., Ramalingam A., Palanisamy P.K., Masilamani V. *Spectrochim. Acta, Part A* **2001**, *57*, 491-497.
33. Sowmiya M., Purkayastha P., Tiwari A.K., S. Syed Jaffer, Subit K. Saha *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, *205*, 186-196.
34. Sarkar N., Das K., Nath D.N., Bhattacharyya K. *Langmuir* **1994**, *10*, 326-329.
35. Fischer E. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 3704-3706.

Received 20.11.2010

Accepted 17.12.2010