

На правах рукописи



Гаева Елена Борисовна

**ФОТОХРОМИЗМ, ТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И АЦИДОХРОМИЗМ
СПИРООКСАЗИНОВ ФЕНАНТРОЛИНОВОГО
И НАФТАЛИНОВОГО РЯДОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону
2006

Работа выполнена в НИИ физической и органической химии Ростовского государственного университета

Научный руководитель: кандидат химических наук, заведующий лабораторией
Метелица Анатолий Викторович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Уфлянд Игорь Ефимович

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Стариков Андрей Георгиевич

Ведущая организация: Центр фотохимии Российской академии наук, Москва

Защита состоится 23 июня 2006 г. в _____ часов

на заседании диссертационного совета Д 212.208.14 при Ростовском государственном университете по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ физической и органической химии РГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Ростовского государственного университета (ул. Пушкинская, 148).

Автореферат разослан 23 мая 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., профессор



Садеков И.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Обратимые молекулярные перегруппировки представляют большой интерес вследствие их фундаментальной значимости для изучения многих химических и биологических процессов, находящих применение в современных технологиях. Особый интерес представляют такие перегруппировки, которые инициируются светом и определяются как фотохромные превращения, т.е. обратимые трансформации химической частицы между двумя состояниями с различными спектрами поглощения, индуцированные, по крайней мере, в одном направлении электромагнитным излучением. Фотохромные органические соединения, являющиеся предметом интенсивных исследований в последнее время, могут быть использованы в таких областях, как оптические системы регистрации и отображения информации, молекулярные переключатели, динамические хемосенсоры и биосенсоры, опто- и оптобиоэлектроника, транспортные системы, аккумуляция солнечной энергии, катализ. Многообразие возможных применений органических фотохромных соединений предъявляет широкое разнообразие требований к их характеристикам. В связи с этим для направленного синтеза приобретает большое значение выявление общих закономерностей, обуславливающих связь между молекулярной структурой и формированием спектрально-кинетических свойств фотохромных соединений.

Первые описания явления фотохромизма датируются концом XIX-го столетия, однако, настоящие исследования в области органических фотохромов развернулись лишь во второй половине прошлого века. Почти сразу же спироциклические соединения, образованные двумя гетероциклическими фрагментами, связанными sp^3 -атомом углерода, заняли в этой области ведущие позиции. Первыми были синтезированы спиропираны (СПП), которые в 60-70 годы стали самым изученным классом органических фотохромов. Отправной точкой в химии спирооксазинов (СПО) стали работы Чу в начале 80-х годов, который обнаружил исключительную фотоустойчивость спиро[индолин-2,3'-нафт[2,1-b][1,4]оксазинов] в условиях непрерывного облучения. Это открытие сразу выдвинуло СПО в число фотохромов, перспективных для практического использования в материалах с переменной оптической плотностью и привлекло к ним внимание исследователей. Одно из существенных ограничений для применения спирооксазинов связано со сравнительно низкой термической устойчивостью фотоиндуцированных изомеров, поэтому весьма важным является определение условий, приводящих к их стабилизации. Кроме того,

ограниченное время жизни окрашенных форм не позволяет непосредственно определить их молярные коэффициенты экстинкции и тем самым контролировать их содержание в процессе фотопревращения, что, в свою очередь, делает невозможным корректное определение таких важнейших характеристик фотореакций, как квантовые выходы. С другой стороны, использование СПО в качестве молекулярных переключателей в биологических системах, например, для фотоконтролируемой катионной проницаемости мембран предполагает проведение спектрально-кинетических исследований в водных средах с различным уровнем кислотности.

Цель работы. Цель настоящей работы – разработка методов определения количественных характеристик фотоиницированных и термических реакций замещенных спирооксазинов нафталинового и фенантролинового рядов в нейтральных и кислых органических средах, а также в смесях растворителей; установление влияния среды на термическое равновесие и фотохромные свойства спирооксазинов, а также выявление оптимальных условий стабилизации мероцианиновых форм.

Научная новизна и практическая ценность работы. В работе для ряда 5-алкоксизамещенных спирофенантроксинов и спирофенантролиноксазинов в органических растворителях на основе кинетического моделирования разработаны методики определения спектрально-кинетических характеристик фотоиницированных и термических реакций – молярные коэффициенты экстинкции фотопродуктов, квантовые выходы фотореакций, константы скоростей прямых и обратных термических реакций изомеризации.

Исследованы сольватохромные свойства спирофенантролиноксазинов в смеси вода-ацетонитрил. Предложена модель сольватохромного поведения спирооксазинов, включающая три типа сольватных оболочек открытой формы – водную, ацетонитрильную, а также состоящую из кластеров вода-ацетонитрил, удовлетворительно описывающую экспериментальные результаты. С использованием кинетического моделирования проведено количественное описание наблюдаемых превращений – получены значения констант скоростей термических процессов и констант равновесия в бинарной системе вода-ацетонитрил, рассчитаны спектры поглощения мероцианинов, соответствующие трем типам сольватных оболочек. Обнаружено существование агрегатов H-типа мероцианиновых форм спирооксазинов; определены условия их образования. На основании полученных данных о фото- и сольватохромных свойствах изученных

спирофенантролинооксазинов с учетом их структурных особенностей – наличия гидрофобных заместителей – сделан вывод о возможности использования таких фотохромных систем в качестве молекулярных переключателей; в частности, для фотоконтроля катионной проницаемости мембран.

Изучены акцидохромные свойства спиронафтооксазинов. Показано, что мероцианиновые формы спиронафтооксазинов могут обратимо стабилизироваться протонированием. При кинетическом моделировании термических процессов изомеризации спиронафтооксазинов в кислых средах получены значения pK_a и коэффициенты экстинкции протонированных мероцианиновых форм. Фото- и акцидохромные свойства спиронафтооксазинов позволяют осуществлять обратимые превращения между циклическими, мероцианиновыми и протонированными мероцианиновыми формами, регулируя дозу облучения и значения pH растворов. Такое поведение спиронафтооксазинов может быть использовано при конструировании на их основе логических элементов для молекулярной электроники.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на международных конференциях: 2nd Mediterranean Meeting on Photochemistry (Giardini Naxos, Italy, 2003), Réunion commune des GDR COMES et POM3 (Collonges-la-Rouge, France, 2003), ISOP'04 (4th International Symposium on Organic Photochromism, Arcachon, France, 2004), Réunion du GDR POM3 (Lille, France, 2004), Réunion du GDR POM3 (Marseille, France, 2005), XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry (Kyoto, Japan, 2006).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 4 научные статьи и 6 тезисов докладов на международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация общим объемом 125 страниц состоит из введения, пяти глав, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Библиографический список содержит 127 наименований. Порядок и содержание глав в работе соответствует автореферату.

Основное содержание работы.

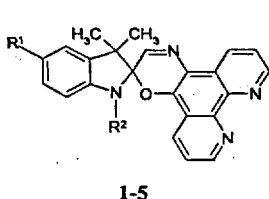
Во введении обосновывается актуальность темы и формулируется цель работы.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

Первая глава посвящена обсуждению литературных данных, которые отражают последние тенденции в исследовании фотохромных спирооксазинов и, в частности, касаются вопросов стабилизации мероцианиновых форм; анализируются существующие методы определения количественных характеристик фотохромных реакций. Базируясь на приведенных в литературе данных, определяются конкретные задачи настоящей работы.

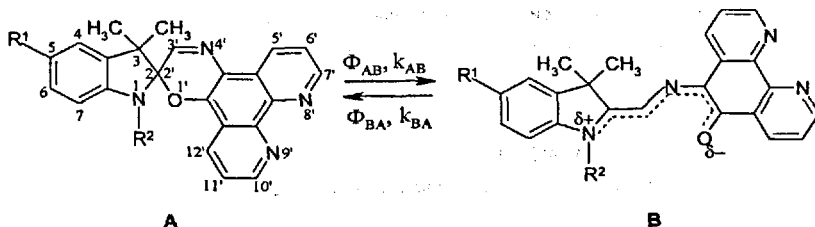
2. ФОТО- И ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ СПИРООКСАЗИНОВ ФЕНАНТРОЛИНОВОГО РЯДА.

Данная глава посвящена определению основных физико-химических параметров замещенных спирооксазинов фенантролинового ряда 1-5.



	R ¹	R ²
1	OCH ₃	CH ₃
2	OC ₉ H ₁₉	CH ₃
3	OC ₁₆ H ₃₃	CH ₃
4	H	CH ₃
5	H	C ₁₆ H ₃₃

При комнатной температуре в отсутствие света растворы спирооксазинов фенантролинового ряда 1-5 представляют собой смесь циклической (А) и мероцианиновой (В) форм, находящихся в таутомерном равновесии, положение которого зависит от полярности растворителя и температуры.



Циклические формы А спирооксазинов 1-5 характеризуются длинноволновой полосой поглощения с максимумом в области 343-351 нм и молярными коэффициентами экстинкции в максимумах 5400-6000 л·моль⁻¹·см⁻¹. При этом, если в случае СПО 4 и 5 положение максимума практически не зависит от полярности растворителя, то для 5-алкокси замещенных СПО 1-3 наблюдается длинноволновое смещение при переходе от слабополярных растворителей (гептан, толуол) к полярным (ацетонитрил, метанол, этанол). Мероцианиновые изомеры В поглощают в видимой области спектра с максимумами в области 584-611 нм, батохромно сдвигающимися с ростом полярности растворителя. В общем случае, введение электронодонорных групп (O-Alk) в положение 5 индолинового фрагмента приводит к увеличению равновесного содержания мероцианина. При увеличении длины алкильной цепи от метила (1) к нонилу (2) и затем к гексадецилу (3), наблюдается рост коэффициентов экстинкции.

При облучении в полосе поглощения циклических изомеров СПО наблюдается фотореакция, приводящая к смещению равновесия $A \rightleftharpoons B$ за счет возрастания содержания мероцианиновых изомеров, до установления фотостационарного состояния (рис. 1). После прекращения облучения происходит релаксация в исходное равновесное состояние. Аналогичное облучение исходных растворов в полосах поглощения мероцианиновых изомеров индуцирует реакцию циклизации, проходящую в зависимости от интенсивности возбуждения до их полной конверсии в циклическую форму. Прекращение облучения также приводит к восстановлению начального положения равновесия.

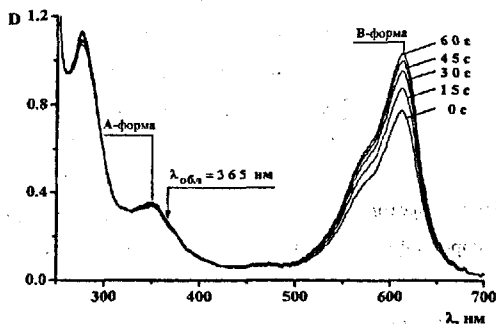


Рис. 1. Спектры поглощения СПО 2 в этаноле до и во время облучения светом с $\lambda = 365$ нм. [СПО] = $4.5 \cdot 10^{-5}$ М.

Для получения количественных характеристик фото- и термоиндуцированных превращений изомерных форм А и В фенантролиновых спирооксазинов было осуществлено кинетическое моделирование четырех наблюдаемых процессов – фотоокрашивания, фотообесцвечивания, термического окрашивания и термического обесцвечивания, которые описываются уравнением:

$$-d[A]/dt = I'_0 F(\Phi_{AB} \epsilon'_{AB} [A] - \Phi_{BA} \epsilon'_{BA} [B]) + k_{AB} [A] - k_{BA} [B] \quad (1)$$

где I'_0 (штрих обозначает длину волны облучения) – интенсивность света на длине волны облучения (моль фотонов·л⁻¹·с⁻¹); $F=(1 - 10^{-D})/D$ – фотокинетический фактор (D – оптическая плотность); ϵ'_{AB} и ϵ'_{BA} – коэффициенты экстинкции циклической и открытой форм (л·моль⁻¹·см⁻¹); Φ_{AB} и Φ_{BA} – квантовые выходы прямой и обратной фотореакций; k_{AB} и k_{BA} – константы скорости (с⁻¹), соответствующие прямому и обратному процессам термической изомеризации.

Для проведения моделирования были записаны кинетические кривые фотоокрашивания ($\lambda_{\text{обл}} = 313$ и 365 нм) и фотообесцвечивания ($\lambda_{\text{обл}} = 546$ нм), которые наблюдались на длинах волн облучения, а также в максимуме и плече полосы поглощения мероцианина (рис. 2). Рассчитанные кривые получали численным интегрированием дифференциального кинетического уравнения (1) методом Рунге-Кутты и использованием итерационной процедуры с алгоритмом минимизации остаточной погрешности типа Пауэла. При этом сравнивались расчетные и экспериментальные фотокинетические кривые и, после того, как расхождение достигало заданного минимального значения, модификацию параметров фотохромной системы прекращали.

В результате анализа фотокинетических кривых были получены значения молярных коэффициентов экстинкции нециклических изомеров В $\epsilon^{\lambda_{\text{max}}} = 50000 - 70000$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Правильность полученных значений подтверждается независимо проведенным экспериментом с использованием ПМР спектроскопии.

В зависимости от молекулярной структуры СПО и растворителей квантовые выходы прямой и обратной фотореакции составили: $\Phi_{AB} = 0.1 - 0.26$, $\Phi_{BA} = 0.005 - 0.03$, а значения констант скоростей прямого и обратного термических процессов – $k_{AB} = 5 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, $k_{BA} = 3 \cdot 10^{-3} - 1.4 \cdot 10^{-1}$ с⁻¹. Для 5-алкоксизамещенных фенантролиновых СПО наблюдается тенденция к снижению квантовых выходов фотоокрашивания и росту эффективности фотообесцвечивания при переходе к полярным растворителям и, особенно, спиртам. Аналогичный эффект наблюдается с ростом температуры.

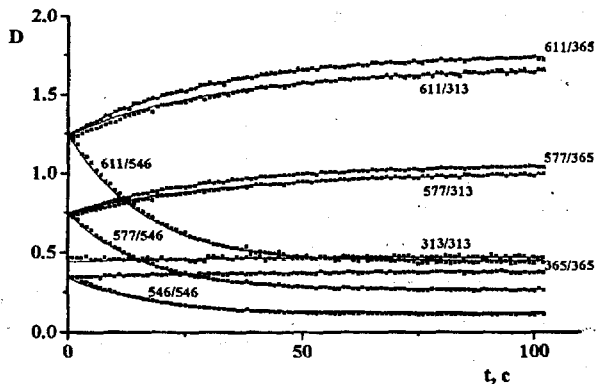


Рис. 2. Результаты кинетического моделирования кривых изменения оптической плотности при облучении растворов СПО 3 в этаноле. Первая цифра обозначает длину волны наблюдения $\lambda_{\text{набл}}$, вторая — длину волны облучения $\lambda_{\text{обл}}$. Точки — эксперимент, сплошные линии — результаты расчета. $[\text{СПО}] = 6.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $T = 296 \text{ K}$.

Анализ кольчато-цепного равновесия при различных температурах позволил определить термодинамические параметры равновесия: $\Delta H^\circ = 0-13 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta G^\circ = 2-9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -8-14 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, а по температурной зависимости констант скоростей были рассчитаны значения энергий активации прямого $E_a^{AB} = 84 - 115 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и обратного $E_a^{BA} = 77 - 114 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ термических процессов. С ростом полярности растворителей константы равновесия (K_{eq}) фенантролиновых СПО возрастают, т.е. содержание мероцианиновых изомеров в растворах СПО повышается, что сопровождается также ростом значений энергий активации термических процессов.

В случае 5-алкоксизамещенных СПО существование корреляции между значениями квантовых выходов и энергиями активации термических процессов (с ростом полярности растворителя наибольшим значениям энергий активации соответствуют наименьшие величины квантовых выходов фотоокрашивания и наибольшие величины квантовых выходов фотообесцвечивания) позволило предложить энергетическую схему фотоиницированных процессов. Эта схема включает образование на пути реакции $A \rightarrow B$ или $B \rightarrow A$ в возбужденном состоянии промежуточного короткоживущего интермедиата X

(вероятно, цис-цисоидного) с последующей его изомеризацией в основном состоянии в циклическую либо открытую форму.

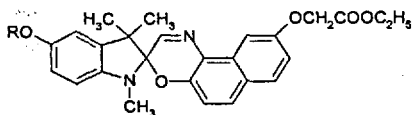
Спектрально-абсорбционные и кинетические характеристики, определенные для соединений 1-5 в ацетонитриле, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Спектрально-абсорбционные и кинетические характеристики спиروفенантролинооксазинов 1-5 в ацетонитриле.

	1	2	3	4	5
$\lambda_{\max}(B)$, нм	604	604	604	588	592
$\epsilon^{\lambda_{\max}}(B)$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	51600	58000	64200	55800	56360
W(B), %	22	30	31	8	19
K_{eq}	0.29	0.43	0.51	0.09	0.23
k_{AB} , с ⁻¹	0.04	0.8	0.85	$1.16 \cdot 10^{-2}$	$3.33 \cdot 10^{-2}$
k_{BA} , с ⁻¹	0.14	1.85	1.67	0.13	0.14
Φ_{AB}	-	0.12	0.11	0.26	0.16
Φ_{BA}	-	0.02	0.02	0.01	0.01

3. ФОТО- И ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ СПИРООКСАЗИНОВ НАФТАЛИНОВОГО РЯДА.

Свойства нафталиновых спирооксазинов 6-8 отличаются от фенантролиновых производных. Прежде всего, в растворах они существуют преимущественно в циклической форме. Тем не менее, растворы спирооксазинов 6-8 с концентрацией близкой к 10^{-3} моль·л⁻¹ окрашены в бледно-голубой цвет, что означает присутствие небольшого количества открытой формы.



6-8

	R
6	CH ₃
7	C ₉ H ₁₉
8	C ₁₆ H ₃₃

В растворах различных растворителей (циклогексан, толуол, ацетонитрил, этанол) циклические формы нафталиновых спирооксазинов 6-8 характеризуются длинноволновой полосой поглощения с максимумом в области 320-327 нм и молярными коэффициентами экстинкции в максимумах 8500-9800 л·моль⁻¹·см⁻¹. Как и в случае 5-алкокси замещенных фенантролиновых СПО, для спироафтооксазинов 6-8 максимумы поглощения смещаются в длинноволновую область при увеличении полярности среды.

Для спироафтооксазинов УФ-облучение приводит к возникновению полосы поглощения мероцианина, которая характеризуется максимумом в области 572-621 нм и смещается батохромно с ростом полярности растворителя. После прекращения облучения происходит термическая реакция закрытия цикла с образованием спироформы (рис. 3). Реакция фотообесцвечивания для спирооксазинов нафталинового ряда не наблюдалась.

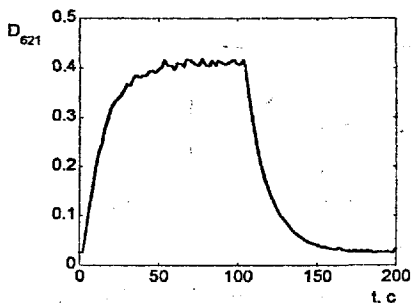


Рис. 3. Кинетическая кривая, полученная при облучении раствора СПО 8 в этаноле светом с $\lambda = 365$ нм. $[СПО] = 1.48 \cdot 10^{-4}$ М; $T = 300$ К; $I_0^{365} = 3.12 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹·с⁻¹.

В случае спироафтооксазинов 6-8 молярные коэффициенты экстинкции мероцианиновых форм были получены при совместном использовании ¹Н ЯМР и абсорбционной спектроскопии при низкотемпературном фотолизе. Выбор метода обусловлен тем, что равновесие $A \rightleftharpoons B$ существенно смещено в сторону циклических изомеров, и мероцианиновые формы не детектируется методами ¹Н ЯМР в обычных условиях. На основе полученных данных были рассчитаны равновесные концентрации, константы равновесия и константы скорости прямого и обратного термических процессов изомеризации.

Для определения квантовых выходов фотоокрашивания спироафтооксазинов проводилось моделирование трех процессов изомеризации между спироформой и мероцианином (фотоокрашивания и двух термических реакций – раскрытия цикла и циклизации), которые описываются уравнением (2):

$$-d[A]/dt = I_0 F \Phi_{AB} \varepsilon'_A [A] + k_{AB}[A] - k_{BA}[B] \quad (2)$$

В расчете использовались кинетические кривые фотоокрашивания, которые наблюдались на длинах волн облучения ($\lambda_{\text{обл}} = 313$ и 365 нм), а также в максимуме поглощения мероцианина ($\lambda_{\text{max}}=621$ нм в этаноле):

Полученные спектрально-абсорбционные и кинетические характеристики спироафтооксазинов 6-8 представлены в таблице 2.

Таблица 2. Спектрально-абсорбционные и кинетические характеристики спироафтооксазинов 6-8 в этаноле.

	6	7	8
$\lambda_{\text{max}}(B)$, нм	621	621	621
$\varepsilon^{\lambda_{\text{max}}}(B)$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	30300	40000	36400
W(B), %	0.27	0.23	0.23
$K_{\text{ср}}$	$2.74 \cdot 10^{-3}$	$2.29 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$
k_{AB} , с ⁻¹	$2 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
k_{BA} , с ⁻¹	$7.3 \cdot 10^{-2}$	$7.42 \cdot 10^{-2}$	$7.39 \cdot 10^{-2}$
Φ_{AB}	0.3	0.3	0.4

4. ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НА КИНЕТИКУ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ СПИРООКСАЗИНА В МЕРОЦИАНИН В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ВОДА-АЦЕТОНИТРИЛ.

Изучена стабилизация фенантролиновых спирооксазинов посредством варьирования полярности растворителя. Метоксизамещенный фенантролиновый спирооксазин 1 исследовался в водно-ацетонитрильных смесях. Добавление воды к

ацетонитрильным растворам фенантролинового спирооксазина приводит к росту оптической плотности. На рисунке 4 показаны кинетические кривые так называемого процесса смены растворителя, записанные немедленно после добавления различных количеств воды к растворам изучаемого фотохрома в ацетонитриле.

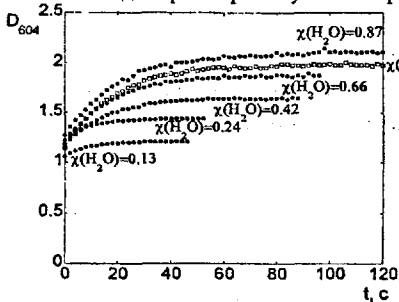


Рис. 4. Кинетические кривые, записанные немедленно после добавления воды к растворам СПО 1 в ацетонитриле при 298 К. $[\text{СПО}] = 8.2 \cdot 10^{-5}$ М.

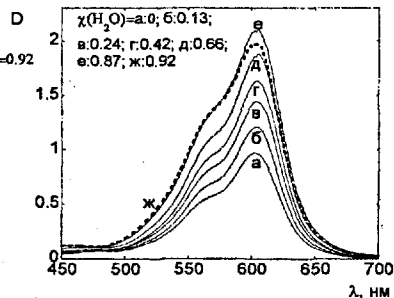


Рис. 5. Спектры поглощения растворов СПО 1 в бинарных смесях $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ при различных значениях мольной доли воды. $[\text{СПО}] = 8.2 \cdot 10^{-5}$ М.

Кинетические кривые носят сложный характер и не могут быть описаны простой моноэкспоненциальной функцией.

На рисунке 5 представлены равновесные спектры поглощения, полученные в бинарных смесях с различным содержанием воды. Из рисунков 4 и 5 видно, что с ростом концентрации воды в системе возрастает содержание мероцианина до тех пор, пока не достигнет некоторого максимального значения. С дальнейшим увеличением концентрации воды в системе происходит уменьшение оптической плотности. Выявлено, что независимо от содержания СПО максимальное значение поглощения всегда приходится на содержание воды $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 0.87$.

Для объяснения этого эффекта растворы СПО 1 с различным значением мольной доли воды облучались видимым светом до полного обесцвечивания. После прекращения облучения регистрировались кинетические кривые термической релаксации в исходное равновесное состояние, которые описываются моноэкспоненциальной функцией.

Было установлено, что с увеличением концентрации воды в смеси равновесная оптическая плотность возрастает, тогда как наблюдаемая константа скорости, равная сумме констант прямой и обратной реакций изомеризации между спироформой и мероцианином, уменьшается.

Для предварительного анализа кривых термической релаксации рассматривалось только термическое равновесие между циклической формой **A** и мероцианиновой формой **B** ($A \rightleftharpoons B$). Константы скорости прямой (k_{AB}) и обратной (k_{BA}) термических реакций могут быть определены из следующих соотношений:

$$k_{набл} = k_{AB} + k_{BA} \quad (3)$$

$$K_{eq} = [B] / [A] = k_{AB} / k_{BA} \quad (4)$$

где $k_{набл}$ – наблюдаемая константа скорости термической релаксации первого порядка.

С учетом уравнения материального баланса (5) и закона Бугера-Ламберта-Бера (6):

$$[СПО]_0 = [A] + [B] \quad (5)$$

$$D_{eq} = \epsilon_B l [B] \quad (6)$$

были получены соотношения (7), (8):

$$k_{AB} = (k_{набл} D_{eq}) / ([СПО]_0 \epsilon_B l) \quad (7)$$

$$k_{BA} = k_{набл}(1 - D_{eq} / ([СПО]_0 \epsilon_B l)) \quad (8)$$

где $[СПО]_0$ – исходная концентрация фотохромного соединения, D_{eq} – равновесная оптическая плотность, ϵ_B – молярный коэффициент экстинкции фотомероцианина **B** и l – длина оптического пути.

Уравнения (7) и (8) применялись при численной обработке кинетических кривых термической релаксации.

Были получены значения констант скоростей прямого и обратного процессов изомеризации (рис. 6).

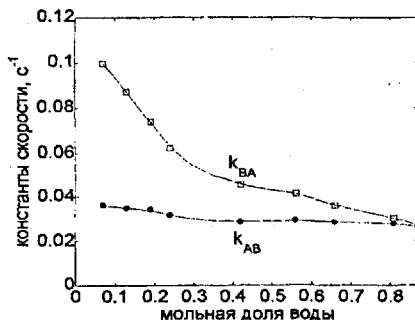
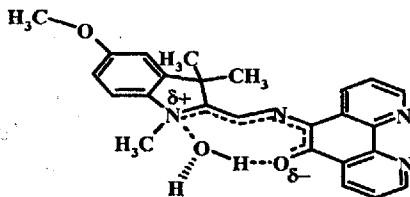


Рис. 6. Зависимость констант скоростей прямой и обратной реакций для СПО 1 в смесях H_2O-CH_3CN от мольной доли воды $\chi(H_2O)$. $[СПО]=8.2 \cdot 10^{-5}$ М; $T=298$ К.

Результаты свидетельствуют о том, что при повышении мольной доли воды уменьшаются значения константы скорости закрытия цикла k_{BA} , в то время как скорость прямой реакции k_{AB} остается практически постоянной величиной. Таким образом, наблюдаемое изменение равновесной оптической плотности и наблюдаемой константы скорости может интерпретироваться полученной зависимостью. Полученные данные свидетельствуют о том, что при увеличении содержания воды в системе происходит стабилизация мероцианина. Это может быть связано с тем, что молекула воды встраивается между атомом N^{5+} индолинового фрагмента и атомом O^{6-} оксазинового фрагмента открытой цвиттерионной формы. Такое взаимодействие приводит к ингибированию закрытия кольца.



Для детального описания сольватохромного поведения СПО в бинарной системе вода-ацетонитрил рассматривались обратимые процессы, представленные в таблице 3.

Первый процесс соответствует спонтанной изомеризации, происходящей между спироформой (А) и открытой мероцианиновой формой (В) в ацетонитриле. Предполагается, что в этом процессе мероцианин В сольватирован молекулами ацетонитрила. Как только в системе появляется вода, открытая форма может подвергаться гидратации, что представлено вторым процессом. Третий процесс отображает неидеальность бинарных смесей вода-ацетонитрил и представляет взаимодействие молекул, приводящее к образованию комплексов $CH_3CN \cdot H_2O$. Наконец, последний процесс соответствует сольватации открытой формы этими комплексами.

На основе модели была составлена система дифференциальных уравнений (9)-(15), которые использовались для моделирования кривых термической релаксации, снятых в растворах с различными значениями мольной доли воды:

$$d[A]/dt = -k_{AB}[A] + k_{BA}[B] \quad (9)$$

$$d[B]/dt = k_{AB}[A] - k_{BA}[B] - k_h[B][H_2O] + k_{-h}[B_H] - k_c[B][CPX] + k_{-c}[CPX] \quad (10)$$

$$d[CPX]/dt = k_{CPX}[ACN]^p [H_2O]^q - k_{CPX}[CPX] - k_c[B][CPX] + k_c[B_c] \quad (11)$$

$$d[B_c]/dt = k_c[B][CPX] - k_c[B_c] \quad (12)$$

$$d[ACN]/dt = -pk_{CPX}[ACN]^p [H_2O]^q + pk_{CPX}[CPX] \quad (13)$$

$$d[H_2O]/dt = -qk_{CPX}[ACN]^p [H_2O]^q + qk_{CPX}[CPX] - k_h[B][H_2O] + k_h[B_h] \quad (14)$$

$$d[B_h]/dt = k_h[B][H_2O] - k_h[B_h] \quad (15)$$

где $K_h = k_h/k_h$; $K_c = k_c/k_c$ и $K_{CPX} = k_{CPX}/k_{CPX}$.

Таблица 3. Равновесия, использованные в описании сольватохромизма СПО 1 в среде вода-ацетонитрил при 298 К.

п°	процесс	параметры	Методика определения параметров
1	$A \rightleftharpoons B$	$k_{AB} = 0.04 \text{ с}^{-1}$; $k_{BA} = 0.14 \text{ с}^{-1}$	$^1\text{H ЯМР}$; анализ кинетики первого порядка термических релаксаций после фотообесцвечивания в чистом CH_3CN
2	$B + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B_h$	$K_h = 0.17 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Численное интегрирование кинетических данных, полученных в настоящем исследовании
3	$p\text{CH}_3\text{CN} + q\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CPX}$	$p = 0.38$; $q = 0.64$; $K_{CPX} = 1.73$ $\text{моль}^{1-p-q} \cdot \text{л}^{-1(1+p+q)}$	Численное интегрирование данных, взятых из литературных источников
4	$B + \text{CPX} \rightleftharpoons B_c$	$K_c = 0.15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Численное интегрирование кинетических данных, полученных в настоящем исследовании

Модель, представленная в таблице 3, позволила рассчитать все кривые термической релаксации, снятые в растворах с различными значениями мольной доли воды (рис. 7). Результаты численного моделирования признаны удовлетворительными. Определенные значения констант скоростей и констант равновесия представлены выше в таблице 3.

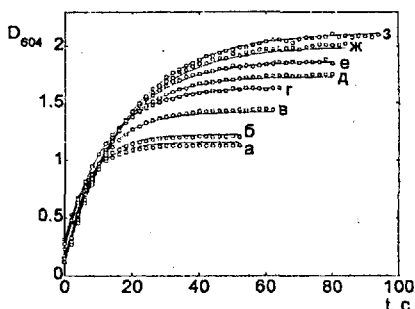


Рис. 7. Кинетический анализ кривых термической релаксации после фотообесцвечивания бинарных растворов СПО 1 при различных содержаниях воды. Точки — эксперимент, сплошные линии — результаты расчета. [СПО]= $8.2 \cdot 10^{-5}$ М; $T=298$ К.

Данный подход к моделированию дал возможность определить различные сольватные состояния мероцианина В в зависимости от содержания воды в бинарной смеси вода-ацетонитрил. Были рассчитаны видимые спектры трех различно сольватированных мероцианиновых форм (рис. 8).

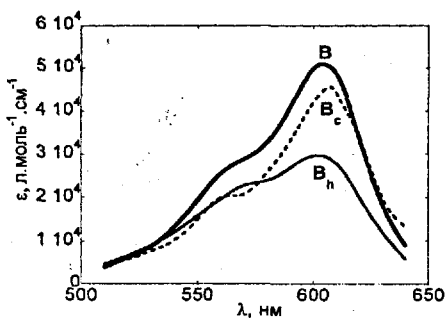


Рис. 8. Рассчитанные спектры мероцианинов с различными сольватными оболочками: В — окруженный только молекулами ацетонитрила; B_c — окруженный комплексами вода-ацетонитрил; B_h — гидратированный.

Когда мольная доля воды превышает 0,9, а концентрация мероцианина — 10^{-4} М, наблюдается ассоциация молекул мероцианина, характеризующаяся появлением в спектрах поглощения фенантролиновых СПО узкой полосы, гипсохромно сдвинутой

относительно поглощения нециклического изомера. Такое поведение типично для процесса образования Н-агрегатов мероцианиновой формы.

Для спирооксазинов нафталинового ряда 6-8 смещение термического равновесия в сторону нециклической формы в бинарной смеси растворителей либо не наблюдалось, либо было очень слабым.

5. СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРОНАФТООКСАЗИНОВ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ.

При подкислении практически бесцветных этанольных растворов спироафтооксазинов 6-8 наблюдается их окрашивание в красный цвет. Максимум полосы поглощения в кислом растворе приходится на 532 нм. На рисунке 9 представлено изменение спектров поглощения после добавления к раствору спирооксазина кислоты, а также спектры, полученные в ходе облучения нейтрального раствора.

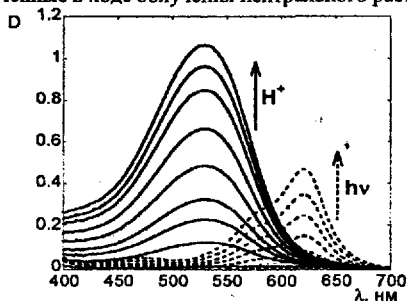
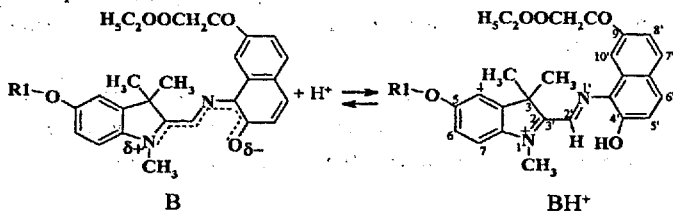


Рис. 9. Спектры поглощения СПО 6 в растворе этанола при облучении УФ светом (пунктирные кривые) и после добавления соляной кислоты (сплошные кривые).

Процесс протонирования, наблюдаемый для спироафтооксазинов, является полностью обратимым.



При добавлении к подкисленному раствору фотохрома эквивалентного количества щелочи происходит трансформация «кислого» спектра ($\lambda_{\text{max}} = 532 \text{ нм}$) в спектр «нейтрального» мероцианина ($\lambda_{\text{max}} = 621 \text{ нм}$), после чего наблюдается термическая релаксация в циклическую форму спирооксазина. Пример нейтрализации для СПО 6 проиллюстрирован на рисунке 10.

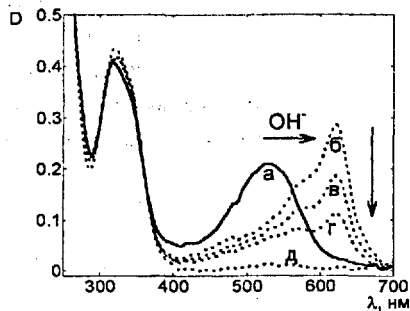


Рис. 10. Поглощение подкисленного этанольного раствора СПО 6 (а: 0 с) и спектры после нейтрализации (б: 8; в: 20; г: 36; д: 80 с). $[\text{СПО}] = 6.32 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $[\text{HCl}] = 5.8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $[\text{NaOH}] = 5.8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

Кинетика окрашивания СПО зависит от концентрации кислоты. На рисунке 11 представлены кинстические кривые окрашивания спирооксазина 6 в этанольном растворе после добавления кислоты в следующих соотношениях $[\text{HCl}]/[\text{СПО}]$: 1/2; 3/4 и 1/1.

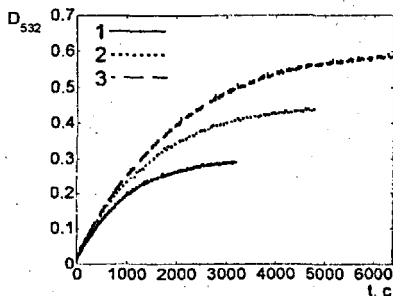


Рис. 11. Зависимость оптической плотности от времени для СПО 6 в этанольных растворах при различных концентрациях кислоты. $[\text{СПО}] = 1.01 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $[\text{HCl}] = 1: 5.08 \cdot 10^{-5}$; 2: $7.59 \cdot 10^{-5}$; 3: $1.02 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $T = 300 \text{ К}$.

При низких концентрациях кислоты ($[H^+] < [SPO]$), регулируя облучение и значение pH раствора спирооксазина в этаноле, можно осуществлять обратимые превращения между циклической формой А, мероцианиновой формой В и протонированной мероцианиновой формой BH^+ (рис. 12). В начале облучения протонированного раствора спирооксазинов 6-8 светом с длиной волны 313 нм наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения протонированной мероцианиновой формы BH^+ . Далее, когда все протоны связаны, появляется полоса поглощения мероцианиновой формы В. Интенсивности поглощения на длинах волн, соответствующих максимумам длинноволновых полос мероцианина и его протонированной формы в фотостационарном состоянии, зависят от концентрации кислоты.

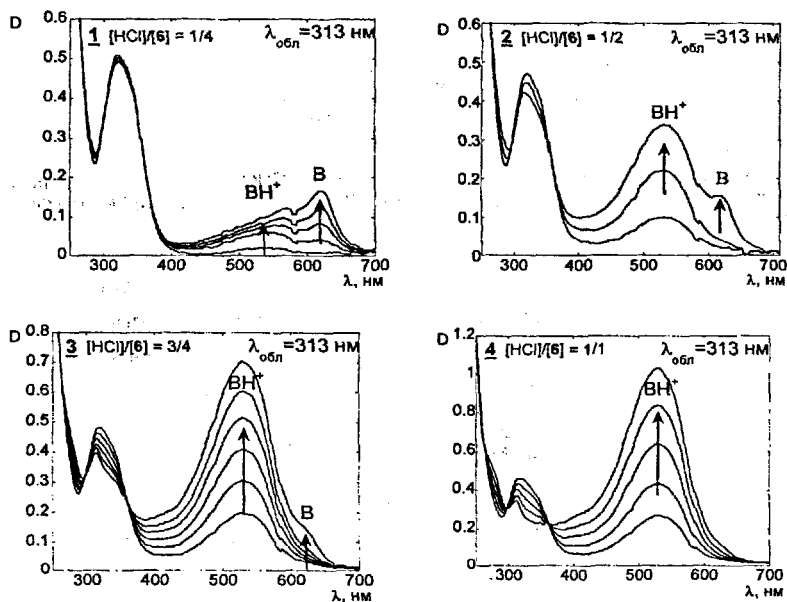


Рис. 12. Спектры поглощения, полученные при облучении протонированных растворов СПО 6. $[SPO] = 5.91 \cdot 10^{-5}$ М; $[HCl] = 1: 1.45 \cdot 10^{-3}$ М; 2: $2.9 \cdot 10^{-3}$ М; 3: $4.35 \cdot 10^{-3}$ М; 4: $6.09 \cdot 10^{-3}$ М; $T=300$ К.

При облучении растворов СПО 6-8, содержащих кислоту, в полосе поглощения протонированной формы ($\lambda_{обл} = 546$ нм) достигается практически полное и быстрое фотообесцвечивание. После прекращения облучения наблюдается восстановление исходного спектра поглощения (рис. 13). Кинетика этого процесса регистрировалась как в УФ (в максимуме поглощения закрытой спироформы – $\lambda_{max} = 323$ нм), так и в видимой области (в максимуме поглощения протонированного мероцианна). При этом не было отмечено процессов деградации фотохромной системы.

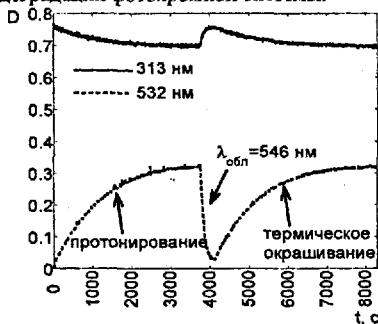


Рис. 13. Отрицательный фотохромизм СПО 7 в подкисленном этанольном растворе. $[СПО]=8 \cdot 10^{-5}$ М; $[HCl]=5.97 \cdot 10^{-3}$ М; $T=300$ К.

Рисунок 14 демонстрирует наложение двух кинетических кривых: одной, записанной после добавления кислоты к нейтральному раствору спирооксазина в этаноле, и другой – соответствующей восстановлению окраски после фотообесцвечивания.

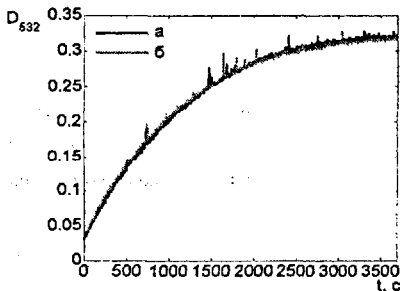
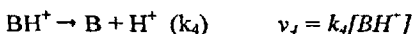
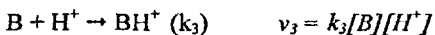


Рис. 14. Суперпозиция кинетических кривых протонирования (а) и термического окрашивания после фотообесцвечивания (б) в кислом этанольном растворе СПО 7. $[СПО]=8 \cdot 10^{-5}$ М; $[HCl]=5.97 \cdot 10^{-3}$ М; $T=300$ К.

Предполагается, что это явление описывается фотоиндуцируемой перегруппировкой протонированной формы мероцианина BH^+ в спироформу А с высвобождением протонов.

Коэффициенты молярного поглощения протонированных мероцианиновых форм СПО 6-8 и значения pK_a были определены с помощью кинетического моделирования. Механизм, включающий процессы, которые протекают в растворе спироафтооксазинов после добавления кислоты, можно представить следующей кинетической схемой:



Таким образом, в расчете использовались дифференциальные уравнения (16)-(19), описывающие термические пути конверсии между закрытой спироформой и открытым мероцианином, а также обратимое протонирование мероцианина:

$$dA/dt = -k_{AB}[A] + k_{BA}[B] \quad (16)$$

$$dB/dt = k_{AB}[A] + k_4[BH^+] - [B](k_{BA} + k_3) \quad (17)$$

$$dBH^+/dt = k_3[B][H^+] - k_4[BH^+] \quad (18)$$

$$dH^+/dt = k_4[BH^+] - k_3[B][H^+] \quad (19)$$

Нахождение констант скорости k_{AB} и k_{BA} , а также коэффициента экстинкции нециклической формы ϵ_B представлено в главе 2. Следовательно, неизвестными параметрами являются прямая и обратная константы скорости протонирования мероцианина и коэффициент молярного поглощения протонированной открытой формы.

Серии кинетических кривых протонирования, записанных в максимуме поглощения BH^+ при различных концентрациях кислоты, одновременно обчисывались при помощи представленной модели. На рисунке 15 показано, что полученные в результате численного интегрирования данные удовлетворительно воспроизводят экспериментальные точки.

Расчет позволил определить значения констант кислотности и коэффициентов экстинкции протонированных мероцианинов. Эти данные представлены в таблице 4.

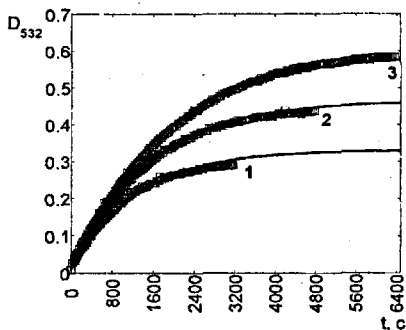


Рис. 15. Кинетический анализ кривых протонирования СПО 6 в этаноле при различных концентрациях кислоты. $[\text{СПО}] = 1.01 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $[\text{HCl}] = 1: 5.08 \cdot 10^{-5}$; 2: $7.59 \cdot 10^{-5}$; 3: $1.02 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $T = 300 \text{ К}$.

Таблица 4. Кислотно-основные свойства и спектральные параметры протонированной формы мероцианинов 6-8.

	6	7	8
K_a	$1.55 \cdot 10^{-6}$	$4.7 \cdot 10^{-6}$	$4.05 \cdot 10^{-6}$
pK_a	6.2	6.7	6.6
$\epsilon_{\text{вн}^+}$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	23200	16400	16500

Ранее сообщалось, что для незамещенного спироафтооксазина коэффициент экстинкции протонированного мероцианина в максимуме поглощения составляет $13400 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Как видно из таблицы 4 это значение согласуется со значениями, рассчитанными для соединений 6-8.

ВЫВОДЫ

1. На основе кинетического моделирования разработаны методики определения спектрально-кинетических характеристик фотоиницированных и термических реакций ряда 5-алкоксизамещенных спироафтооксазинов и спирофенантролинооксазинов в органических растворителях. Определены молярные

коэффициенты экстинкции фотопродуктов, квантовые выходы фотореакций, константы скоростей прямых и обратных термических реакций изомеризации.

2. Установлено влияние состава бинарной смеси вода-ацетонитрил на термическую изомеризацию между циклической и мероцианиновой формами 5-метоксизамещенного спирофенантролинооксазина. Определены константы скоростей термических процессов и константы равновесия.

3. Определены три различных типа окружения мероцианинов в бинарной смеси вода-ацетонитрил – молекулами воды, ацетонитрила и комплексами вода-ацетонитрил. Рассчитаны спектры поглощения, соответствующие трем сольватным состояниям открытой формы.

4. Изучены ацидохромные свойства спирооксазинов нафталинового ряда. Определены условия обратимой стабилизации нециклических изомеров в кислых средах. Методом кинетического моделирования рассчитаны значения pK_a и молярные коэффициенты экстинкции протонированных мероцианиновых форм.

5. Осуществлены обратимые превращения между циклическими, мероцианиновыми и протонированными мероцианиновыми формами спиронафтооксазинов посредством регулирования облучения и значения pH раствора, позволяющие конструировать логические элементы для молекулярной электроники.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Metelitsa A.V., Micheau J.C., Besugliy S.O., Gaeva E.B., Voloshin N.A., Voloshina E.N., Samat A., Minkin V.I. "Photochromic properties of six 5-O-n-alkyl, 6'-CN substituted spironaphthoxazines." // *International Journal of Photoenergy*. – 2004. – 6. – P. 199-204.

2. Gaeva E.B., Pimienta V., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Minkin V.I., Micheau J.C. "Solvation effects on spirooxazine to merocyanine thermal reversion kinetics in acetonitrile-water binary mixtures." // *J. Phys. Org. Chem.* – 2005. – 18. – P. 315-320.

3. Gaeva E.B., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Pimienta V., Micheau J.C. "Solvation effect and aggregation of semipermanent spiro[indole-phenanthrolineoxazines] in CH_3CN / H_2O binary solvent." // *ARKIVOC*. – 2005. – vii. – P. 18-27.

4. Gaeva E.B., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Pimienta V., Micheau J.C. "Negative photochromism of new spirooxazine derivatives in acidified solution." // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2005. – 430. – P. 81-89.
5. Metelitsa A.V., Besugly S.O., Gaeva E.B., Voloshin N.A., Voloshina E.N., Minkin V.I., Lokshin V., Micheau J.C. "Aggregation behaviour of a long chain photochromic spirooxazine." // *2nd Mediterranean Meeting on Photochemistry.* – Giardini Naxos. – Italy. – June 28 - July 2, 2003.
6. Gaeva E.B., Metelitsa A.V., Besugly S.O., Voloshin N.A., Voloshina E.N., Minkin V.I., Samat A., Micheau J.C. "Solvatochromisme et photochromisme négatif d'une phénanthroline-spirooxazine dans les mélanges eau-acétonitrile." // *Réunion commune des GDR COMES et POM3.* – Collonges-la-Rouge. – France. – Octobre 8 - 11, 2003.
7. Gaeva E.B., Pimienta V., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Minkin V.I., Micheau J.C. "Solvatochromism of 5-methoxyspiro[indolephenanthrolineoxazine] in acetonitrile-water binary mixtures." // *4th International Symposium on Organic Photochromism ISOP'04.* – Arcachon. – France. – September 12-15, 2004. – P.134 .
8. Gaeva E.B., Pimienta V., Metelitsa A.V., Micheau J.C. "Acidochromisme de nouvelles spirooxazines." // *Réunion du GDR POM3.* – Lille. – France. – Décembre 14 - 15, 2004.
9. Gaeva E.B., Metelitsa A.V., Pimienta V., Micheau J.C. "Equilibre thermique, acidochromisme et photochromisme de nouvelles spironaphthoxazines." // *Réunion du GDR POM3.* – Marseille. – France. – Mai 19 - 20, 2005.
10. Gaeva E.B., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Pimienta V., Micheau J.C. "A red-blue pH-sensitive photochromic spironaphthoxazine." // *XXI IUPAC Symposium on Photochemistry.* – Kyoto. – Japan. – April 2-7, 2006.

Издательство ООО «ЦВВР». Лицензия ЛР № 65-36 от 05.08.99 г.
Сдано в набор 19.05.06 г. Подписано в печать 19.05.06 г. Формат 60*84 1/16
Заказ № 726. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Оперативная печать. Тираж 100 экз. Печ. Лист 1,0. Усл.печ.л. 1,0.
Типография: Издательско-полиграфический комплекс «Биос» РГУ
344091, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 28/2, корп. 5 «В», тел (863) 247-80-51.
Лицензия на полиграфическую деятельность № 65-125 от 09.02.98 г.