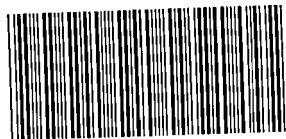


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
(ИОХ РАН)



005054762

На правах рукописи

Лоншаков Дмитрий Владимирович

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ФОТОХРОМНЫХ 2,3-ДИАРИЛЦИКЛОПЕНТ-2-ЕН-1-ОНОВ**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

15 НОЯ 2012

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Научный руководитель:

Краюшкин Михаил Михайлович – д.х.н., проф., ФГБУН ИОХ им. Н.Д. Зелинского
РАН, зав. лабораторией гетероциклических соединений № 3.

Официальные оппоненты:

Фёдорова Ольга Анатольевна – д.х.н., проф., ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова
РАН, зав. лабораторией фотоактивных супрамолекулярных
систем.

Шестопалов Анатолий Михайлович – д.х.н., проф., ФГБУН ИОХ им.
Н.Д. Зелинского РАН, зав. лабораторией химии гетеро-
функциональных соединений № 25.

Ведущая организация – ФГОУ ВПО «Южный Федеральный университет»,
Научно-исследовательский институт физической и
органической химии, г. Ростов-на-Дону.

Защита состоится 27 ноября 2012 г. в 11 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.222.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского
РАН (ИОХ РАН) по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47
(secretary@ioc.ac.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН.

Автореферат разослан 25 октября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.222.01



д.х.н. Родиновская Л.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН в течение последних 15-ти лет проводятся интенсивные исследования, связанные с разработкой методов синтеза и изучением спектральных свойств фотохромных соединений. Среди них особое место занимают термически необратимые дигетарилэтены, интерес к которым, главным образом, обусловлен возможностями применения их в качестве молекулярных переключателей и элементов трёхмерной оптической памяти.

Фотохромные дигетарилэтены изучены довольно подробно, однако в подавляющем большинстве случаев изменение их физико-химических характеристик достигалось лишь введением различных заместителей непосредственно в 1,3,5-гексатриеновую систему, ответственную за фотохромные переключения, то есть модификациями их гетарильных остатков без затрагивания этеновых фрагментов. Это объяснялось тем, что в качестве мостиков в фотохромных дигетарилэтенах, в основном, использовались фрагменты, функционализация которых либо весьма затруднительна (перфторциклопентен, циклопентен), либо диапазон её чрезвычайно узок (2,5-фурандион, маленимид). В связи с этим актуальным представлялась разработка нового класса фотохромных диарилэтенов с легко модифицируемым этеновым мостиком и установление корреляции между строением соединений и спектральными свойствами.

Цель работы. Целью настоящей работы явилось создание нового класса фотохромных диарилэтенов – 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов – с легко модифицируемым этеновым мостиком, исследование спектральных свойств, а также установление корреляций между структурой фотохромов и их свойствами. В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

- ✓ разработка удобного и эффективного метода синтеза 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов и получение широкого ряда фотохромных соединений циклопентенового ряда;
- ✓ исследование возможности модификации этенового мостика в 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онах, в частности, региоселективного бромирования циклопентенового кольца, а также введения в него дополнительной π -системы;
- ✓ изучение спектральных характеристик синтезированных фотохромных диарилэтенов и выявление взаимосвязей между природой заместителей в этеновом мостике и спектральными свойствами;
- ✓ направленный синтез фотохромных 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов с улучшенными свойствами (циклическостью и термической стабильностью).

Научная новизна и практическая значимость. Разработан удобный и эффективный метод синтеза 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов – нового класса фотохромных диарилэтенов с легко модифицируемым этеновым мостиком, реализована идея его направленной модификации и получен широкий ряд фотохромов.

Обнаружена новая сигматропная перегруппировка 3,4-бис(2,5-диметилитнофен-3-ил)циклопент-3-ен-1,2-диола, где ключевой стадией является 1,5-гидридный сдвиг, приводящая к образованию 3,4-дитиенилциклопент-2-ен-1-она вместо ожидаемого симметричного 3,4-дитиенилциклопент-3-ен-1-она.

Разработаны методы хемо- и региоселективного бромирования 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов в положения 4 и 5 циклопентенового кольца, а также в арильные кольца, что позволило значительно расширить круг синтезированных соединений за счёт проведения дальнейших реакций нуклеофильного замещения и гетероциклизации.

Изучено влияние заместителей в этеновом мостике диарилэтенов на их спектральные характеристики и выявлен ряд корреляций «структура-свойство». Продемонстрировано, что введение морфолинового остатка или оксимной группы в этеновый мостик соединений значительно увеличивает их устойчивость к фотодеградации. Показано, что посредством простых химических превращений мостика можно существенно изменять спектральные характеристики 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов, что свидетельствует о перспективности 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов как класса фотохромных диарилэтенов.

Показано, что на основе обнаруженных в работе корреляций «структура-свойство» можно проводить направленный синтез соединений с улучшенными характеристиками, в частности, термической стабильностью и цикличностью.

Синтезирована обширная гамма фоточувствительных флуоресцентных переключателей на основе дигетарилэтенов посредством введения дополнительной π -системы в этеновый мостик 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов, их ковалентным связыванием с флуоресцентными фрагментами, а также получены механические смеси «фотохром-флуорофор».

С использованием синтезированных в работе фотохромных 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов получен ряд практически полезных веществ, таких как их супрамолекулярные аддукты с металлоорганическим каркасом $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4] \cdot 5DMF \cdot H_2O$, а также гибридные фоточувствительные магнетики на основе монометаллических (трис)оксалатов хрома. Эти продукты могут служить основой для создания композитных многофункциональных фоточувствительных материалов различного назначения.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: XLVI Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии (Россия, Москва, 2010); International Symposium on Advanced Science in Organic Chemistry (Ukraine, Crimea,

2010); XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry (Italy, Ferrara, 2010); XIV Молодежной конференции по органической химии (Россия, Екатеринбург, 2011); XXV International Conference on Photochemistry (China, Beijing, 2011); Russian–French Joint Symposium on Organic Photochromes “Phenics in Russia” (Russia, Chernogolovka, 2011); XVI International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (Mexico, Merida, 2011); V Молодёжной конференции ИОХ РАН (Россия, Москва, 2012); Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Россия, Москва, 2012); Всероссийской конференции «Органический синтез: химия и технология» (Россия, Екатеринбург, 2012).

Публикации. По результатам работы опубликовано 5 статей и 12 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объём работы. Материал диссертации изложен на 231 странице и включает 46 схем, 15 таблиц и 20 рисунков. Работа состоит из введения, литературного обзора (посвящён методам синтеза и свойствам основных классов фотохромных диарилэтинов, а также методам синтеза 2-циклопентен-1-онов), обсуждения результатов, экспериментальной части, списка литературы из 271 наименования и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ 2,3-ДИАРИЛЦИКЛОПЕНТ-2-ЕН-1-ОНОВ

1.1. Разработка удобного метода синтеза 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов

В работе предложен новый класс фотохромных диарилэтинов, обладающих большим потенциалом модификации и функционализации этинового мостика, – 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-оны, – и разработана эффективная стратегия их синтеза, в которой ключевой стадией является алкилирование 4-арил-3-оксобутилатов **3** бромкетонами **4** (Схема 1).

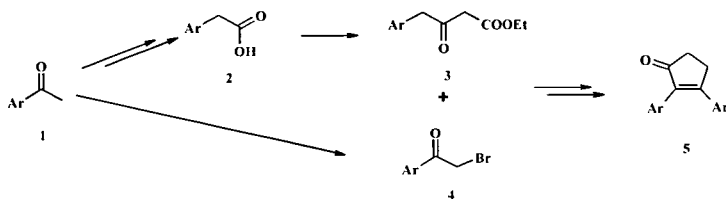


Схема 1

Преимуществом данного подхода является доступность исходных соединений (которые могут быть получены на основе ацетофенонов **1**) и простота проведения реакций.

1.1.1. Синтез 4-арил-3-оксобутаноатов

Известно, что основным методом получения 4-арил-3-оксобутаноатов является взаимодействие хлорагидридов соответствующих кислот с кислотой Мельдрума в присутствии пиридина или ДМАП с дальнейшей обработкой спиртом. Однако оказалось, что этот метод не подходит для арилукусных кислот, поскольку в отличие от арилкарбоновых кислот они в этих условиях могут образовывать кетены, способные к множеству последующих трансформаций, снижающих выходы целевых кетоэфиров.

Нами было подробно изучено ацилирование кислоты Мельдрума 7 арилукусными кислотами 2 с целью повышения выходов целевых кетоэфиров 3. Лучшие результаты были достигнуты при использовании имидазолидов арилукусных кислот 6, получаемых *in situ* взаимодействием арилукусных кислот с *N,N'*-карбонилдимидазолом (CDI) в безводном хлористом метиле (Схема 2).

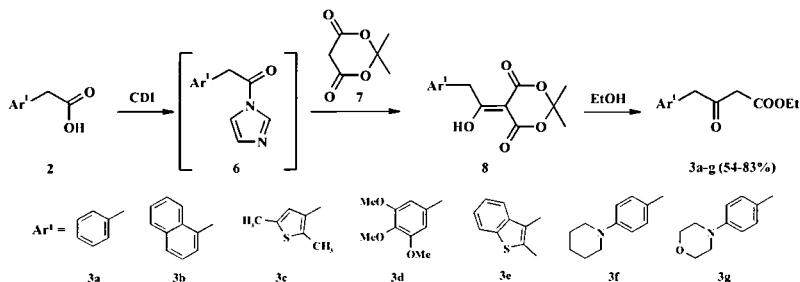


Схема 2

Метод оказался достаточно эффективным: выходы кетоэфиров 3а-г составляли 54-83%, их степень чистоты по данным ¹H ЯМР превышала 95%, что позволило использовать эти вещества на следующей стадии без дополнительной очистки.

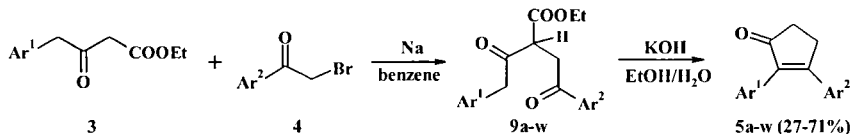
1.1.2. Синтез 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов

Разработанный нами метод синтеза целевых 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов 5, исходя из 4-арил-3-оксобутаноатов 3, включает две стадии: региоселективное *C*-алкилирование кетоэфиров 3 фенацилбромидами (или их гетероциклическими аналогами) 4 и дальнейшую циклизацию промежуточных продуктов 9 (Схема 3).

С целью оптимизации условий реакций были исследованы обе эти стадии. Показано, что региоселективное моно-*C*-алкилирование кетоэфиров 3 фенацилбромидами 4 наиболее эффективно протекает в безводном бензоле в присутствии металлического натрия, что исключает образование побочных продуктов диакилирования. Следует отметить, что проведение реакции в других условиях (гидрид натрия в ТГФ или ДМФА, металлического

натрия в абсолютном эфире, этилата натрия в этаноле) приводит к сильному загрязнению и снижению выходов целевых продуктов **9**.

Циклизацию соединений **9**, сопровождающуюся гидролизом и декарбоксилированием токсикарбонильной группы, проводили в 7%-ом водно-спиртовом растворе гидроксида калия при соотношении спирт-вода 1:1. Разработанный метод позволил синтезировать широкий ряд ранее неизвестных 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов **5** с различными ароматическими и гетероароматическими остатками (Схема 3).



a: Ar¹ = фенил; Ar² = 2,5-диметилтиофен-3-ил;

b: Ar¹ = Ar² = 1-нафтил;

c: Ar¹ = 1-нафтил; Ar² = 2,5-диметилтиофен-3-ил;

d: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = фенил;

e: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 1-нафтил;

f: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 4-бромфенил;

g: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 4-метоксифенил;

h: Ar¹ = 3,4,5-триметоксифенил; Ar² = 4-метоксифенил;

i: Ar¹ = Ar² = 2,5-диметилтиофен-3-ил;

j: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 5-бром-2-метилтиофен-3-ил;

k: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 2-метил-1-бензотиофен-3-ил;

l: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 2-гептил-1-

бензотиофен-3-ил;

m: Ar¹ = 2-метил-1-бензотиофен-3-ил; Ar² = 2,5-

диметилтиофен-3-ил;

n: Ar¹ = Ar² = 2-метил-1-бензотиофен-3-ил;

o: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = тиофен-2-ил;

p: Ar¹ = 2-метил-1-бензотиофен-3-ил; Ar² = 4-пирролидин-1-

илфенил;

q: Ar¹ = 2-метил-1-бензотиофен-3-ил; Ar² = 4-пиперидин-1-

илфенил;

r: Ar¹ = 2-метил-1-бензотиофен-3-ил; Ar² = 4-морфолин-4-

илфенил;

s: Ar¹ = 2-метил-1-бензотиофен-3-ил; Ar² = 4-азепан-1-

илфенил;

t: Ar¹ = 4-пиперидин-1-илфенил; Ar² = 2-метил-1-

бензотиофен-3-ил;

u: Ar¹ = 4-морфолин-4-илфенил; Ar² = 2-гептил-1-

бензотиофен-3-ил;

v: Ar¹ = Ar² = 4-морфолин-4-илфенил;

w: Ar¹ = Ar² = фенил.

Схема 3

Строение полученных 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов **5a-w** было доказано с помощью комплекса спектральных методов, включая ¹H- и ¹³C-ЯМР, ИК-спектроскопию и масс-спектрометрию, а также элементный анализ. Характерными являются сигналы карбонильной (207.12–207.85 м.д.), и CH₂ групп (29.04–33.22 и 34.49–35.41 м.д.) в спектрах ¹³C-ЯМР.

1.2. Модификации 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов

Для получения широкого спектра 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов с различными функциональными группами в этеновом мостике и изучения влияния этих заместителей на спектральные свойства были исследованы разнообразные реакции циклопентенонового кольца.

На схеме 4 представлены примеры функционализации этенового мостика 2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-она **5i**. В дальнейшем разработанные методы модификации были распространены на трансформацию циклопентенонового кольца в симметричных и несимметричных 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онах с различными арильными остатками.

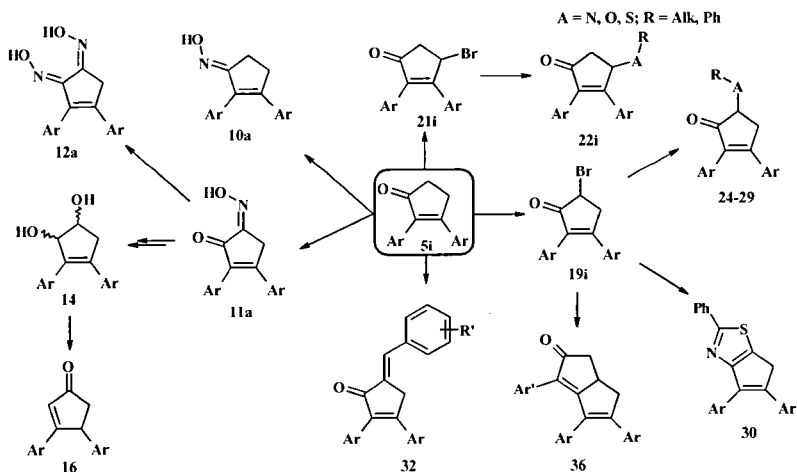


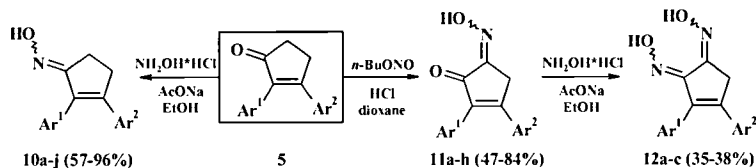
Схема 4 Ar = 2,5-диметилтиофен-3-ил

1.2.1. Оксимные производные 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов и их реакции

1.2.1.1. Синтез оксимов на основе 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов

Синтезы оксим-содержащих диарилэтенон были осуществлены по известным методам, представленным на схеме 5, в результате чего был получен набор фотохромных оксимов **10-12** с различными арильными фрагментами.

Оксимные производные диарилэтенон могут представлять интерес в качестве эффективных лигандов для создания на их основе многофункциональных фотопереключаемых материалов. Кроме того, известно, что гидроксильные группы оксимных фрагментов могут также выполнять функции фотостабилизаторов и УФ-абсорберов для предотвращения побочных процессов фотодеструкции при фотопереключениях.



Моноксимы 10

- a: Ar¹ = Ar² = 2,5-диметилтиофен-3-ил;
 b: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = фенил;
 c: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 4-бромфенил;
 d: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 4-метоксифенил;
 e: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 1-нафтил;
 f: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 2-гептил-1-бензотиофен-3-ил;
 g: Ar¹ = фенил; Ar² = 2,5-диметилтиофен-3-ил;
 h: Ar¹ = 1-нафтил; Ar² = 2,5-диметилтиофен-3-ил;
 i: Ar¹ = 2-метил-1-бензотиофен-3-ил; Ar² = 2,5-диметилтиофен-3-ил;
 j: Ar¹ = Ar² = 2-метил-1-бензотиофен-3-ил;

Кетоксимы 11

- a: Ar¹ = Ar² = 2,5-диметилтиофен-3-ил;
 b: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = фенил;
 c: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 1-нафтил;
 d: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 2-метил-1-бензотиофен-3-ил;
 e: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 2-гептил-1-бензотиофен-3-ил;
 f: Ar¹ = фенил; Ar² = 2,5-диметилтиофен-3-ил;
 g: Ar¹ = 2-метил-1-бензотиофен-3-ил; Ar² = 2,5-диметилтиофен-3-ил;
 h: Ar¹ = Ar² = 2-метил-1-бензотиофен-3-ил;

Диоксимы 12

- a: Ar¹ = Ar² = 2,5-диметилтиофен-3-ил;
 b: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 1-нафтил;
 c: Ar¹ = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Ar² = 2-метил-1-бензотиофен-3-ил;

Схема 5

1.2.1.2. Синтез 3,4-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-3-ен-1,2-диола и исследование его кислотнокатализируемой перегруппировки

С целью расширения ряда оксимных производных фотохромных диарилэтенов, была исследована возможность трансформации кетона **5i** в изомерный диарилциклопентенон **1** и синтеза на основе последнего новых моно-, кето- и диоксимов (Схема 6).

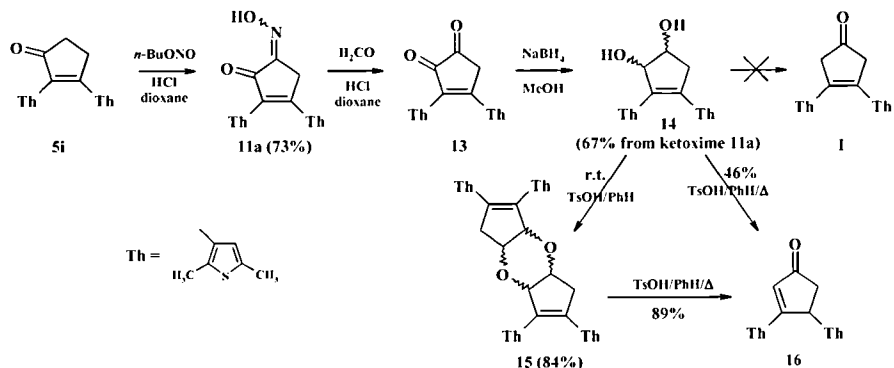


Схема 6

В диссертации подробно изучена кислотнокатализируемая перегруппировка диола **14**, оптически активного соединения, разделяемого с помощью колоночной хроматографии на два диастереомера. В ходе перегруппировки диола в бензоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты при комнатной температуре образуется диоксан **15**, тогда как при кипячении – нефотохромный диарилциклопентенон **16**, причём диоксан **15** также

превращается в кетон **16** при кипячении. При этом обращает на себя внимание отсутствие в продуктах реакции кетона **1**.

На схеме 7 приведены предполагаемые пути данного превращения. Ключевым интермедиатом, вероятно, является карбокатион **17b**, димеризация которого при комнатной температуре приводит к образованию диоксана **15**. Можно предположить различные пути образования циклопентенона **16**, но наиболее вероятным вариантом нам представляется протекание реакции через образование соединения **18** непосредственно из катиона **17b** посредством отщепления протона от молекулы последнего (Схема 7).

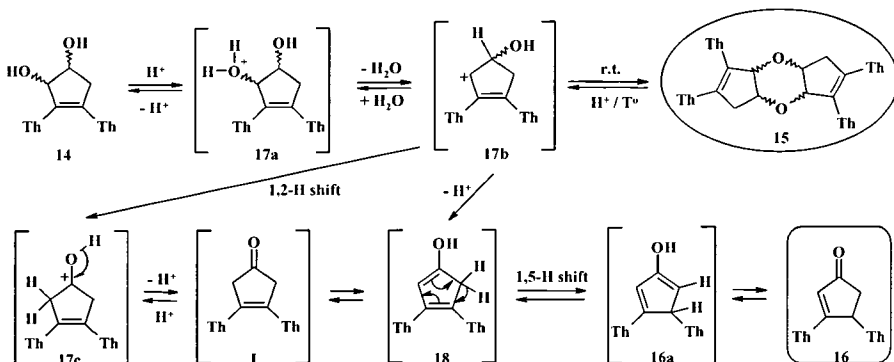


Схема 7 Th = 2,5-диметилтиофен-3-ил

1.2.2. Регио- и хемоселективное бромирование 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов

Существенное место в обсуждении результатов диссертации занимает поиск методов региоселективного бромирования фотохромных 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов **5** в положения 4 и 5 этенового мостика.

Описанный в литературе метод региоселективного бромирования 2,3-дифенилциклопент-2-ен-1-онов с помощью NBS в ацетонитриле в присутствии триметилсилилтрифторметансульфоната оказался непригодным для циклопентенонов, содержащих тиофеновые фрагменты, поскольку бромирование шло только в тиофеновые кольца. С целью разработки региоселективного метода бромирования в положение 5 циклопентенонового кольца тиенил-содержащих циклопентенонов, нами исследованы в качестве бромлирующих агентов молекулярный бром, NBS и *N*-BuNBr₃. Во всех случаях, однако, происходило бромирование тиофеновых колец соединений.

Интересные результаты были получены при использовании бромида меди (II) в качестве бромлирующего агента, что позволило селективно вводить атом галогена как в этеновый мостик, так и в тиенильные кольца. На схеме 8 представлены результаты бромирования бис(2,5-диметилтиен-3-ил)циклопент-2-ен-1-она **5i**. Направление реакции и

выходы продуктов сильно зависят от природы растворителя, температуры реакции и заместителей в ароматических кольцах.

Было найдено, что при проведении реакции в кипящем метаноле (метод А) образуются три продукта: 5-бром- **19i**, 5,5-дибром- **20i** и 4-метоксипроизводные **22i**, однако при градиентном повышении температуры реакции выход целевого продукта **19i** удалось довести до количественного. Замена метанола на пропилацетат (метод В) сделала возможным получение структурного изомера **21i**. Применение в качестве бромлирующего агента смеси бромида и ацетата меди (II) кардинально изменяет направление реакции: бромирование идёт только в тиофеновое кольцо (соединения **23a** и **23b**, метод С).

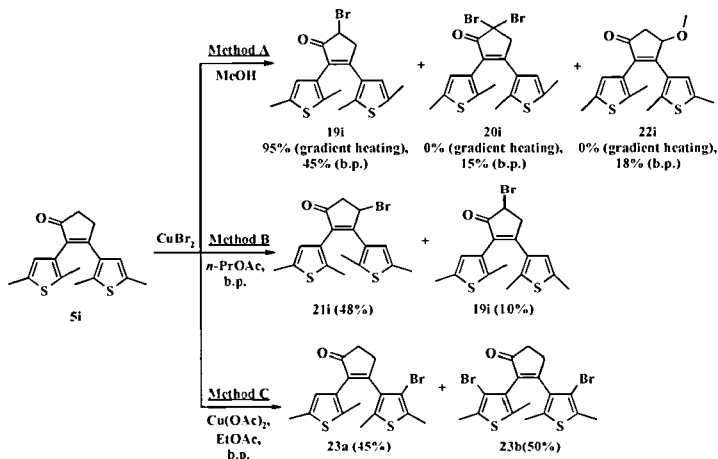


Схема 8

Структуры полученных соединений были доказаны с помощью методов ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии. Строение 5-бромзамещенного продукта **19i** и 4-метоксипроизводного **22i** было подтверждено с помощью корреляций в NOESY спектрах между атомами водорода в положении 4 тиофенового кольца и в положении 4 циклопентенового цикла.

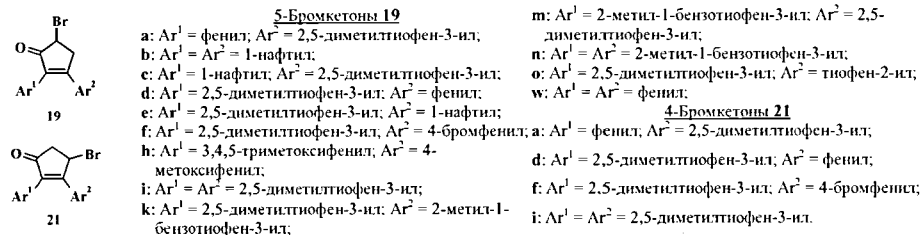


Рисунок 1

Таким образом, подробное исследование реакции бромирования 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов позволило разработать хемо- и региоселективный метод

введения атома брома в положения 4 и 5 циклопентенового кольца и синтезировать ранее неизвестные бромзамещенные диарилэтены с хорошими выходами (Рисунок 1).

Для расширения набора фотохромных соединений и изучения корреляций между их спектральными свойствами и природой заместителей в этеновом мостике атом брома в бромкетоне **19** был замещен различными сера-, кислород- и азотсодержащими функциональными группами, а также получены гетероциклические системы (соединения **24-30**, схема 9). С целью получения фоточувствительных флуоресцентных диарилэтенов был осуществлён синтез соединений **25-27**, содержащих в своих структурах флуоресцентные фрагменты.

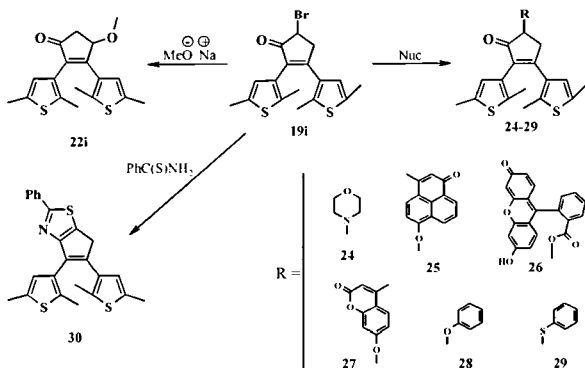


Схема 9

1.2.3. 2,3-Диарилциклопент-2-ен-1-оны с дополнительной π-системой в этеновом мостике

Одной из важных задач синтетической части работы явилось получение диарилэтенов, имеющих дополнительную цепь сопряжения в этеновом мостике, что могло повлиять не только на положения максимумов полос поглощения веществ, но и в целом на их спектральные свойства.

1.2.3.1. Конденсация 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов с ароматическими альдегидами

Первый подход к синтезу диарилэтенов с удлиненной цепью сопряжения в этеновом мостике состоял в конденсации циклопентенонов **5** с ароматическими альдегидами **31** (схема 10). Действительно, в результате реакции были получены непредельные кетоны **32a-p**.

Однако оказалось, что во многих случаях процесс сопровождался образованием побочных спирсоединений **34** (в случае альдегидов **31m,o** основными продуктами являлись вещества **34m,o**, при этом в реакционной смеси не наблюдалось алкенов **32m,o**). Подобное направление реакции объясняется протеканием двух последовательных реакций Михаэля.

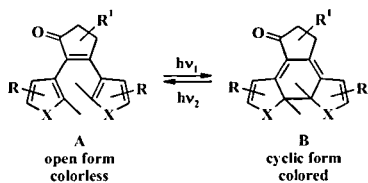


Схема 12

Нами были изучены спектральные свойства широкого ряда синтезированных 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов и их производных и установлены корреляции между природой заместителей в этеновом мостике и спектральными параметрами, что в дальнейшем позволило получать фотохромные диарилэтены с улучшенными свойствами.

II.1. Максимумы полос поглощения исходных и фотоиндуцированных форм 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов

Практические приложения часто диктуют необходимость синтеза диарилэтенов с заданными значениями длин волн максимумов полос поглощения их исходных (λ_A) и окрашенных (λ_B) изомеров, что определяется, в частности, параметрами используемых промышленных лазеров. Именно поэтому целесообразно иметь набор фотохромов с широким диапазоном значений максимумов полос поглощения.

Таблица I. Длины волн максимумов полос поглощения фотохромных диарилэтенов.

№ п/п	Структура*	$\lambda_A^{\#}$, нм	λ_B^* , нм	№ п/п	Структура*	$\lambda_A^{\#}$, нм	λ_B^* , нм
1		208, 245, 309	547	3		239, 350	611
2		287	494	4		386	571
5		270, 319	496	7		310	610
6		240, 305	535	*Th = 2,5-диметилтиофен-3-ил; $\lambda_A^{\#}$ - длина волны максимума полосы поглощения бесцветной формы диарилэтена; λ_B^* - длина волны максимума полосы поглощения фотоиндуцированной формы диарилэтена.			

В таблице I приведены значения максимумов полос поглощения синтезированных фотохромных диарилэтенов. Для сравнения представлены также значения λ_A и λ_B соединений II-IV с наиболее часто используемым в мировой практике перфторциклопентеновым мостиком. Из таблицы видно, что исходные формы фотохромов 5i, 10a, 11a и 32d поглощают в интервале 208-386 нм, тогда как диапазон максимумов полос поглощения их закрытых форм располагается в области 494-611 нм. Было найдено, что

замена карбонильной функции диарилэтена **5i** на менее электрооакцепторную оксимную группу приводит к гипсохромному сдвигу абсорбционной полосы его циклического изомера на 53 нм (ср. строки 1 и 2 в Таблице 1). Напротив, к батохромным сдвигам значений $\lambda_{\text{в}}$ приводят, например, нитрозирование кетона **5i** (соединение **11a**, строка 3 в Таблице 1) или введение в его этеновый мостик дополнительной π -системы (соединение **32d**, строка 4 в Таблице 1); причём в последнем случае ощутимо (в видимую область спектра) сдвигаются и полосы поглощения открытых форм соединений.

Приведённые в таблице 1 данные свидетельствуют о том, что диапазон $\Delta\lambda_{\text{в}}$ циклопентенонов практически совпадает с таковым для перфторциклопентеновых производных. Однако, если синтез фотохрома **11a** с $\lambda_{\text{в}} = 611$ не составляет сложности (см. Схему 5 на стр. 7), то получение продукта **IV** практически с тем же максимумом поглощения является исключительно трудной задачей. Совершенно очевидно, что несомненным преимуществом предложенных в данной работе 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов, является то, что, не изменяя структуру веществ в целом, а лишь модифицируя мостик с помощью несложных химических трансформаций, можно направленно варьировать максимумы полос поглощения диарилэтенов.

II.2. Термическая стабильность и цикличность 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов






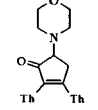
Как и предполагалось, термическая стабильность и цикличность, являющиеся ключевыми параметрами для большинства практических приложений диарилэтенов, также сильно подвержены влиянию структуры этенового мостика (Таблица 2).

Так, оксимирование карбонильной группы в продукте **5i** приводит к тому, что цикличность фотохрома **10a** увеличивается в шесть раз (строки 1 и 4 в Таблице 2). При этом термическая стабильность последнего падает. Напротив, для ацетильного производного **37a** отмечается чрезвычайно резкий рост термической стабильности при существенном уменьшении цикличности (строка 5 в Таблице 2).

Обращает также на себя внимание значительная разница в значениях обоих параметров для фотохрома **5i** и изомерных соединений **5j** и **5l**. Замена тиофенового кольца в положении 3 соединения **5i** на бензотиофеновый цикл приводит к снижению термической стабильности и цикличности дитиенилэтена **5j**, тогда как наличие бензотиофенового фрагмента в положении 2 (соединение **5l**), напротив, улучшает обе эти характеристики (строки 1-3 в Таблице 2).

Цикличности фотохромов **5**, **10** и **37** колеблются в диапазоне 10-300 циклов, поэтому чрезвычайно ценным представляется тот факт, что производное **24** с морфоллиновым остатком в положении 5 мостика обладает цикличностью на порядок выше: несложная модификация циклопентенового кольца позволила повысить её до 1500 циклов.

Таблица 2. Термическая стабильность и цикличность фотохромных диарилэтенов.

$\lambda_{\text{из}}^{\text{в}}$ п/п	Соединение*		$\tau_{1/2}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ them [#] , ч	$n^{\text{с}}$	$\lambda_{\text{из}}^{\text{в}}$ п/п	Соединение*		$\tau_{1/2}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ them [#] , ч	$n^{\text{с}}$
1	5i		939	50	4	10 a		282	300
2	5j		490	15	5	37 a		> 15000	10
3	5l		13559	130	6	24		78	1500

*Th = 2,5-диметилтиофен-3-ил; Bth = 2-метил-1-бензотиофен-3-ил; [#] время, за которое концентрация фотоиндуцированной формы диарилэтена снижается на 50% в темноте при 293 К; ^с число циклов окрашивания-обесцвечивания, после которого образец разрушается на 20%.

Таким образом, можно констатировать, что введение заместителей в циклопентеновое кольцо, или трансформация кетогруппы в сочетании с вариациями заместителей в положениях 2 и 3 диарилциклопентенов являются мощными факторами управления фотохромными свойствами этих молекул. Эти результаты, на наш взгляд, демонстрирует, что 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-оны представляют собой перспективный класс фотохромных диарилэтенов, на основе которых можно получить практически важные фотоперключаемые материалы.

III.3. Флуоресцентные свойства 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов

Флуоресцентные диарилэтены широко исследуются для создания на их основе различных смарт-материалов, в том числе, и для трёхмерной оптической памяти, где флуоресцентные свойства могут использоваться для неструктивного считывания информации.

В рамках данной работы нами синтезированы флуоресцентные дитиенилциклопентеноны **32с-г** и **36а,в** с дополнительными (к уже имеющейся 1,3,5-гекса триеновой системе) π-системами в мостике, а также получены «гибридные» фотохромы **25-27**, **32р**, в которых флуорофоры ковалентно связаны с молекулой фотохрома (Рисунок 2), и изучены их фотохромные и флуоресцентные свойства. В диссертации отмечается, что все перечисленные дитиенилэтены демонстрируют фотомодуляцию флуоресценции при фотопереклещении (эмиссия тушится в процессе фотоциклизации и вновь увеличивается при фоторециклизации), причем во всех случаях эмиссией обладают только нециклические формы (Рисунок 3, на примере производного **36б**).

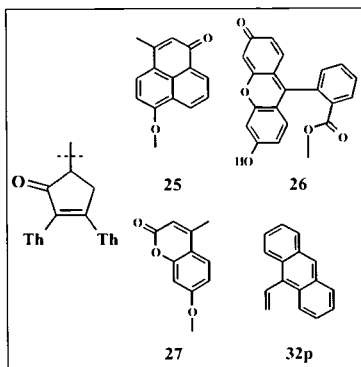
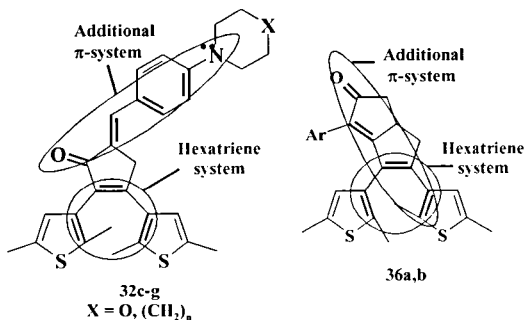


Рисунок 2 Ar = 1-нафтил (36a), 2,5-диметилтиофен-3-ил (36b) Th = 2,5-диметилтиофен-3-ил

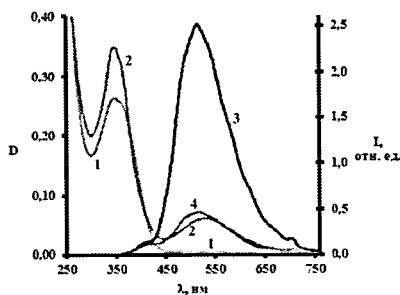


Рисунок 3. Изменение спектра соединения 36b (раствор в CH₃CN при 293 К) под действием УФ ($\lambda^{ir} = 365$ нм) света. Спектры поглощения (левая ось) ($C = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹): до (кривая 1) и после 3-мин облучения (кривая 2). Спектры эмиссии (правая ось) ($C = 2.0 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л⁻¹, возбуждение светом с длиной волны $\lambda_{ex} = 351$ нм): до (кривая 3) и после 3-мин облучения (кривая 4).

Отметим также определенную тенденцию: для флуоресцентных диарилциклопентенов за исключением соединений **25-27** характерно значительное уменьшение квантовых выходов прямой и обратной фотореакции. Одной из причин этого может быть конкуренция между явлениями фотохромизма и флуоресценции; поглощённая молекулой энергия УФ-света расходуется как на фотохромные реакции, так и на фотоэмиссию.

Введение дополнительной мероцианиновой системы (**32c-g**), как и можно было ожидать, приводит к существенному батохромному сдвигу

максимумов полос поглощения открытых форм соединений, причем эти значения лежат в видимой области спектра (в пределах 380-420 нм).

III. НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ 2,3-ДИАРИЛЦИКЛОПЕНТ-2-ЕН-1-ОНОВ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Найденные в работе корреляции между структурами 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов и их свойствами позволяли рассчитывать на успешный поиск фотохромных перспективных продуктов с улучшенными характеристиками посредством «комбинирования» в одной молекуле фрагментов, улучшающих те или иные их параметры.

Так, в качестве модификации, повышающей цикличность 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов, использовалось введение в мостик морфолинового остатка, тогда как для увеличения термической стабильности было предложено превращение карбонильной группы в

оксимную с последующим её ацилированием. Результатом подобного комбинирования явился фотохром **38**, светостойкость которого увеличилась по сравнению с исходным соединением **5i** в 12 раз, а термическая стабильность - в 1.5 раза.

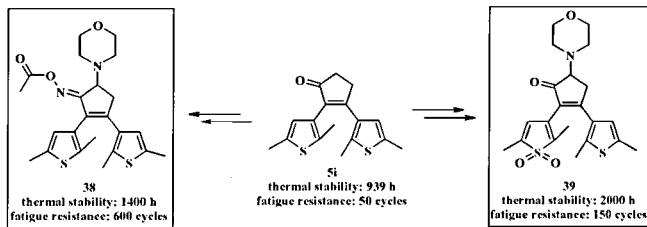


Схема 13

Другой пример указанного подхода заключается в одновременном введении в одну молекулу морфолиновой группы и окислении тиенильного атома серы (последнее, как было показано, увеличивает термостабильность фотондуцированных изомеров 2,3-дигетарилциклопент-2-ен-1-онов), что привело к получению соединения **39**; при этом цикличность и термическая стабильность дигетарилэтена **39** по сравнению с параметрами продукта **5i** были увеличены в 3 и 2 раза, соответственно.

IV. НЕКОТОРЫЕ ПРИКЛАДНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОХРОМНЫХ 2,3-ДИАРИЛЦИКЛОПЕНТ-2-ЕН-1-ОНОВ

IV.1. Фоточувствительные композитные материалы на основе 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов

IV.1.1. Фотохромные металлоорганические каркасы

В качестве одних из наиболее перспективных объектов, на основе которых могут создаваться многофункциональные материалы нового поколения, в настоящее время рассматриваются высокопористые супрамолекулярные структуры, среди которых широкое распространение получили металлоорганические каркасы (metal-organic frame, MOF). MOF, содержащие в своих каналах различные органические (в том числе фотохромные) молекулы (молекулы-гости), могут быть чувствительны к воздействию различных внешних факторов и поэтому находят применение в самых разнообразных областях науки и техники в качестве сенсоров, селективных катализаторов, а также композитных материалов для микроэлектроники.

В диссертации описывается синтез аддукта MOF $[Zn_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4] \cdot 5\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с 2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-оном **5i** и исследование его свойств¹. Фотохимические исследования обнаружили, что фотохромное соединение **5i** в составе

¹ Работа проведена в лаборатории фотохимии Института химической кинетики и горения СО РАН под руководством к.ф.-м.н. Е.М. Глебова.

полученного аддукта претерпевает обратимую реакцию фотоциклизации; при этом, как выяснилось, при включении вещества **5i** в MOF происходит примерно 2-кратное повышение светостойкости первого.

IV.1.2. Фоточувствительные магнетики

На основе фотохромных солей дигетарилэтенов **40a,b** (DAE) разработаны методы синтеза новых полифункциональных фотохромных магнитных соединений – монометаллических (трис)оксалатов хрома общего состава $DAE_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$.² Были исследованы фотопереключаемые и магнитные свойства полученных композитных материалов. Эффективный магнитный момент μ_{eff} для гибридного вещества на основе соли **40a** при комнатной температуре составил $3,35\mu_B$ (Рисунок 4). При понижении температуры до 30 К наблюдается плавное возрастание μ_{eff} до $3,6\mu_B$; дальнейшее уменьшение температуры приводит к резкому убыванию μ_{eff} до $3,3\mu_B$ при $T = 2$ К. Аналогичные данные получены и для оксалата на основе соли **40b**.

Исследование фотопереключаемых свойств этих веществ на тонкослойных образцах (~ 10 мкм), приготовленных из растертого поликристаллического порошка, показало, что они практически не отличаются от аналогичных характеристик для исходных диарилэтенов.

Таким образом, полученные (трис)оксалаты хрома обладают одновременно и фотохромными, и магнитными свойствами и могут служить основой для создания гибридных фоточувствительных магнитных материалов.

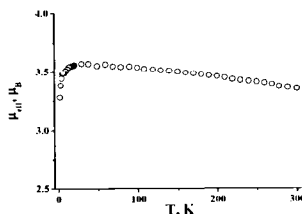
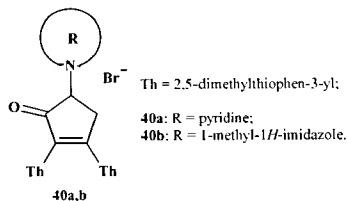


Рисунок 4

IV.2. Флуоресцентные переключатели на основе 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов

Флуоресцентные системы с фотоуправляемой эмиссией в последнее время очень широко исследуются, так как могут находить разнообразные практические применения как для создания систем молекулярной оптической памяти, способных обеспечить неdestructивное считывание с них данных, так и в качестве модулей приборов для флуоресцентной спектроскопии, а также в молекулярной биологии и медицине.

² Синтез монометаллических (трис)оксалатов хрома и исследования их свойств проведены в лаборатории структурной химии Института проблем химической физики РАН по руководству д.х.н. Н.А. Сашинной (Зав. лаб. акад. РАН С.М. Алдошин).

В диссертационном исследовании были получены два типа переключателей на основе 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов: фотоактивные смеси этих фотохромов с флуорофорами, либо молекулы, в которых флуорофоры ковалентно присоединены к фотохромным фрагментам (Рисунок 5). Смешиванием в различных соотношениях 6-этокси-3-метил-1*H*-фенален-1-она **41** с соединением **5i** был получен переключатель **Mix**. Второй подход был реализован на примере синтеза гибридного соединения **42**, полученного посредством ковалентного связывания флуоресцентного фрагмента с фотохромной молекулой.

В результате исследований спектральных свойств этих переключателей было установлено, что их флуоресцентными свойствами действи-

тельно можно управлять с помощью света: флуоресценция тушится под действием УФ-света ($\lambda^{ir} = 365$ нм) и вновь появляется при облучении видимым светом ($\lambda^{ir} > 400$ нм).

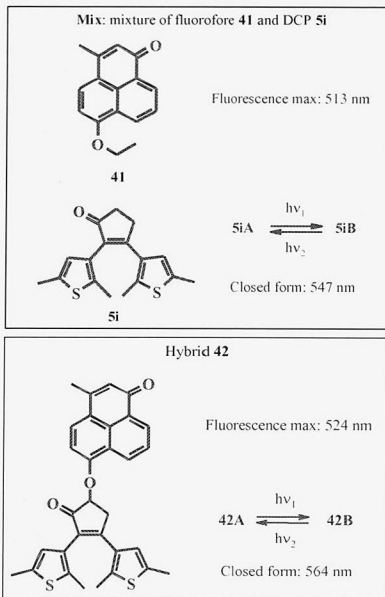


Рисунок 5

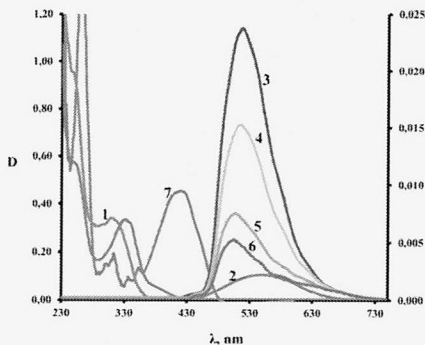


Рисунок 6. Изменение спектра переключателя **Mix** (растворы в CH_2CN при 293 К) под действием УФ-света ($\lambda^{ir} = 365$ нм). Спектры поглощения (левая ось) диарилэтена **5i** ($C = 2.0 \times 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$): до (кривая 1) и после (кривая 2) облучения в течение 2 минут. Спектры эмиссии (правая ось) переключателя **Mix** ($C_{феналенона\ 41} = 2.0 \times 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, возбуждение светом с длиной волны $\lambda_{ex} = 513$ нм): до (кривая 3) и после облучения в течение 2 минут при соотношениях (моль.) флуорофора **41** и фотохрома **5i** 1:20 (кривая 4), 1:100 (кривая 5), 1:200 (кривая 6). Спектр возбуждения флуоресценции феналенона **41** (максимум при 513 нм) – кривая 7.

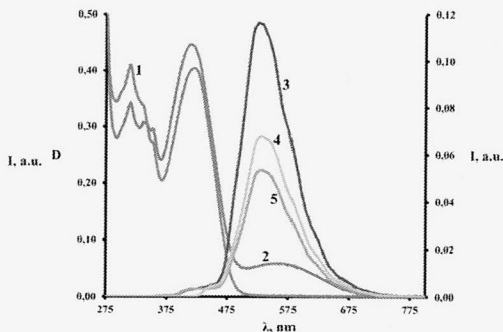


Рисунок 7. Изменение спектра переключателя **42** (растворы в CH_2CN при 293 К) под действием УФ-света ($\lambda^{ir} = 365$ нм). Спектры поглощения (левая ось) ($C = 4.0 \times 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$): до (кривая 1) и после (кривая 2) облучения в течение 1 минуты. Спектры эмиссии (правая ось) ($C = 2.0 \times 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, возбуждение светом с длиной волны $\lambda_{ex} = 513$ нм): до (кривая 3), после облучения в течение 1 минуты (кривая 4) и в течение 2 минут (кривая 5).

В случае системы **Mix**, как и ожидалось, присутствует зависимость степени тушения эмиссии от соотношения между количествами флуорофора **41** и фотохрома **5i**: излучение переключателя **Mix** под действием УФ-света уменьшается более эффективно при большем количестве фотохромного компонента **5i** в смеси (Рисунок 6). Сравнение характеристик переключателей **Mix** и **42** позволяет сделать вывод о том, что ковалентное присоединение флуоресцентного фрагмента к молекуле диарилэтена в данном случае является более перспективным подходом, чем получение их механических смесей, так как в случае переключателя **Mix** для достижения того же эффекта тушения эмиссии требуется очень большой (100 экв. *мольн.* и более) избыток фотохромного соединения (ср. Рисунки 6 и 7).

ВЫВОДЫ

1. Создан эффективный метод синтеза 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов – нового класса фотохромных диарилэтен-1-онов с легко модифицируемым этеновым мостиком, с арильными и гетарильными заместителями при двойной связи этена. Проведено оксимирование, хемо- и региоселективное бромирование 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов, изучены реакции нуклеофильного замещения атома брома и гетероциклизации бромциклопентенонов, получен широкий набор этих фотохромов.
2. Исследованы спектральные и кинетические характеристики синтезированных 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов и их производных и выявлены корреляции между природой заместителей в этеновом мостике и свойствами соединений. Показано, что посредством простых химических превращений циклопентенового кольца можно существенно изменять спектральные характеристики 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов.
3. Обнаружено, что введение морфолинового остатка в этеновый мостик 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов, а также превращение их карбонильной группы в оксимную обеспечивают значительное увеличение светостойкости соединений. Выявленные в работе корреляции «структура-свойство» позволили осуществить синтезы, направленные на увеличение термической стабильности и цикличности 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов.
4. Получены фотопереключаемые флуоресцентные дигетарилэтены с дополнительными π-системами в этеновых мостиках 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов, а также с ковалентно связанными флуоресцентными фрагментами.
5. На основе синтезированных фотохромных 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов получен ряд практически полезных веществ, таких как их супрамолекулярные аддукты с металлоорганическим каркасом $[Zn_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4] \cdot 5\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также гибридные фоточувствительные магнетки на основе монометаллических (трис)оксалатов хрома.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ

1. V.Z. Shirinian, D.V. Lonshakov, V.V. Kachala, I.V. Zavarzin, A.A. Shimkin, A.G. Lvov, M.M. Krayushkin. "Regio- and chemoselective bromination of 2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones" // *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 8112-8123.
2. Д.В. Лоншаков, В.З. Ширинян, А.Г. Львов, М.М. Краюшкин. "Новые термически стабильные фотохромные диарилэтены цикlopентенового ряда" // *Изв. Акад. Наук, Сер. Хим.*, **2012**, *9*, 1753-1759.
3. V.Z. Shirinian, A.A. Shimkin, D.V. Lonshakov, A.G. Lvov, M.M. Krayushkin. "Synthesis and spectral properties of a novel family of photochromic diarylethenes-2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones" // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2012**, *233*, 1-14.
4. V.Z. Shirinian, A.A. Shimkin, D.V. Lonshakov, A.K. Mailyan, A.G. Lvov, M.M. Krayushkin. "An environmentally friendly synthesis of Michler's ketone Analogues in water" // *Synthesis*, **2012**, *44*, 527-531.
5. А.А. Шимкин, В.З. Ширинян, А.К. Маляян, Д.В. Лоншаков, В.В. Горохов, М.М. Краюшкин. "Ацилирование кислоты Мельдрума имидазолидами арилукусусных кислот – удобный метод синтеза 4-арил-3-оксобуаноатов" // *Изв. Акад. Наук, Сер. Хим.*, **2011**, *1*, 134-136.
6. Д.В. Лоншаков, А.Г. Львов, Я.С. Кочергин, В.З. Ширинян, М.М. Краюшкин. "Синтез и исследование свойств флуоресцентных 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов" // V Молодёжная конференция ИОХ РАН: Сборник тезисов докладов – М.: Макс-Пресс, **2012**, 0-23.
7. Д.В. Лоншаков, А.Г. Львов, Я.С. Кочергин, В.З. Ширинян, М.М. Краюшкин. "Модификации и спектральные свойства фотохромных 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов" // Всероссийская научная конференция (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования»: Тезисы докладов. 23–27 апреля 2012 г. Ч. 1. Секция «Органическая химия». – М.: РУДН, **2012**, У-28.
8. Д.В. Лоншаков, В.З. Ширинян, Я.С. Кочергин, А.Г. Львов, М.М. Краюшкин. "Синтез новых пенталеновых производных 2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-она" // Всероссийская конференция «Органический синтез: химия и технология»: Сборник тезисов докладов. 4-8 июня 2012 г. – Екатеринбург: ИПЦ УрФУ, **2012**, У-24.
9. Д.В. Лоншаков, В.З. Ширинян, А.А. Шимкин, А.Г. Львов, М.М. Краюшкин. "Региоселективное бромирование 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов" // Материалы XIV молодежной конференции по органической химии. Екатеринбург, 10-14 мая **2011**, У-87.
10. D.V. Lonshakov, V.Z. Shirinian, A.A. Shimkin, A.G. Lvov, I.V. Platonova, M.M. Krayushkin. "Synthesis and spectral properties of fluorescent diarylethenes of cyclopent-2-en-1-one series" // XXV International Conference on Photochemistry. Abstracts – Beijing, China, **2011**, P-161.

11. V.Z. Shirinyan, D.V. Lonshakov, A.A. Shimkin, A.G. Lvov, M.M. Krayushkin. "Photochromic diarylethenes of cyclopentenone series: synthesis and spectral properties" // XXV International Conference on Photochemistry. Abstracts – Beijing, China, **2011**, O-20B.
12. D.V. Lonshakov, A.G. Lvov, I.V. Platonova, A.A. Shimkin, V.Z. Shirinian, M.M. Krayushkin. "Synthesis and fluorescent properties of photochromic 2,3-diarylcyclopentenones" // Russian–French Joint Symposium on Organic Photochromes "Phenics in Russia". Abstracts – Chernogolovka, Russia, **2011**.
13. V.Z. Shirinian, D.V. Lonshakov, A.A. Shimkin, A.G. Lvov, I.V. Platonova, M.M. Krayushkin. "Photochromic 2,3-diarylcyclopentenones: synthesis, modification and spectral properties" // Russian–French Joint Symposium on Organic Photochromes "Phenics in Russia". Abstracts – Chernogolovka, Russia, **2011**.
14. M.M. Krayushkin, A.M. Sakharov, V.N. Yarovenko, V.Z. Shirinyan, D.V. Lonshakov, L. Christoforova, L. Karabaeva, S.I. Luiksaar, I.V. Zavarzin, O.A. Rakitin, V.A. Barachevsky, "Thermally irreversible photochromic compounds for three-dimensional optical memory" // XVI International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP16). Abstracts – Merida, Yucatan, Mexico, **2011**, 146.
15. Д.В. Лоншаков, А.А. Шимкин, В.З. Ширинян, М.М. Краюшкин. "Синтез фотохромных 2,3-диарилциклопент-2-енонов" // XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии: Тезисы докладов. М.: РУДН, **2010**.
16. Д.В. Лоншаков, А.А. Шимкин, В.З. Ширинян, М.М. Краюшкин. "Новые фотохромные диарилэтенны на основе производных циклопентенона" // International Symposium on Advanced Science in Organic Chemistry. Abstracts – Miskhor, Crimea, **2010**.
17. D.V. Lonshakov, A.A. Shimkin, V.Z. Shirinian, M.M. Krayushkin. "2,3-Diarylcyclopent-2-enones – a novel class of photochromic diarylethenes" // XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry. Abstracts – Ferrara, Italy, **2010**, P-295.