

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

Nikolay E. Shepel,<sup>a</sup> Olga A. Fedorova,<sup>a</sup> Elena N. Gulakova,<sup>a</sup> Gedeminas Jonusauskas,<sup>b</sup> and Yuriy V. Fedorov<sup>a@</sup>

<sup>a</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

<sup>b</sup>Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, U.M.R. 5798 UNIVERSITÉ BORDEAUX I – CNRS, 351, Cours de la Libération – 33405 TALENCE CEDEX, France

<sup>@</sup>Corresponding author E-mail: [fedorov@ineos.ac.ru](mailto: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,<sup>a</sup> О.А. Федорова,<sup>a</sup> Е.Н. Гулакова,<sup>a</sup> Г. Йонушаускас,<sup>b</sup> Ю.В. Фёдоров<sup>a@</sup>

<sup>a</sup>Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>b</sup>Центр оптической и электромагнитной молекулярной физики Университета Бордо I, UMR CNRS 5798, 33405 Таланс, Франция

<sup>@</sup>E-mail: [fedorov@ineos.ac.ru](mailto: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.<sup>[1,2]</sup> В основе построения таких супрамолекулярных систем лежит способность атома азота гетероциклического соединения

образовывать прочные координационные связи с катионами металлов.<sup>[3-6]</sup> 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.<sup>[7-13]</sup>

Введение ионофорного фрагмента в состав фотохромной молекулы позволяет получить фотохромные краун-соединения нового класса.<sup>[14-16]</sup> 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  $\text{HClO}_4$  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 кюветах 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 водных ацетонитрильных растворах по отношению к сульфату хирина<sup>[17]</sup> в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в качестве стандарта  $\phi_{\text{фл}} = 0.55 \pm 0.03$ . Флуоресценция регистрировалась под прямым углом к возбуждающему пучку света.

Для расчёта квантовых выходов флуоресценции использовалась формула:<sup>[18-20]</sup>

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

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

## Спектры ЯМР

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

для протонов, внутренний стандарт – ТМС. Растворитель –  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 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<sup>-1</sup>, перхлорат соответствующего металла  $C_{\text{M}^{n+}} = 1 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-1}$  моль·л<sup>-1</sup>. Титрование раствора лиганда раствором перхлората металла проводили следующим способом: известный объем 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<sup>[21]</sup> 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.

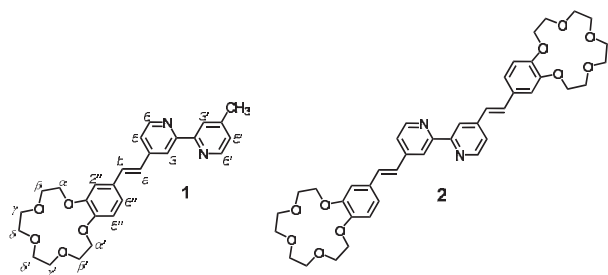


Схема 1.

Данные соединения обладают двумя особенностями: краун-эфирный фрагмент и атомы азота гетероциклических фрагментов являются центрами координации катионов металлов различной природы и протона, а двойная C=C связь является антенной, способной улавливать кванты солнечного света. Наличие нескольких центров связывания катионов в молекулах *E,E*-2 и *E*-1 делает их полидонными 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,<sup>[22-25]</sup> 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,<sup>[27]</sup> установлено методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии.<sup>[28]</sup>

В растворе **1** и **2** существуют в виде *E*-изомеров согласно константам спин-спиновой 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).

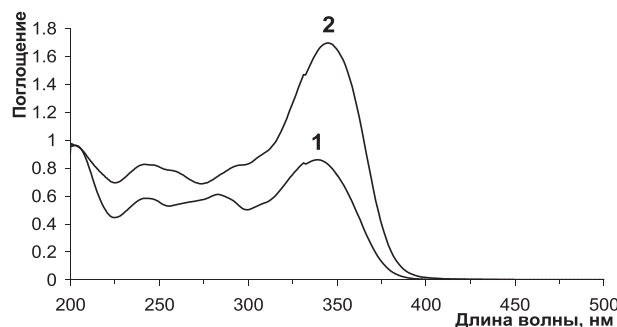


Рисунок 3. Спектры поглощения *E*-1 ( $C_1=3.0 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>) – (1) и *E,E*-2 ( $C_2=1.5 \cdot 10^{-5}$ ) – (2) в MeCN, 25°C.

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<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) (Рисунок 3, кривая 1) и 345 нм ( $\epsilon_{\text{макс}}=56500$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) (Рисунок 3, кривая 2)

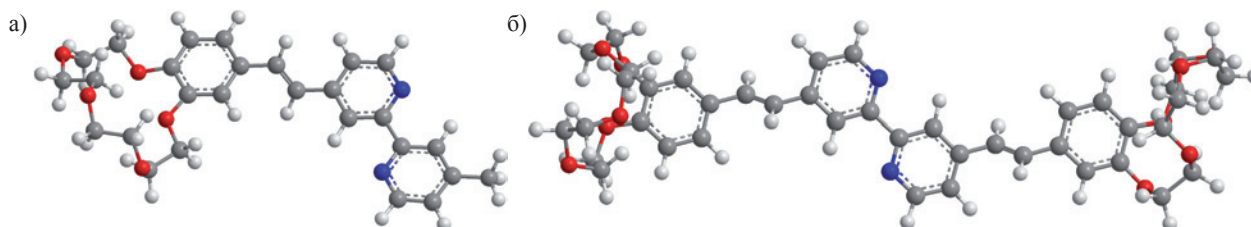


Рисунок 1. Оптимизированная структура молекул *E*-1 (а) и *E,E*-2 (б), PM6.

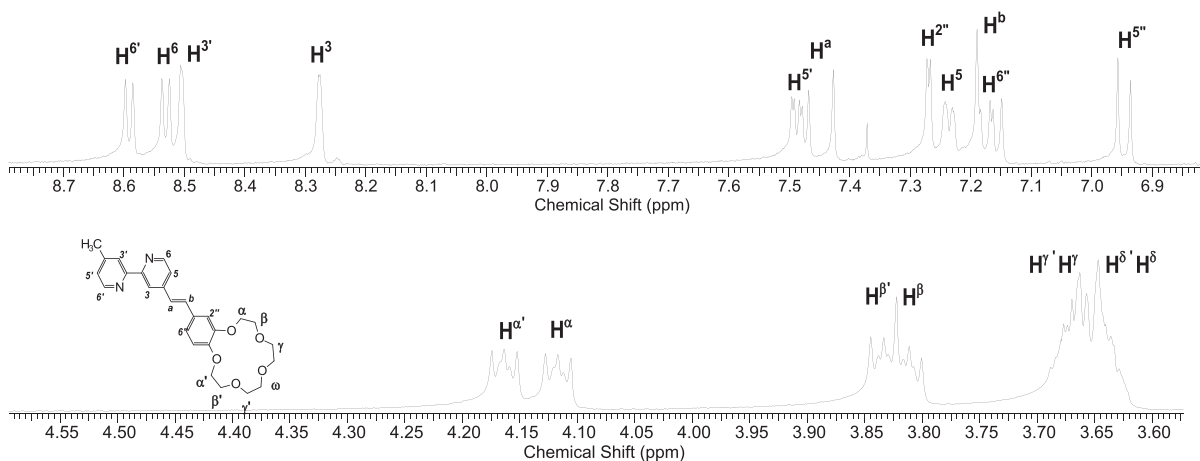


Рисунок 2. <sup>1</sup>H ЯМР спектр *E*-1 в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (25°C).

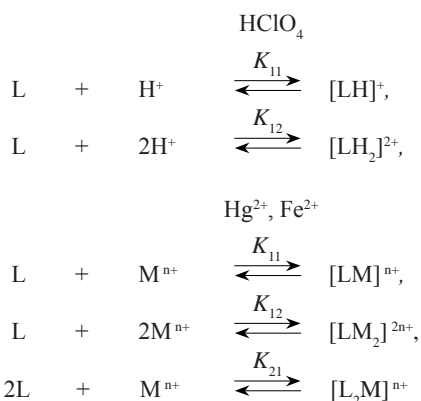
соответственно. ДПП *E,E*-2 сдвинута bathochromно на 6 нм по отношению к ДПП моностирилзамещенного аналога *E*-1, вероятно, из-за электронного влияния друг на друга двух хромофорных частей молекулы. Коэффициент молярного поглощения *E,E*-2 близок к удвоенному коэффициенту молярного поглощения для *E*-1.

### 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. Bathochromный 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 bathochromным 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).

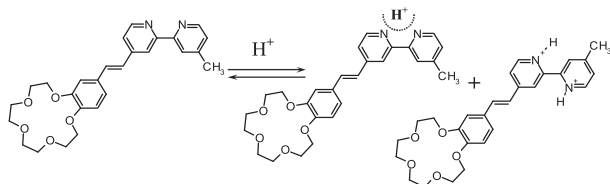


Схема 2.

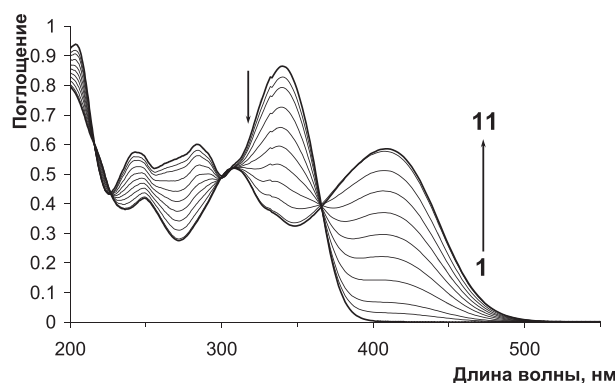


Рисунок 4а. Электронные спектры поглощения *E*-1 при различной концентрации  $HClO_4$  ( $C_{H^+} = 0$  (I) –  $3.5 \cdot 10^{-5}$  (II), моль·л $^{-1}$ ). Концентрация лиганда постоянна  $C_L = 3.0 \cdot 10^{-5}$  М.

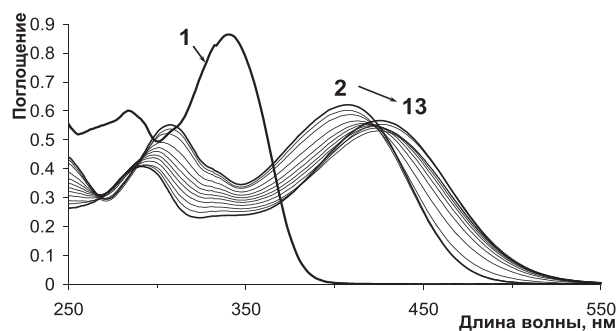


Рисунок 4б. Электронные спектры поглощения *E*-1 при различной концентрации  $HClO_4$  ( $C_{H^+} = 0$  (I),  $3.5 \cdot 10^{-5}$  (2) –  $8.1 \cdot 10^{-3}$  (13), моль·л $^{-1}$ ). Концентрация лиганда постоянна  $C_L = 3.0 \cdot 10^{-5}$  М.

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.

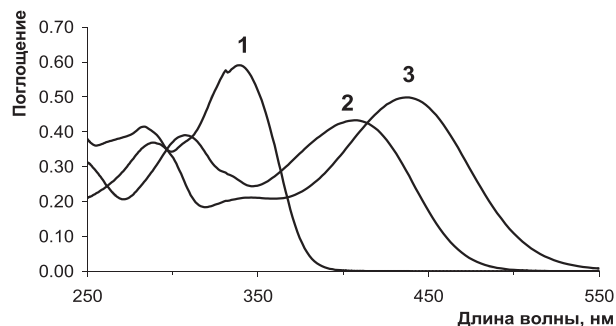


Рисунок 4в. Расчётные спектры поглощения *E*-1 (I) и его протонированных форм  $[1 \cdot (H^+)]$  (2) и  $[1 \cdot (H^+)_2]$  (3), вычисленные из данных спектрофотометрического титрования.

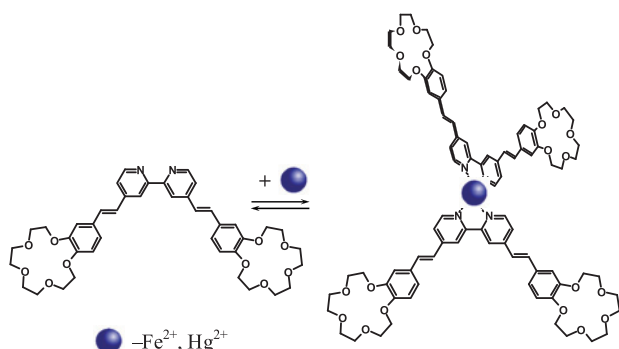


**Таблица 1.** Константы комплексообразования *E-1* и *E,E-2* с катионами  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и константы протонирования.

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

\* — По Полингу.<sup>[29]</sup>

Расчётные спектры поглощения *E-1* и его протонированных форм  $[(E-1) \cdot (H^+)]$  и  $[(E-1) \cdot (H^+)_2]$ , 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  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , а также константы протонирования приведены в Таблице 1. Отметим, что максимальный батохромный 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.

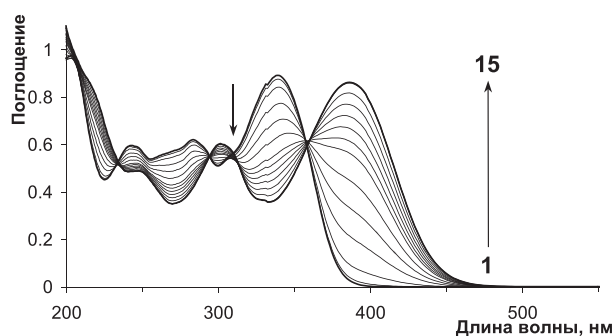
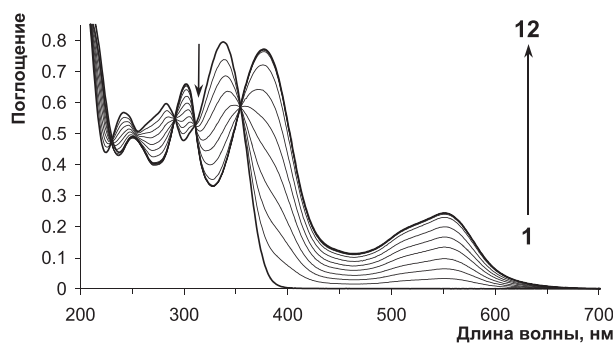
**Схема 3.**

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

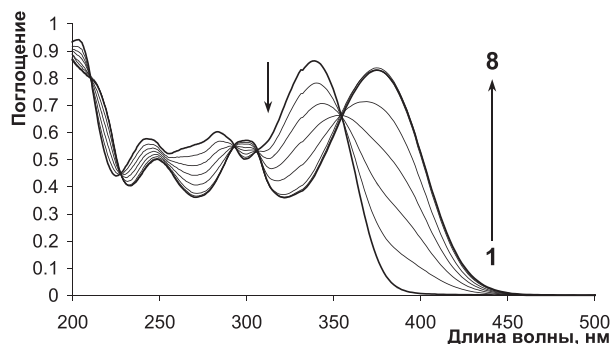
Точное определение констант устойчивости комплексов с катионами  $\text{Hg}^{2+}$  из данных прямого спектрофотометрического титрования оказалось невозможным из-за их очень высоких значений.

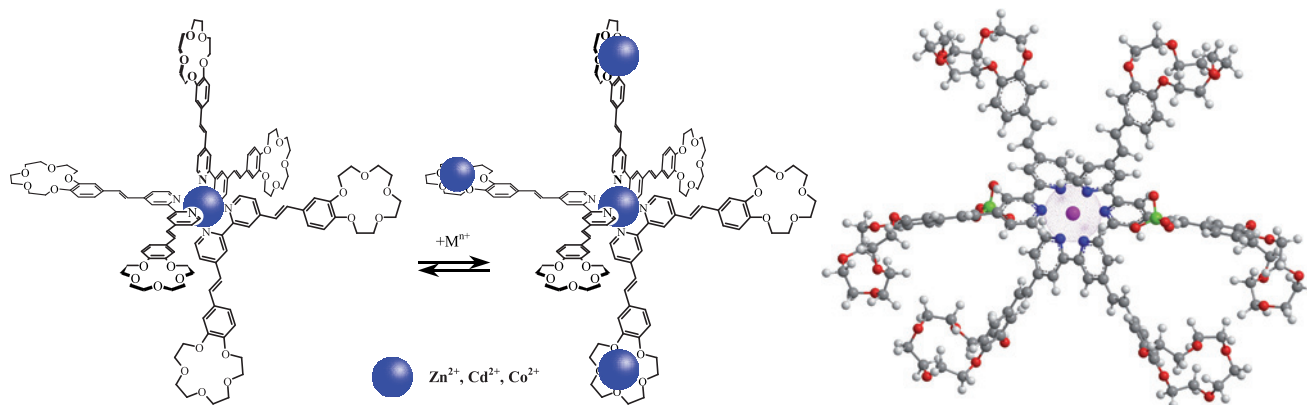
Расчитанные значения констант комплексообразования *E-1* и *E,E-2* с катионами  $\text{Fe}^{2+}$  приведены в Таблице 1. Взаимодействие лигандов *E-1* и *E,E-2* с перхлоратом  $\text{Fe}^{II}$  сопровождается батохромным сдвигом ДПП и появлением новой полосы поглощения в области 500-600 нм, обусловленной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

комплексов двухвалентного железа с бипиридином или фенантролином.<sup>[30,31]</sup>

**Рисунок 5.** Электронные спектры поглощения *E-1* при различной концентрации перхлората ртути ( $C_{\text{Hg}^{2+}}$  от 0 (*I*) до  $1.7 \cdot 10^{-5}$  (*I5*), моль·л<sup>-1</sup>). 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 (*I*) до  $3.6 \cdot 10^{-5}$  (*I2*), моль·л<sup>-1</sup>). 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  $\text{Zn}^{II}$  (Рисунок 7),  $\text{Co}^{II}$  и  $\text{Cd}^{II}$ , полученных при концентрациях соли, не превышающих концентрацию лиганда, показал, что со всеми указанными катионами образуются прочные комплексы состава  $[L_3 \cdot (M^{n+})]$ . 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 (*I*) до  $1.4 \cdot 10^{-5}$  (*8*), моль·л<sup>-1</sup>). Концентрация лиганда постоянна  $C_1 = 3.0 \cdot 10^{-5}$  М.



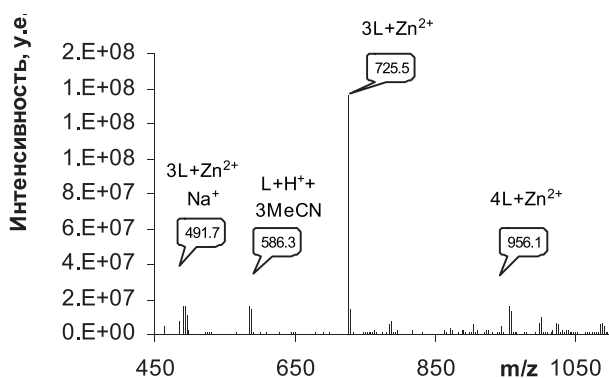
**Рисунок 8.** Структура комплекса-клетки *E,E*-2 с  $Zn^{2+}$  ( $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) и дальнейшая координация дополнительных катионов по краун-эфирному фрагменту (слева), а также оптимизированная структура комплекса  $[(E-1)_3 \cdot (Zn^{2+})]$ , PM6 (справа).

**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 <sup>-1</sup>	LogK <sub>катион/лиганд</sub>			
			LogK <sub>13</sub>	LogK <sub>23</sub>	LogK <sub>33</sub>	LogK <sub>34</sub>
<b>1</b> + $Zn^{2+}$	0.74	$0 \div 7 \cdot 10^{-3}$	21.1±0.4	26.4±0.4	29.3±0.4	32.4±0.4
<b>2</b> + $Zn^{2+}$	0.74	$0 \div 7 \cdot 10^{-3}$	22.7±0.6	28.1±0.2	31.2±0.2	—
<b>1</b> + $Cd^{2+}$	0.97	$0 \div 1.2 \cdot 10^{-3}$	18.5±0.2	24.3±0.4	27.7±0.4	—
<b>2</b> + $Cd^{2+}$	0.97	$0 \div 5 \cdot 10^{-3}$	20.1±0.4	26.0±0.5	27.6±0.6	—
<b>1</b> $Co^{2+}$	0.72	$0 \div 4 \cdot 10^{-3}$	18.8±0.2	24.7±0.3	—	—
<b>2</b> $Co^{2+}$	0.72	$0 \div 1.2 \cdot 10^{-2}$	20.2±0.1	25.7±0.2	27.7±0.2	—

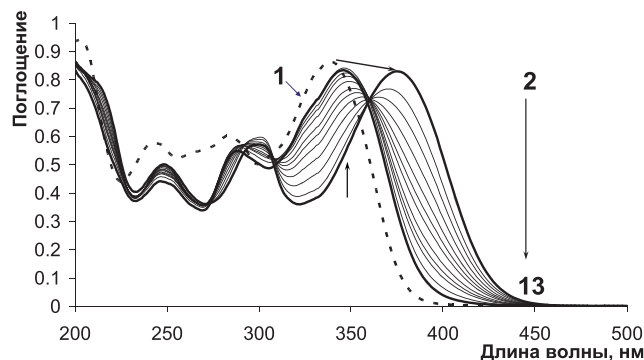
\* – По Полингу.<sup>[29]</sup>

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).



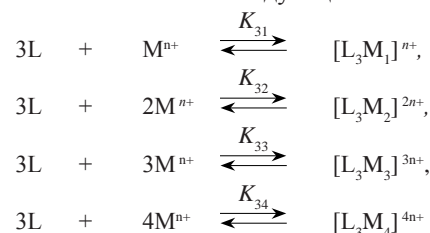
**Рисунок 9.** ИР-МАСС спектр раствора *E-1* в присутствии катиона  $Zn^{2+}$  ( $C_1 = 3 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{Zn(ClO_4)_2} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, MeCN).

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  $1.38 \cdot 10^{-5}$  (2) до  $7.1 \cdot 10^{-3}$  (13), моль·л<sup>-1</sup>). 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.

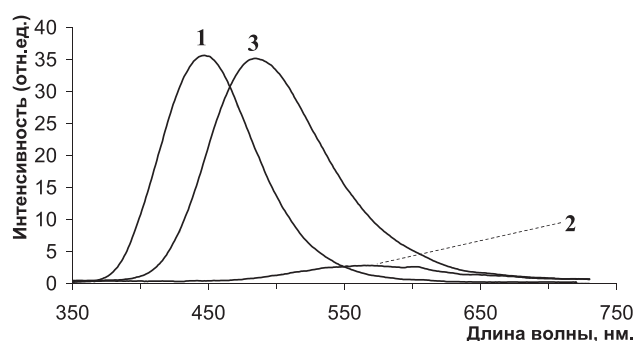
**Таблица 3.** Спектральные характеристики *E-1* и *E,E-2* ( $\lambda_{\text{возб.}}=300$  нм) и их комплексов.

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

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

\*\*–  $\lambda_{\text{возб.}}=313$  нм.

В присутствии ионов металлов (Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>) и HClO<sub>4</sub>, способных к координации по центральной гетероциклической части молекул *E-1* и *E,E-2*, наблюдается тушение флуоресценции (см. например, флуоресценция комплекса [(*E-1*)<sub>3</sub>·(Zn<sup>2+</sup>)] на Рисунке 11, в Таблице 3). Основными процессами безызлучательной релаксации возбужденного состояния рассматриваемых молекул могут быть: а) *E,Z*-фотоизомеризация, б) образование «скрученного состояния» (TICT).<sup>[32,33]</sup> При координации протона или катиона металла по гетероциклической части возрастает дипольный момент молекулы, что, как известно из исследований аналогичных систем,<sup>[34]</sup> ведет к преобладанию процесса б) и уменьшению квантового выхода флуоресценции. Для таких катионов как Hg<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> 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.



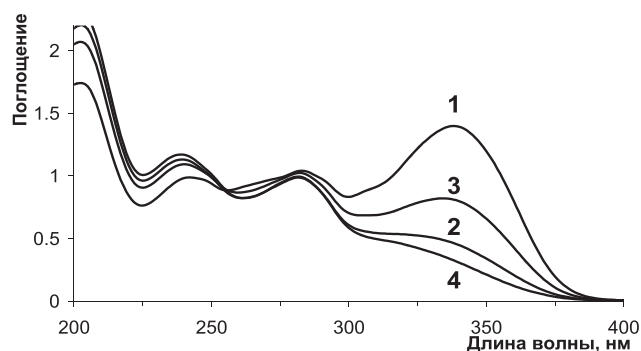
**Рисунок 11.** Спектры флуоресценции *E-1* ( $C_1=8 \cdot 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>) и его комплексов с Zn<sup>2+</sup> состава [(*E-1*)<sub>3</sub>·(Zn<sup>2+</sup>)<sub>4</sub>] (2), [(*E-1*)<sub>3</sub>·(Zn<sup>2+</sup>)<sub>4</sub>] (3) ( $\lambda_{\text{возб.}}=300$  нм).

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*)<sub>3</sub>·(Zn<sup>2+</sup>)<sub>4</sub>], 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*)<sub>3</sub>·(Zn<sup>2+</sup>)<sub>4</sub>], в котором три краун-эфирные группы остаются незанятыми катионами цинка, почти в четыре раза ниже, чем свободного лиганда. По-видимому, 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<sup>[35]</sup> (Рисунок 12).



**Рисунок 12.** Спектры поглощения раствора *E-1* в MeCN ( $C_1=5 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>, 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.<sup>[35]</sup>

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:



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

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

где  $I_{\text{полн}}^A$  и  $I_{\text{полн}}^B$  – 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;  $[A]$  и  $[B]$  – 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.

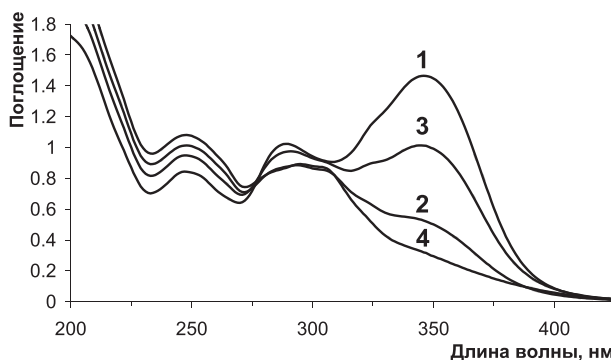
Получены значения квантовых выходов  $E,Z$ -фотоизомеризации: для ( $E-1$ )  $\varphi_{E \rightarrow Z} = 0.423$ ,  $\varphi_{Z \rightarrow E} = 0.369$ ; для ( $E,E-2$ )  $\varphi_{E,E \rightarrow E,Z} = 0.157$ ,  $\varphi_{E,Z \rightarrow E,E} = 0.199$ .

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.<sup>[35]</sup>

При облучении растворов комплексов  $E-1$  и  $E,E-2$  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 бипиридиневого 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., Alifimov 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., Kudanova 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