На правах рукописи

Ростовцева Ирина Александровна

ФОТО- И ИОНОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ХРОМОГЕННЫХ ГЕТАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ СПИРОПИРАНОВ

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Ростов-на-Дону – 2019

Работа выполнена в лаборатории фотохимии Научно-исследовательского института физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»

Научный руководитель: **Метелица Анатолий Викторович**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Федоров Юрий Викторович**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Лукова Галина Викторовна
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем химической физики Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится « »_____ 2019 года в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.208.14 при Южном федеральном университете по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, ЮФУ НИИ ФОХ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Южного федерального университета (344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж).

Ваш отзыв в двух экземплярах, скрепленный гербовой печатью, просим направить по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, ЮФУ НИИ физической и органической химии, ученому секретарю диссертационного совета (e-mail: asmork2@ipoc.rsu.ru).

Автореферат разослан «__»_____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук Морковник А.С.

Общая характеристика работы

Актуальность. Фотоника относится к приоритетным областям науки и технологий. В 1967 г. А.Н. Теренин этим термином обозначил “область науки, изучающей совокупность взаимосвязанных фотофизических и фотохимических процессов, происходящих при поглощении света веществом”. В настоящее время фотонику рассматривают, как область науки и техники, связанную с использованием светового излучения в оптических элементах, устройствах и системах, в которых генерируются, усиливаются, модулируются, распространяются и детектируются оптические сигналы. С этих позиций развитие фотоники в существенной степени определяется прогрессом в области создания и совершенствования материалов, способных выполнять указанные функции, и, в частности, материалов на основе хромогенных молекулярных систем. К хромогенным молекулярным системам, классифицированным в соответствии с внешним воздействием, вызывающим изменение цвета, относятся термохромные, сольватохромные, ионохромные, и т.п. соединения, а также соединения обладающие люминесценцией. Особый интерес, в данном случае, представляют структуры, хромогенными свойствами которых можно обратимо управлять при помощи света, т.е. фотохромные молекулы. На их основе функционируют фильтры с переменной оптической плотностью, оптические устройства записи и хранения информации, в том числе трехмерной, разнообразные сенсоры, создаются оптические молекулярные переключатели, молекулярные транзисторы.

В ряду фотохромных систем особое место принадлежит спироциклическим соединениям и, в частности, спиропиранам, которые характеризуются высокими значениями квантовых выходов фотоокрашивания, вариабельностью спектрально-кинетических свойств в зависимости от молекулярного строения, относительной легкостью синтеза, допускающего широкую модификацию структуры. Последняя особенность позволяет создавать полихромогенные молекулярные системы, демонстрирующие, наряду с фотохромизмом, разнообразные хромогенные свойства одной из изомерных форм и тем самым получать структуры с фотоуправляемыми хромогенными свойствами. Среди них спиропираны с фотоуправляемыми комплексообразующими свойствами. Мероцианиновые формы спиропиранов способны образовывать комплексы с ионами металлов. Т.о., генерируя при фотооблучении спиропиранов мероцианиновые формы мы стимулируем комплексообразование и, напротив, облучение комплексов способно приводить к высвобождению катионов металлов. На этой основе возможно создание фотодинамических хемосенсоров с достаточно низкими пределами обнаружения для автоматизированных технологических процессов в производстве, персонифицированной медицины, экологического мониторинга и других подобных целей.

Цель работы заключалась в выявлении связи между строением новых спиро[индолин-бензо(нафто)пиранов] с бензокса(тиа)зольным фрагментом и спиро[индолин-пиранохинолинов], содержащих дополнительный координационный узел в *о*-положении по отношению к пирановому атому кислорода, и их фото-, ионохромными свойствами в растворе. Для достижения этой цели были поставлены следующие з**адачи**:

1. Изучить спектрально-абсорбционные свойства циклических и мероцианиновых изомеров новых азолилзамещенных спиро[индолин-бензо(нафто)пиранов] и спиро[индолин-пиранохинолинов].
2. Провести спектрально-кинетическое исследование фотоиндуцированных процессов в молекулах новых спиропиранов в растворе, включая реакции фотоокрашивания, фотообесцвечивания и термическую реакцию рециклизации.
3. Изучить возможность комплексообразования исследуемых спиропиранов с катионами некоторых переходных металлов.
4. Определить состав и структуру образующихся комплексов с использованием различных физико-химических методов.
5. Осуществить расчет констант устойчивости полученных комплексных соединений.
6. Изучить фотоинициируемые процессы в комплексах мероцианиновых изомеров спиропиранов с катионами металлов и оценить перспективы их применения в качестве флуоресцентных молекулярных переключателей и фотодинамических хемосенсоров.

Научная новизна. Показано, что новые бензоксазолил- и бензотиазолилзамещенные спиро[индолин-бензопираны] и спиро[индолин-нафтопираны], а также 6-бром-спиро[индолин-пиранохинолины] обладают фотохромными свойствами. Определены спектральные характеристики их циклических и мероцианиновых изомеров, квантовые выходы реакций фотоокрашивания и фотообесцвечивания, константы скоростей и энергии активации термических релаксационных процессов. Установлены структурно обусловленные корреляции спектрально-кинетических свойств исследованных спиропиранов.

Установлено, что бензоксазолил- и бензотиазолилзамещенные спиробензо(нафто)пираны и спиропиранохинолины проявляют ионохромные свойства за счет обратимого образования комплексов мероцианиновых изомеров с катионами меди, никеля, кобальта, цинка, кадмия, марганца и магния. Установлен состав – 1:1 и 1:2 (металл:лиганд), а в ряде случаев и структура образующихся комплексов. Рассчитаны значения эффективных констант образования комплексных соединений. Выявлена связь между природой металла, строением спиропиранов и устойчивостью координационных соединений.

Установлено, что комплексы мероцианиновых изомеров бензазолилзамещенных спиропиранов с катионами цинка, кадмия и магния представляют собой новую фотохромную систему с отрицательным

фотохромизмом, обусловленным обратимой фотодиссоциацией комплексов. Показано, что фотоинициированные процессы в комплексных соединениях включают также интенсивную флуоресценцию с квантовыми выходами, достигающими 0,2.

Практическая значимость. Результаты настоящей работы могут быть использованы для направленного синтеза спиропиранов с заданными фотохромными или комплексообразующими свойствами для создания на их основе как эффективных фотохромов, флуоресцентных молекулярных переключателей, так и фотодинамических хемосенсоров на ионы тяжелых металлов.

Работа проводилась в рамках базовой части ГЗ № 213.01-11/2014-24 тема: «Компьютерное моделирование, синтез и исследование молекулярных и супрамолекулярных систем для новых материалов фотоники, спинтроники, хемосенсорики и инновационных фармацевтических субстанций», федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, тема: «Хемосенсоры с фотоуправляемым рабочим циклом на основе координационно-активных фотохромных молекулярных систем» соглашение № 14.A18.21.0816, а также грантов РФФИ №13-03-00901 «Молекулярная динамика спироциклических систем в основном и электронно-возбужденных состояниях» и № 12-03-33112 «Фотохромные координационно-активные молекулярные системы».

Методы исследования. Основная часть исследований была проведена в НИИ ФОХ ЮФУ с использованием методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии, стационарной фотохимии. Масс-спектрометрические исследования были проведены в Южном научном центре РАН (г. Ростов-на-Дону). Рентгено-структурные исследования были проведены в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) к.х.н. В.В. Ткачевым. Количественное описание фотохимических процессов осуществлено методом кинетического моделирования, программная реализация которого была осуществлена под руководством Ж.-К. Мишо, Д. Лавабром в университете Поля Сабатье (г. Тулуза, Франция).

Личный вклад автора. Представленная диссертация выполнена автором лично. Вклад соискателя в работы, опубликованные в соавторстве, состоит в участии в планировании и проведении экспериментов, обсуждении результатов и оформлении статей.

Апробация. Основные результаты работы представлены и обсуждены на следующих конференциях: 3rd International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive materials. Caparica, Portugal. 03rd – 08th September, 2018; кластер конференций «Оргхим – 2016», конференция «Успехи химии гетероциклических соединений», Санкт-Петербург, 27 июня – 1 июля 2016 г.; The XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry. Bordeaux, France. 13th – 18th July, 2014; The 1st International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive materials. Costa de Caparica, Portugal. 8th – 10th September, 2014; XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы

«Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», Санкт-Петербург, 10 – 12 декабря, 2014 г.; VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев - 2013», секция Физическая химия, Санкт-Петербург, 2 – 5 апреля 2013 г.; International Symposium on Photochromism 2013. Berlin. September 23 - September 26, 2013.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 10 статей и 7 тезисов докладов конференций.

Объем и структура работы. Диссертация общим объемом 162 страницы состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения; включает 16 схем, 15 таблиц и 43 рисунка. Библиографический список содержит 123 наименования. Порядок и содержание глав в работе соответствует автореферату.

Автор выражает признательность к.х.н. Чернышеву Анатолию Викторовичу за постоянную помощь и консультации на всех этапах выполнения работы, к.х.н. Макаровой Надежде Ивановне за плодотворные консультации и рекомендации при проведении спектральных исследований, к.х.н. Волошину Николаю Анатольевичу, к.х.н. Соловьевой Екатерине Викторовне и к.х.н. Шепеленко Константину Евгеньевичу за предоставленные соединения.

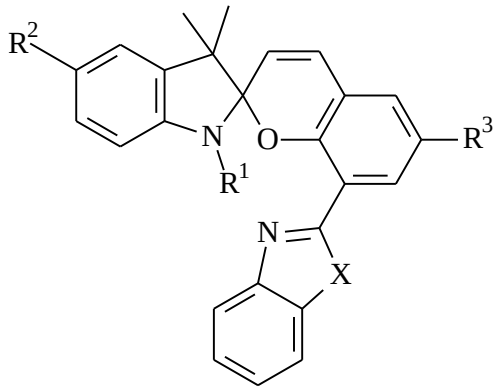
Основное содержание работы

1. Объекты исследования

Объектами исследования являлись спиропираны индолинового ряда (СПП), содержащие в *о*-положении к пирановому атому кислорода азольный фрагмент:

1 – 7: 3’,3’-диметил-8-(1,3-бензоксазол-2-ил)спиро[2*H*-1бензопиран-2-2’-индолины]

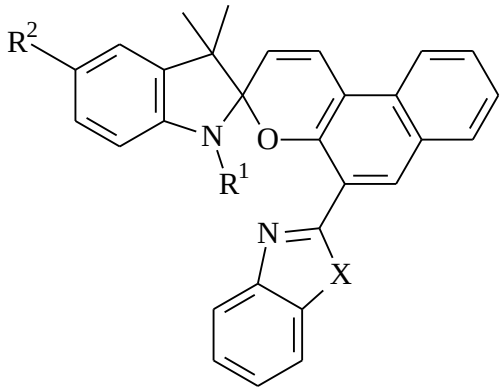
8 – 10: 1’,3’,3’-триметил-8-(1,3-бензотиазол-2-ил)спиро[2*H*-1бензопиран-2-2’-индолины]



№	X	R^1	R^2	R^3
1	O	Me	Cl	Cl
2	O	Me	Br	Cl
3	O	CH_2Ph	H	Cl
4	O	Pr	Br	Cl
5	O	Me	Cl	CHO
6	O	Me	Br	CHO
7	O	CH_2Ph	H	CHO
8	S	Me	Cl	CHO
9	S	Me	CF_3	CHO
10	S	Me	NO_2	CHO

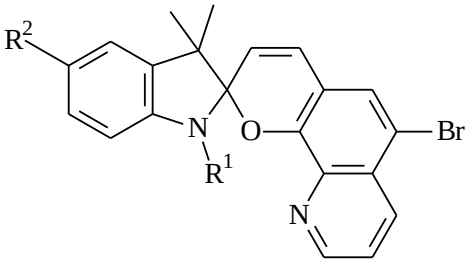
11 – 17: 1’,3’,3’-триметил-5’-(1,3-бензооксазол-2-ил)спиро[индолин-2,3’-[3*H*]нафто[2,1-b]пираны]

18 – 24: 3’,3’-диметил-5’-(1,3-бензотиазол-2-ил)спиро[индолин-2,3’-[3*H*]нафто[2,1-b]пираны]



№	X	R^1	R^2
11	O	Me	H
12	O	Me	Me
13	O	Me	OMe
14	O	Me	benzo
15	O	Me	Cl
16	O	Me	CN
17	O	Me	NO_2
18	S	Pr	H
19	S	Me	Me
20	S	Me	OMe
21	S	Me	benzo
22	S	Me	Cl
23	S	Me	NO_2
24	S	Me	CN

25 – 30: 6-бром-3’,3’-диметилспиро[индолин-2,2’-2*H*-пирано[3,2-*h*]хинолины]



№	R^1	R^2
25	Me	H
26	CH_2Ph	H
27	$(CH_2)_2OH$	H
28	$(CH_2)_2COOH$	H
29	Me	$OC_{16}H_{33}$
30	Me	Cl

2. Спектральные свойства изомерных форм спиропиранов

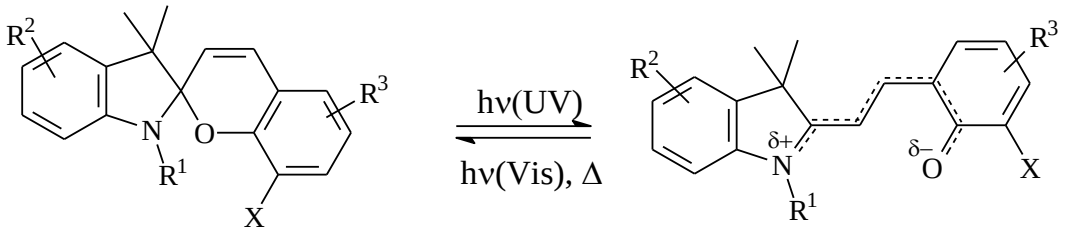
В электронных спектрах поглощения спиропиранов **1-30** циклические изомеры представлены полосами с максимумами длинноволнового поглощения в области 353-407 нм и молярными коэффициентами экстинкции 3000 – 39400 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. Заместители R^1 и R^2 в индолиновой части молекул спиропиранов практически не оказывают влияние на положение максимумов полос длинноволнового поглощения, исключая СПП **10**, **17**, **23** с R^2 = NO_2. При бензоаннелировании хроменового фрагмента как бензоксазольных СПП **1-7**,

так и бензотиазольных производных СПП **8-10** наблюдается существенный батохромный сдвиг полосы длинноволнового поглощения около 30 и 40 нм в толуоле, соответственно. Аннелирование пиридинового цикла к хроменовому фрагменту приводит к соединениям **25-30**, характеризующимися длинноволновым поглощением с максимумом при 358 нм и молярными коэффициентами экстинкции 4500-5500 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$.

Электронные спектры поглощения мероцианиновых изомеров спиропиранов **B** в видимой части спектра характеризуются двумя полосами. Интенсивная длинноволновая полоса, ответственная за переход $S_0 \rightarrow S_1$, имеет максимумы в области 586 - 645 нм с молярными коэффициентами экстинкции 40000 – 65000 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. Менее интенсивная полоса перехода $S_0 \rightarrow S_2$ лежит в более коротковолновой части спектра с максимумами при 400 – 415 нм и молярными коэффициентами экстинкции 13000-19000 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. Положение максимумов полос длинноволнового поглощения мероцианиновых изомеров, в отличие от циклических форм, зависит от заместителей как в индолиновой, так и бензопирановой части спиропиранов. Установлено влияние природы растворителей на спектры поглощения мероцианиновых изомеров спиропиранов. Наблюдаемый сольватохромный эффект имеет как положительный, так и отрицательный знак, что определяется молекулярным строением мероцианиновой формы, а именно, степенью ее хиноидизации или биполярности. Для СПП **1 - 9**, **25 - 30** можно заключить о существенной делокализации зарядов в основном состоянии мероцианиновых изомеров, приводящей к стабилизации биполярной структуры. В противоположность этому, для СПП **18-21** положительный сольватохромизм является проявлением низкой полярности основного состояния мероцианинового изомера с невысоким уровнем делокализации заряда, т.е. преимущественно хиноидного строения мероцианина **B**.

4. Термические равновесия изомерных форм спиропиранов

Схема 1



A **B**

В большинстве случаев, равновесие **A** ⇌ **B** (схема 1) сильно смещено в сторону циклических изомеров **A.** В случае спиробензопиранов СПП **1 - 10** равновесие можно наблюдать только для спиропиранов бензотиазольного ряда **8 - 10** в полярном ацетоне. При этом, введение электроноакцепторных заместителей в индолиновую часть СПП приводит к снижению равновестной концентрации мероцианиновых изомеров. Для нафтопирановых производных

СПП **11- 24** равновесие выражено в большей степени, чем для бензопирановых и наблюдается как в ацетоне, так и для части соединений в толуоле. Замещение бензооксазольного фрагмента на бензотиазольный приводит к росту равновестной концентрации мероцианиновых изомеров. Также как и в случае спиробензопиранов, электроноакцепторные заместители в индолиновой части нафтопирановых производных **15-17**, **22-24** смещают равновесие в сторону циклических изомеров. Напротив электронодонорный -ОМе заместитель в индолиновой части спиропиранов **13** и **20** приводит к повышению равновесного содержания мероцианиновых изомеров. Спиропираны хинолинового ряда демонстрируют равновесие циклических и мероцианиновых изомеров для всех соединений как в ацетоне, так и в толуоле, схожее с нафтопирановыми производными. При снижении смещает равновесие в сторону циклических изомеров.

5. Фотохромизм и кинетические характеристики спиропиранов

В зависимости от условий, исследованные спиропираны проявляют фотохромные свойства. Так, при комнатной температуре СПП **1 – 10** эффективно окрашиваются при облучении УФ-светом в ацетоне и, в меньшей степени, в толуоле. Замена азольного заместителя на аннелированныый пиридиновый цикл приводит к снижению окрашиваемости в ацетоне и толуоле, в то время как СПП **11 – 24** окрашиваются только в ацетоне при температурах ниже 278К.

После прекращения облучения в темноте происходит термическая реакция рециклизации, в результате которой наблюдается полное восстановление спектров поглощения. Кинетическая кривая темнового процесса хорошо описывается моноэкспоненциальной функцией (рисунок 1), позволяющей определить константы скорости термической реакции рециклизации (k_{BA}). Величина обратная константе скорости - время жизни окрашенной формы (τ_B). Для изученных спиропиранов в растворах τ_B может принимать значения 0,03 – 66,7 с. Бензоаннелирование в хроменовой части спиропиранов увеличивает более чем на порядок константы скоростей термической реакции рециклизации. К аналогичному результату приводит аннелирование пиридинового цикла к хроменовому фрагменту для СПП **25-30**. Замена бензоксазольного фрагмента на бензотиазольный снижает константу скорости термической реакции рециклизации более чем в два раза. Электроноакцепторные группы в бензопирановой части СПП приводят к кинетической стабилизации мероцианиновых изомеров. Так, замена хлора в положении 6 бензопирановой части СПП **1-4** на формильную группу в СПП **5-7** приводит к снижению константы скорости реакции рециклизации (таблица 1). Напротив усиление электроноакцепторных свойств заместителей в положении 5' индолиновой части СПП дестабилизирует мероцианиновые изомеры, увеличивая константу скорости темновой реакции обесцвечивания. В противоположность этому, электронодонорые заместители в индолиновой

части стабилизируют мероцианиновые изомеры и снижают константу скорости реакции рециклизации. При переходе от слабо полярного толуола к полярному ацетону константы скоростей снижаются более чем на порядок в случае спиробензопиранов **1 - 10**.

С понижением температуры темновые процессы замедляются, при этом сохраняется экспоненциальный характер релаксационной кинетики. Наблюдаемая зависимость констант скоростей термического обесцвечивания k_{BA} от температуры подчиняется закону Аррениуса, что позволяет получить энергии активации процессов термической рециклизации (таблица 1). Значения энергий активации находятся в диапазоне 63,4 – 101,5 кДж·моль$^{-1}$. Как видно из данных таблицы 1 значения энергий активации термических реакций рециклизации находятся в хорошем соответствии со значениями констант скоростей: чем выше энергия активации, тем меньше константа скорости реакции.

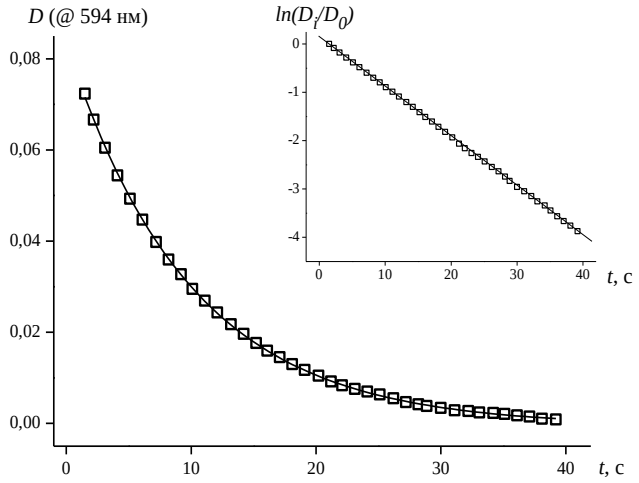


Рисунок 1 - Кинетическая кривая процесса термического обесцвечивания ацетонового раствора СПП **15** после прекращения облучения УФ-светом (λ_{irr} = 365 нм), T = 264 К. Точки – экспериментальные данные, линия – результат аппроксимации. На вставке – линейная анаморфоза кинетической кривой термической релаксации.

Таблица 1
Кинетические характеристики некоторых спиропиранов в ацетоне, T = 293 К.

№	k_{BA}, с$^{-1}$	E_a, кДж/моль
1	0,02	81,2
3	0,017	87,9
5	0,016	89,7
7	0,022	81,5
8	0,005	98,3
11	0,67	88,7
15	0,43	84,3
19	2,45	101,5
20	1,09	99,7
22	1,3	96,3
25	0,38	99,9
30	0,83	67,6

6. Фотохимические свойства спиропиранов

Облучение предварительно окрашенных растворов СПП **1 – 10** видимым светом приводит к заметному ускорению обесцвечивания, что говорит о наличии обратной фотореакции. Важным параметром фотопроцесса, позволяющим количественно охарактеризовать его, является квантовый выход. Для его нахождения была предложена кинетическая модель (схема 1), включающая в себя прямую и обратную фотореакции и термическую реакцию

рециклизации, а также условие независимости квантового выхода от длины волны облучения. В условиях стационарного облучения в рамках этой модели поведение системы описывается дифференциальным уравнением (1). Для решения этого уравнения применялось численное интегрирование по методу Рунге-Кутта с помощью итерационной процедуры с минимизационным алгоритмом типа Пауэла.

$$\mathbf{A} \underset{h\nu_2,\,\Delta}{\overset{h\nu_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{B}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \varphi_{AB}\varepsilon_A^{irr} I_0^{irr} F^{irr} l^{irr} (C_{СПП}^0 - [B]) - (\varphi_{BA}\varepsilon_B^{irr} I_0^{irr} F^{irr} l^{irr} + k_\Delta)[B] \quad (1)$$

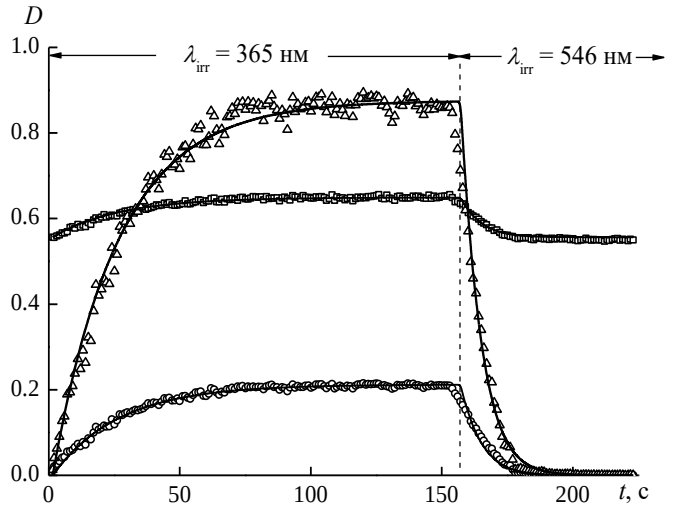


Рисунок 2 - Зависимость оптической плотности при стационарном облучении светом с λ 365 и 546 для СПП **2** в ацетоне (T = 293К) и наблюдении на длине волны 365 (□), 546 (○) и 640 (Δ) нм. Точки – экспериментальные данные, линия – результат моделирования.

Таблица 2

Рассчитанные значения квантовых выходов прямой и обратной фотореакций СПП **1** – **10** в ацетоне, T = 293К

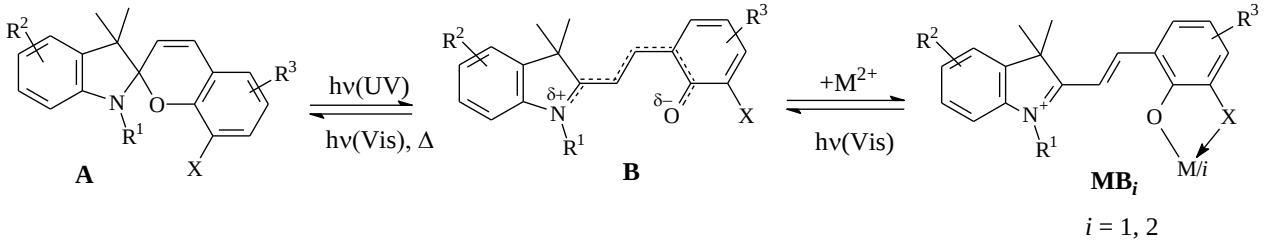
СПП	φ_{AB}	φ_{BA}
1	0,024	0,031
2	0,035	0,031
3	0,023	0,013
4	0,051	0,028
5	0,130	0,009
6	0,170	0,007
7	0,084	0,017
8	0,170	$4\cdot10^{-4}$
9	0,150	$7\cdot10^{-4}$
10	0,440	$5\cdot10^{-5}$

Реакция фотоокрашивания спиропиранов **1** – **10** осуществляется с достаточной эффективностью, характеризующейся квантовыми выходами в диапазоне 0,02 – 0,44. Как правило, квантовые выходы реакций фотообесцвечивания ниже, чем реакций фотоокрашивания. К увеличению квантовых выходов реакции фотоокрашивания приводит введение формильной группы в бензопирановую часть молекул спиропиранов **5** – **10**. Наибольшего значения эффективность фотоокрашивания достигает в случае 5'-NO_2 замещенного СПП **10**, которая составляет 0,44.

7. Ионохромные свойства спиропиранов

Благодаря наличию у мероцианинового изомера атома кислорода фенольного типа, а также азольного заместителя в *о*-положении относительно этого атома кислорода, спиропираны **1-30** потенциально могут выступать в качестве бидентатных лигандов (схема 2).

Схема 2



Добавление к бесцветным или слегка окрашенным ацетоновым растворам спиропиранов перхлоратов Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Mn(II) и Mg(II) приводит к окрашиванию в результате комплексообразования. При этом для соединений **11 – 30** максимальная интенсивность окраски достигается в течение нескольких минут, в то время как для СПП **1 – 10** требуется более часа. Длинноволновая полоса поглощения комплексных соединений гипсохромно смещена относительно максимума соответствующего мероцианинового изомера, и величина этого сдвига зависит от природы металла.

Состав комплексных соединений определялся методом непрерывных измерений изомолярной серии (метод Джоба) и подтвержден ESI-MS. Выявлено, что в большинстве случаев одновременно образуются как *моно*-, так и *бис*-комплексы. Исключения составляют: СПП **1 – 4, 8, 9** с Zn; **9** с Co; СПП **11** с Mg; **15** с Cd, Mn, Mg; **16** с Cu, Co, Zn, Cd, Mn; **17** с Ni, Co, Zn, Cd, Mn; **18 – 24** с Zn, Cd, Mn, а также **19, 22, 24** с Co, **23** с Cu и **23, 24** с Ni. В этих случаях образуются только комплексы со стехиометрией 1:1.

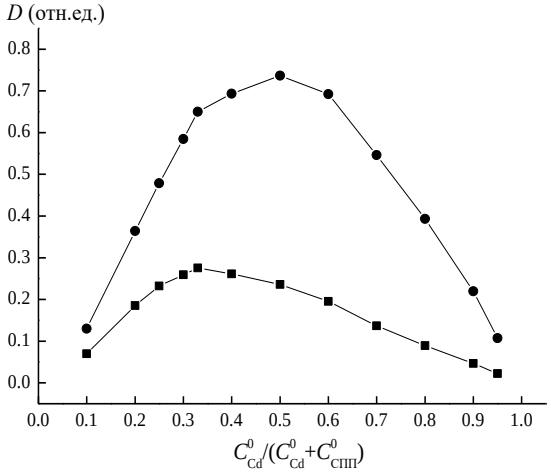


Рисунок 3 - График зависимости оптической плотности на 589 (-●-) и 620 (-■-) нм комплекса СПП **12** с Cd^{2+} от мольной доли кадмия ($C_{СПП} + C_{Cd} = 4\cdot10^{-5}$ М) в ацетоне, *T* 293К.

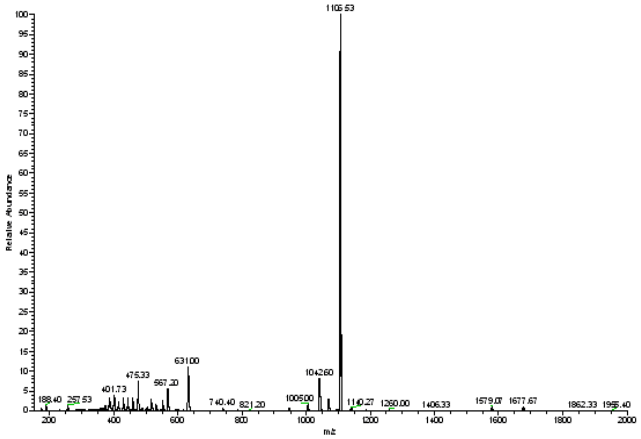


Рисунок 4 – ESI-MS-спектр спиропирана **13** с перхлоратом никеля.

Путем медленного испарения растворителя из ацетонового раствора, содержащего эквимолярное количество бензазолилзамещенного спиронафтопирана и $ZnCl_2$, были получены монокристаллы цинковых комплексов открытой формы соединений **11, 13** и **18**. По данным рентгеноструктурного анализа мероцианиновая форма в комплексе стабилизируется в *TTC* конформации, благодаря образованию связей между катионом цинка и фенолятным атомом кислорода и атомом азота азольного фрагмента с полным перераспределением длин связей, характерным цвиттер-ионному строению окрашенного изомера. В исследованных комплексных соединениях атом цинка имеет тетраэдрическое окружение, которое помимо молекулы мероцианина включает два атома хлора.

Так как в комплексообразовании участвует фенолятный атом кислорода открытой формы, то в системе в присутствии соли металла имеют место следующие равновесия с соответствующими константами:

$$A \rightleftharpoons B \qquad K_T = \frac{[B]}{[A]}$$

$$B + M \rightleftharpoons MB \qquad K_1 = \frac{[MB]}{[B][M]}$$

$$B + MB \rightleftharpoons MB_2 \qquad K_2 = \frac{[MB_2]}{[MB][M]}$$

Поскольку точно определить концентрацию окрашенного изомера довольно сложно, то более удобно использовать общую концентрацию спиропирана и эффективную константу комплексообразования.

$$K_i^{\text{eff}} = \frac{[MB_i]}{[MB_{i-1}][L]^i} = \frac{K_i K_T}{1+K_T}, \text{ где } [L] = [A] + [B]$$

Расчет эффективных констант устойчивости производился по спектрофотометрическим данным серии растворов с фиксированным количеством спиропирана и разным содержанием соли металла (таблица 3).

Для случая, когда образуются только комплексы с составом 1:1, зависимость оптической плотности в полосе поглощения комплексного соединения от общей концентрации металла можно выразить в аналитическом виде:

$$D = D_0 + \frac{D_{\max} - D_0}{2C_L^0}\left[C_L^0 + C_M^0 + 1/K_1^{eff} - \sqrt{\left(C_L^0 + C_M^0 + 1/K_1^{eff}\right)^2 - 4C_L^0 C_M^0}\right] \qquad (2)$$

В остальных случаях, когда с увеличением концентрации металла в спектрах, помимо роста интенсивности длинноволновой полосы, имеется ее гипсохромный сдвиг, использовался численный итеративный метод, заключающийся в поиске минимального значения критериальной функции (3):

$$F = \sum_{i=1}^{n_s}\sum_{j=1}^{n_\lambda}\left(D_{obs} - D_{calc}\right)^2 \to \min \qquad (3)$$

где n_S - число растворов, n_λ - число длин волн наблюдения.

$$D_{calc} = \varepsilon_{MB}[MB] + \varepsilon_{MB_2}[MB_2] + \varepsilon_L^{eff}[L] + \varepsilon_M[M];$$

$$[MB] = \frac{C_M K_1^{eff}[L]}{1 + K_1^{eff}[L] + K_1^{eff}K_2^{eff}[L]^2} \qquad [MB_2] = \frac{C_M K_1^{eff} K_2^{eff}[L]^2}{1 + K_1^{eff}[L] + K_1^{eff}K_2^{eff}[L]^2}$$

$$C_L = [MB] + 2[MB_2] + [L].$$

Таблица 3

Рассчитанные значения эффективных констант устойчивости комплексных соединений спиропиранов **1 – 30** с катионами металлов в ацетоне, *T* 293К, *I* = 0.01 M Bu_4NClO_4 (* - не исследовалось, ** - не образует комплексов)

№	lgK_i^{eff}	Cu	Co	Ni	Zn	Cd	Mn	Mg
1	1	7,3±0.4	7,7±0,2	7,6±0,4	4,86±0,01	3,44±0,01	-*	-*
	2	5,7±0,4	5,4±0,1	5,7±0,2	-**	-**	-*	-*
2	1	7,5±0,5	6,52±0,06	7,3±0,5	5,24±0,02	2,62±0,01	-*	-*
	2	6,3±0,3	4,5±0,3	5,8±0,5	-**	-**	-*	-*
3	1	8,2±0,5	6,35±0,01	7,9±0,3	4,77±0,01	4,52±0,01	-*	-*
	2	6,4±0,5	4,55±0,02	6,5±0,3	-**	-**	-*	-*
4	1	7,8±0,5	7,5±0,5	6,3±0,1	5,4±0,1	4,56±0,1	-*	-*
	2	5,0±0,3	5,5±0,5	5,1±0,3	-**	-**	-*	-*
5	1	7,2±0,5	7,3±0,2	7,3±0,5	6,1±0,5	-*	-*	-*
	2	6,4±0,5	5,7±0,2	6,2±0,5	5,7±0,5	-*	-*	-*
6	1	6,8±0,5	7,3±0,5	6,13±0,02	5,7±0,3	-*	-*	-*
	2	5,7±0,2	5,5±0,5	5,14±0,04	5,5±0,2	-*	-*	-*
7	1	7,7±0,5	7,68±0,06	7,8±0,2	7,2±0,1	-*	-*	-*
	2	6,2±0,5	6,15±0,06	6,7±0,2	6,1±0,1	-*	-*	-*

продолжение таблицы 3

№	lgK_i^{eff}	Cu	Co	Ni	Zn	Cd	Mn	Mg
8	1	8,2±0,5	8,6±0,5	6,5±0,5	5,55±0,01	-*	-*	-*
	2	7,2±0,5	6,7±0,5	6,2±0,3	-**	-*	-*	-*
9	1	6,8±0,5	4,18±0,01	6,7±0,4	5,71±0,01	-*	-*	-*
	2	6,6±0,5	-	7,1±0,4	-**	-*	-*	-*
10	1	4,49±0,02	3,28±0,02	4,27±0,01	-**	-*	-*	-*
	2	-**	-**	-**	-**	-*	-*	-*
11	1	7,7±0,2	7,9±0,2	6,59±0,03	7,8±0,5	5,47±0,01	5,24±0,01	4,06±0,01
	2	4,96±0,07	5,9±0,2	6,10±0,03	5,5±0,2	4,72±0,01	5,20±0,01	-**
12	1	7,9±0,5	7,8±0,2	6,40±0,04	8,4±0,3	5,67±0,01	6,2±0,1	
	2	5,63±0,05	5,9±0,2	5,80±0,04	6,0±0,1	4,35±0,01	4,8±0,1	
13	1	8,6±0,5	7,9±0,2	6,66±0,07	8,2±0,5	5,66±0,01	5,92±0,05	6,06±0,05
	2	5,3±0,1	5,8±0,1	5,95±0,07	6,1±0,1	4,50±0,03	5,32±0,02	6,11±0,05
14	1	7,7±0,3	6,8±0,3	6,3±0,2	8,4±0,5	6,10±0,05	5,73±0,02	5,0±0,3
	2	6,8±0,3	5,7±0,3	5,7±0,2	5,9±0,5	5,15±0,05	4,93±0,02	4,6±0,5
15	1	6,6±0,4	6,5±0,3	7,05±0,01	7,4±0,2	4,82±0,01	4,95±0,01	3,84±0,01
	2	5,3±0,1	5,8±0,3	5,67±0,01	5,21±0,03	-**	-**	-**

продолжение таблицы 3

№	lgK_i^{eff}	Cu	Co	Ni	Zn	Cd	Mn	Mg
16	1	5,9±0,3	5,64±0,01	6,6±0,2	5,64±0,06	3,33±0,01	3,43±0,01	-*
	2	-**	-**	6,3±0,2	-**	-**	-**	-*
17	1	6,7±0,05	5,43±0,04	4,79±0,01	5,71±0,01	2,59±0,01	2,75±0,01	-*
	2	5,8±0,2	-**	-**	-**	-**	-**	-*
18	1	7,2±0,7	5,5±0,1	6,0±0,6	5,70±0,01	3,92±0,01	3,18±0,01	-*
	2	6,1±0,7	6,6±0,1	7,3±0,6	-**	-**	-**	-*
19	1	6,5±0,2	5,76±0,01	5,5±0,1	-**	-**	-**	-*
	2	5,3±0,2	-**	6,6±0,1	-**	-**	-**	-*
20	1	5,7±0,5	5,00±0,02	5,8±0,5	6,01±0,01	3,19±0,01	3,04±0,01	-*
	2	6,5±0,1	5,07±0,02	6,6±0,5	-**	-**	-**	-*
21	1	6,52±0,03	5,33±0,01	5,24±0,03	8,3±0,5	2,95±0,01	3,09±0,01	-*
	2	5,91±0,03	5,27±0,01	6,04±0,03	5,8±0,1	-**	-**	-*
22	1	6,9±0,5	3,56±0,01	3,9±0,1	3,87±0,01	<2	<2	-*
	2	6,5±0,5	-**	4,77±0,06	-**	-**	-**	-*
23	1	3,90±0,01	-**	2,85±0,01	-**	-**	-**	-*
	2	-**	-**	-**	-**	-**	-**	-*

продолжение таблицы 3

№	lgK_i^{eff}	Cu	Co	Ni	Zn	Cd	Mn	Mg
24	1	6,1±0,5	3,18±0,01	3,35±0,01	3,26±0,01	<2	<2	-*
	2	5,8±0,2	-**	-**	-**	-**	-**	-*
25	1	7,4±0,5	6,1±0,1	6,3±0,1	8,1±0,5	6,9±0,1	-*	-*
	2	6,4±0,5	5,2±0,1	5,8±0,2	6,3±0,5	5,4±0,1	-*	-*
26	1	7,3±0,2	6,0±0,1	5,73±0,02	7,5±0,1	6,22±0,03	-*	-*
	2	5,3±0,2	5,0±0,2	5,01±0,06	6,4±0,1	5,41±0,03	-*	-*
27	1	7,5±0,4	5,8±0,1	6,7±0,2	7,8±0,2	6,26±0,03	-*	-*
	2	6,5±0,4	5,0±0,3	6,1±0,3	6,3±0,1	5,39±0,03	-*	-*
28	1	7,9±0,4	6,9±0,1	7,2±0,5	7,7±0,5	5,6±0,1	-*	-*
	2	6,3±0,4	5,7±0,1	5,8±0,5	5,8±0.5	5,58±0,05	-*	-*
29	1	7,0±0,1	6,8±0,4	6,9±0,3	8,4±0,5	8,6±0,5	-*	-*
	2	6,0±0,2	5,7±0,5	5,6±0,4	6,9±0,5	5,2±0,5	-*	-*
30	1	6,7±0,1	6,3±0,5	6,30±0,01	7,9±0,3	6,11±0,01	-*	-*
	2	5,6±0,2	5,2±0,5	5,55±0,02	6,4±0,2	5,08±0,02	-*	-*

Из таблицы 3 видно, что практически для всех исследуемых спиропиранов рассчитанные значения первых констант на порядок и более превышают значения для второй ступенчатой константы устойчивости. Исключение составляют комплексы никеля со спиронафтопиранами, имеющие бензотиазольный заместитель.

Влияние заместителей в индолиновой части наиболее репрезентативно просматривается в случае СПП **11 - 24**, так как в этих рядах представлены донорные и акцепторные группы, различающиеся по своей силе. Как видно (рисунок 5), отношение значений рассчитанных констант находятся в линейной зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителей: введение донорных групп приводит к увеличению, а акцепторных - к уменьшению устойчивости образующихся комплексов.

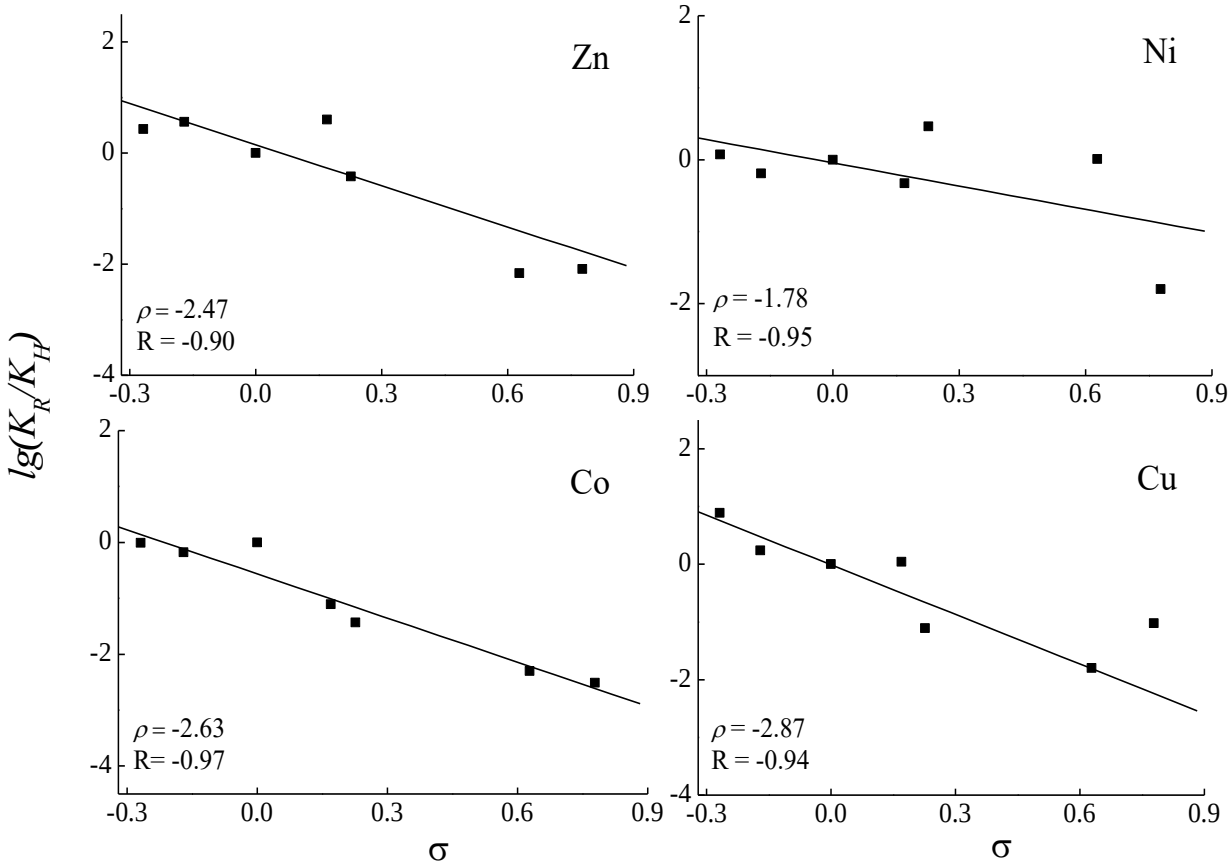


Рисунок 5 - Зависимость $lg(K_R/K_H)$ от параметра заместителя R (σ) для СПП **11** – **17** с цинком, никелем, кобальтом и медью в ацетоне, T = 293К.

Помимо констант устойчивости данный метод также позволяет рассчитать индивидуальные спектры поглощение *моно*- и *бис*-комплексов Индивидуальные спектры поглощения для *бис*-комплексов по интенсивности примерно в 1,5-2, а для СПП хинолинового ряда в 2 – 2,5 раза выше, и их максимум батохромно сдвинут относительно максимума *моно*-комплексов. При этом среди бензазолилзамещенных спиропиранов коэффициенты экстинкции как для комплексов состава 1:1, так и 1:2 принимают большие значения для бензоксазолилзамещенных спиронафтопиранов **11 - 17**. Наибольшая разница между максимумами полос комплексного соединения и соответствующей

открытой формы наблюдается в случае спиробензопиранов **1** – **4** и достигает ~130 нм для комплексов меди (II).

8. Фотоинициируемые процессы в комплексах мероцианиновых изомеров СПП с катионами металлов

Комплексные соединения с диамагнитными ионами металлов (кадмий, цинк и магний) обладают красной флуоресценцией с максимумами в области 611 – 657 нм (рисунок 6). Наиболее длинноволновым максимумом обладают комплексы со спиробензопиранами, имеющими атом хлора в пирановом фрагменте, замена которого на формильную группу или аннелированный бензольный или пиридиновый цикл приводит к значительному гипсохромному сдвигу полосы на 20 – 40 нм.

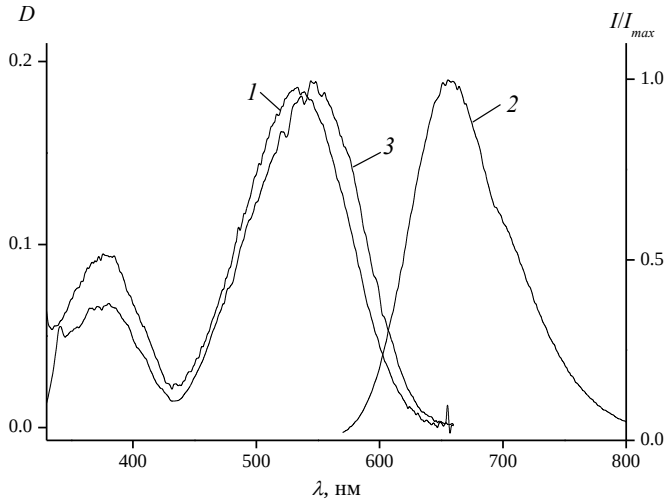


Рисунок 6 - Спектр поглощения (*1*), спектр флуоресценции (*2*) и спектр возбуждения флуоресценции (*3*) комплекса СПП **4** с цинком в ацетоне, *T* = 293К.

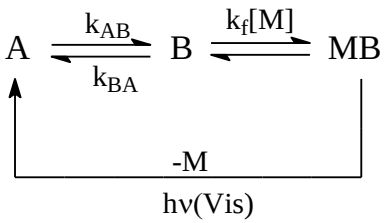
Таблица 4

Спектрально-люминесцентные характеристики комплексов цинка с 5’-хлорзамещенными спиропиранами

№	λ_{max}	φ_{flu}
1	654	0,19
5	615	0,13
8	622	0,11
15	613	0,001
22	615	0,008
30	614	0,005

Комплексы спиропиранов **1** – **24** наряду с флуоресценцией обладают отрицательным фотохромизмом – при облучении растворов комплексов светом видимого диапазона наблюдается их обесцвечивание в результате фотодиссоциации комплекса на свободный ион металла и циклическую форму спиропирана. После прекращения облучения растворы термически окрашиваются до исходного состояния с полным восстановлением спектра. Как видно из рисунка 7, комплексные соединения спиробензопиранов диссоциируют практически полностью. Подобное поведение комплексов позволяет управлять процессом комплексообразования, что важно, например, при создании хемосенсоров с обновляющейся рабочей поверхностью. Важной количественной характеристикой фотопроцесса является квантовый выход фотореакции. Исходя из полученных данных, совокупность термических и фотохимических процессов в изучаемой системе, содержащей *моно*-комплекс, может быть представлена схемой 3.

Схема 3



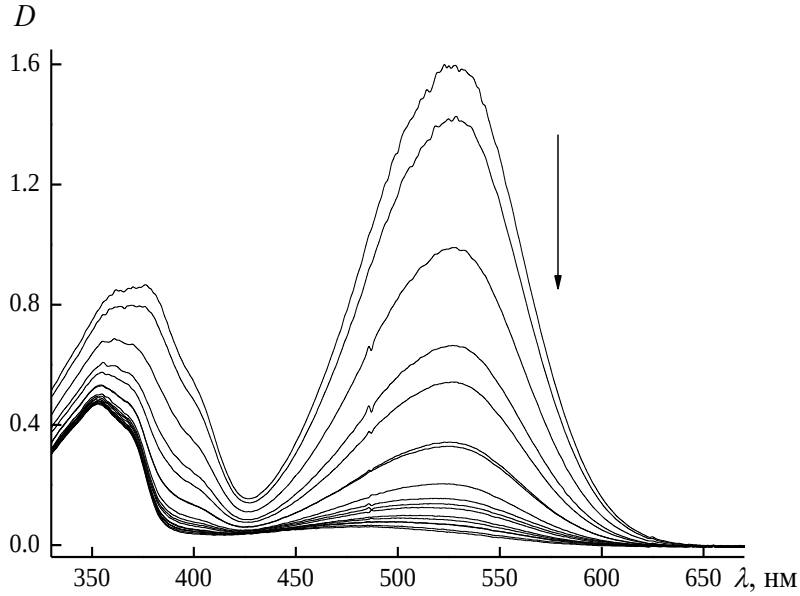


Рисунок 7 - Изменение в спектре поглощения комплекса спиропирана **3** с цинком при облучении видимым светом с $\lambda_{обл}$ = 546 нм в ацетоне, T = 293K.

Удобно рассматривать систему в условиях избытка соли металла $C_M^0 >> C_A^0$, при котором спиропиран полностью присутствует в растворе в виде *моно*-комплекса, а термическая диссоциация в данных условиях практически полностью подавляется. Учитывая, что для исследуемых спиропиранов $k_{BA}>>k_{AB}$, а $k_f\,[M] >> k_{BA}$, можно принять $[B] \cong 0$. Уравнение материального баланса тогда примет вид:

$$C_0 = [\mathrm{A}] + [MB]$$

Скорость термической реакции образования комплексного соединения k_Δ, выражается следующим образом:

$$\frac{d[MB]}{dt} = \frac{k_{AB} k_f [M]}{k_{BA} + k_f [M]}[A] = k_\Delta [A] \quad , \qquad (4)$$

где $k_\Delta = \dfrac{k_{AB} k_f [M]}{k_{BA} + k_f [M]}$ - наблюдаемая константа скорости при условии $C_M^0 >> C_A^0$

Было установлено, что величина k_Δ имеет одинаковые значения как для случая темнового окрашивания после смешения исходных растворов СПП и соли металла, так и для процесса термического окрашивания предварительно облученного раствора комплекса. Это может служить подтверждением того, что в процессе облучения происходит именно фотодиссоциация комплексного соединения.

Скорость фотохимического процесса характеризуется уравнением (5):

$$-\frac{d[MB]}{dt} = I_{MB}\Phi \quad , \qquad (5)$$

где I_{MB} – скорость поглощения света;
Φ – квантовый выход фотопроцесса.

Суммарное уравнение процесса фотодиссоциации комплекса получается суммированием (4) и (5) и является типичным для простой термически обратимой системы:

$$-\frac{d[MB]}{dt} = I_{MB}\Phi - k_{\Delta}[A]$$

Расписывая выражение для скорости поглощения света, получим:

$$-\frac{d[MB]}{dt} = \Phi I_0 F^{irr} \varepsilon_{MB}^{irr} l^{irr} [MB] - k_{\Delta}[A] \quad , \qquad (6)$$

где $F^{irr} = \frac{(1-10^{-D'})}{D'}$ – фотокинетический фактор;

D' – оптическая плотность на длине волны облучения;
ε^{irr} – коэффициент экстинкции комплекса *MB* на длине волны облучения;
l^{irr} – длина оптического пути излучения.
I_0 – интенсивность инициирующего излучения.
Уравнение (6) интегрировалось численным методом, описанным ранее для уравнения (1).

Рассчитанные значения квантовых выходов фотодиссоциации комплексных соединений представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Рассчитанные значения квантовых выходов фотодиссоциации комплексов спиропиранов **1** – **4, 8, 9** и **11 - 24** с ионами кадмия, магния и цинка при облучении видимым светом в ацетоне, T = 293К.

СПП	$\Phi_{546}\cdot 10^2$			СПП	$\Phi_{546}\cdot 10^2$		
	Cd	Mg	Zn		Cd	Mg	Zn
1	7,9	-*	29	**14**	4,3	0,26	0,5
2	10,0	-*	23	**15**	1,9	0,2	0,5
3	8,1	-*	29	**17**	0,4	-*	0,8
4	7,1	-*	24	**18**	0,4	-*	0,5
8	-*	-*	24	**19**	7,8	-*	11
9	-*	-*	24	**20**	9,2	-*	7,3
11	3,7	0,3	-**	**21**	12	-*	13,5
12	2,7	0,4	2,0	**22**	-*	-*	9,5
13	2	0,3	4,4	**24**	-*	-*	8,2

Как видно из таблиц 2 и 5 квантовые выходы фотодиссоциации комплексов почти на два порядка больше аналогичных значений для обратной фотореакции и не превышают 0,29. На эффективность фотодиссоциации, в

отличие от реакции фотообесцвечивания спиропиранов, мало влияния оказывают заместители. По сравнению со спиробензопиранами значения квантовых выходов реакции фотодиссоциации комплексных соединений спиронафтопиранов **11 – 24** находятся в широком диапазоне значений - от 0,002 до 0,29. В общем случае донорные заместители в положении 5’ индолинового фрагмента приводят к увеличению квантового выхода, а электроноакцепторные – к уменьшению.

9. Оценка возможности применения спиропиранов для количественного определения катионов спектрофотометрическим методом

Значительная контрастность реакции комплексообразования спиропиранов с ионами металлов, высокие значения констант устойчивости образующихся комплексов с рядом катионов дают возможность использовать данные соединения в спектрофотометрическом анализе, а также в качестве чувствительных элементов оптических сенсоров.

Существование диапазонов линейности концентрационной зависимости величины оптической плотности (рисунок 8), значения установленных пределов обнаружения и минимально определяемых концентраций ионов (таблица 6) свидетельствуют о том, что изученные спиропираны являются чувствительными хемосенсорами на катионы переходных металлов.

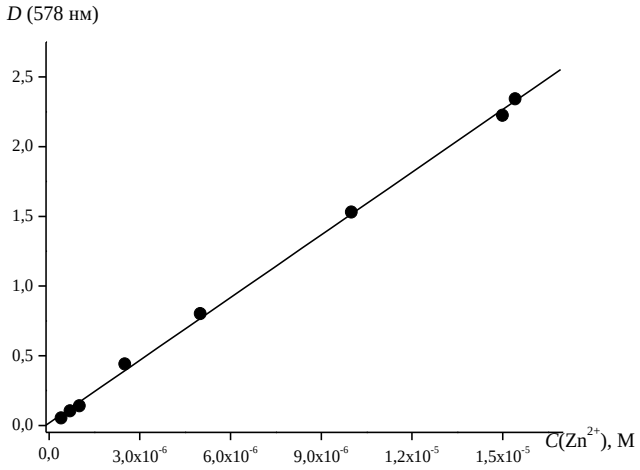


Рисунок 8 - График зависимости оптической плотности в максимуме поглощения комплекса спиронафтопирана **15** с ионами Zn^{2+} от концентрации соли цинка $C_{СПП}$= $1{,}08\cdot10^{-4}$ М в ацетоне, T = 293К.

Таблица 6

Рассчитанные значения предела обнаружения для СПП **2** с медью и цинком и **15** с цинком в ацетоне, T = 293 К.

СПП	М	C_{min}, М
2	Cu	$3\cdot10^{-6}$
	Zn	$7\cdot10^{-6}$
15	Zn	$4\cdot10^{-7}$

Наличие возможности фотогенерации мероцианиновых изомеров - как комплексообразующих форм, с одной стороны и обратимая фотодиссоциация комплексов при облучении видимым светом с другой, позволяют рассматривать спиропираны перспективными для создания на их основе фотодинамических хемосенсоров.

Выводы

1. Электронные спектры поглощения циклических изомеров изученных спиропиранов незначительно зависят от растворителей, но в существенной степени определяются природой замещающих групп в бензопирановой части молекул. При бензоаннелировании хроменового фрагмента происходит батохромный сдвиг полосы длинноволнового поглощения на 30-40 нм. При введении в бензо(нафто)пирановую часть спиропиранов бензоксазольного или бензотиазольного фрагмента наблюдается появление дополнительной длинноволновой полосы поглощения, связанной с переносом заряда между бензо(нафто)пирановым и замещающим фрагментами.

2. Положение максимумов полос длинноволнового поглощения мероцианиновых изомеров, в отличие от циклических форм, зависит от заместителей как в индолиновой, так и бензопирановой части спиропиранов. К батохромному или гипсохромному смещению максимумов полос приводит бензоаннелирование, а также усиление электроноакцепторных свойств заместителей в индолиновой или бензопирановой части спиропирана, соответственно. Установлено, что мероцианиновые изомеры бензоксазолил- и бензотиазолилзамещеных спироиндолин-бензопиранов и спироиндолин-пиранохинолинов проявляют отрицательный сольватохромизм, а бензотиазолзамещенные спироиндолин-нафтопираны демонстрируют положительный сольватохромизм.

3. Равновесие циклических и мероцианиновых изомеров изученных спиропиранов в основном состоянии смещено в существенной степени в сторону циклических форм. Смещению равновесия в сторону мероцианиновых изомеров способствует повышение полярности растворителей, бензоаннелирование и аннелирование пиридинового цикла в бензопирановой части, замещение бензооксазольного фрагмента на бензотиазольный, а также введение электронодонорных заместителей в индолиновую часть спиропирана. Напротив, электроноакцепторные группы в индолиновой части спиропирана повышают термодинамическую устойчивость циклических изомеров.

4. Константы скорости термических реакций рециклизации исследованных соединений изменяются в широких пределах от $5{,}0\cdot10^{-3}$ до 25 $с^{-1}$ при 293К. К ускорению термических реакций рециклизации приводит бензоаннелирование и аннелирование пиридинового цикла в бензопирановой части спиропирана, замена бензотиазольного фрагмента на бензоксазольный, а также снижение полярности растворителей. Электроноакцепторные группы в бензопирановой и электронодонорные группы в индолиновой части спиропиранов приводят к кинетической стабилизации мероцианиновых изомеров. Напротив, электроноакцепторные заместители в индолиновой части спиропиранов дестабилизируют мероцианиновые изомеры.

5. Реакция фотоокрашивания спиробензопиранов протекает с квантовыми выходами, достигающими 0,44. В отличие от этого, квантовые выходы реакции фотообесцвечивания ниже и не превышают значения 0,03. К

увеличению квантовых выходов реакции фотоокрашивания приводит введение формильной группы в бензопирановую часть молекулы спиропирана. Снижение эффективности фотообесцвечивания на три порядка происходит при замещении бензоксазольного фрагмента на бензотиазольный.

6. Установлено, что бензоксазолил- и бензотиазолилзамещенные спиробензо(нафто)пираны и спиропиранохинолины проявляют ионохромные свойства за счет обратимого образования комплексов мероцианиновых изомеров с катионами меди, никеля, кобальта, цинка, кадмия, марганца и магния, характеризующихся полосами длинноволнового поглощения с максимумами в области 480-600 нм.

7. Состав комплексов варьируется от 1:1 до 1:2 (металл:лиганд). Методом РСА было установлено, что мероцианиновый изомер в комплексе стабилизируется в *TTC* – конформации и координирует катион цинка атомом кислорода фенолятного типа и атомом азота бензазольного фрагмента.

8. Определены логарифмы констант устойчивости комплексных соединений, лежащие в пределах 2,6 – 8,6 для комплексов состава 1:1 и 8,6 – 15,4 для комплексов состава 1:2. Наиболее прочные и интенсивно окрашенные комплексы образуются в случае бензоксазолилзамещенных спиронафтопиранов, несмотря на большую стабильность мероцианина в ацетоне для бензотиазольных аналогов. Помимо природы гетероатома в бензазольном фрагменте на устойчивость комплексов влияет также заместитель в индолиновой части. Прочность комплексов уменьшается при переходе от донорных к акцепторным группам.

9. Установлено, что комплексы мероцианиновых изомеров с катионами цинка, кадмия и магния проявляют отрицательный фотохромизм, обусловленный обратимой фотодиссоциацией. Квантовые выходы, не зависят от длины волны облучения и достигают значений 0,29 для комплексов на основе спиробензопиранов, что на порядок превышает квантовые выходы для спиронафтопирановых производных.

10. Комплексы катионов цинка и кадмия, с одной стороны, демонстрируют интенсивную флуоресценцию с квантовыми выходами, достигающими 0,21, а с другой - отрицательный фотохромизм, связанный с термически обратимой фотодиссоциацией, что позволяет рассматривать их как молекулярные переключатели с флуоресцентной сигнальной функцией.

11. Фотохромизм спиропиранов и способность их мероцианиновых изомеров к комплексообразованию с катионами металлов создают возможности для создания на их основе фотодинамических хемосенсоров.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Ростовцева И.А., Волошин Н.А., Соловьева Е.В., Чернышев А.В., Метелица И.А., Метелица А.В. Спиропираны и спирооксазины. Сообщение 13. Синтез и фотохромные свойства бензоксазолилзамещенных спиробензопиранов// Изв. АН, сер. химическая. - 2018. - Т. 67. – Вып. 8. - С. 1476–1481.

2. Chernyshev A.V., Metelitsa A.V., Rostovtseva I.A., Voloshin N.A., Solov’eva E.V., Gaeva E.B., Minkin V.I. Chromogenic systems based on 8-(1,3-benzoxazol-2-yl) substitutedspirobenzopyrans undergoing ion modulated photochromic rearrangements // J. Photochem. photobiol. A: Chem. - 2018. - V. 360. - P. 174-180.

3. Ростовцева И. А., Волошин Н. А., Соловьева Е. В., Шепеленко К. Е., Чернышев А. В., Метелица А. В., Минкин В. И. Фото- и ионохромизм бензоксазолилзамещенных спиробензопиранов // Доклады АН. Химия. - 2018. - 479. – 32-36.

4. Chernyshev A. V., Voloshin N. A., Rostovtseva I. A., Solov'eva E. V., Gaeva E. B., Metelitsa A. V. Polychromogenic molecular systems based on photo- and ionochromicspiropyrans // Dyes and Pigments. - 2018. - V. 158. - P. 506-516.

5. Rostovtseva I.A., Chernyshev A.V., Tkachev V.V., Dorogan I.V., Voloshin N.A., Solov'eva E.V., Metelitsa A.V., Gaeva E.B., Aldoshin S.M., Minkin V.I. Experimental and theoretical insight into the complexation behavior of spironaphthopyrans bearing o-positioning benzazole moiety// J. of Molecular Structure.- 2017.- V. 1145.- P. 55 - 64.

6. Чернышев А.В., Ткачев В.В., Ростовцева И.А., Волошин Н.А., Соловьева Е.В., Метелица А.В., академик Алдошин С.М., академик Минкин В.И. Фотодинамическая хромогенная система на основе фото-, ионохромного 8-(1,3-бензоксазол-2-ил) замещенного спиробензопирана// Доклады АН. Химия.- 2016.- Т.471.- Вып.5.- С. 558 - 562.

7. Ростовцева И.А., Чернышев А.В., Ткачев В.В., Алдошин С.М., Волошин Н.А., Метелица А.В., Макарова Н.И., Минкин В.И. Спиропираны и спирооксазины 11. Комплексообразование фотохромного 5-(1,3-бензотиазол-2-ил)-замещенного 1′,3′-дигидроспиро[бензо[f]хромен-3,2′-индола] с ионами металлов// Изв. АН, сер. химическая.- 2015.- Т. 64.- Вып. 3.- С. 677 - 682.

8. Rostovtseva I.A., Solov’eva E.V., Chernyshev A.V., Voloshin, N.A. Trofimova N. S., Metelitsa A. V. Photo- and thermochromic spiropyrans 43. Spectral kinetic study of new benzoxazolyl-substituted spirobenzopyrans// Chem. of heterocycl. comp.- 2015.- V. 51.- Iss. 3.- P. 223 - 228.

9. Волошин Н.А., Чернышев А.В., Соловьева Е.В., Ростовцева И.А., Метелица А.В., Бородкин Г.С., Коган В.А., Минкин В.И. Спиропираны и спирооксазины 10. Синтез фотохромных 5′-(1,3-бензоксазол-2-ил)-замещенных спиро[индолин-нафтопиранов] // Изв. АН, сер. химическая.- 2014. - Т. 63.- Вып. 6.- С. 1373 – 1377.

10. Chernyshev A.V., Voloshin N.A., Metelitsa A.V., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Solov'eva E.V., Rostovtseva I.A., Minkin V.I. Metal complexes of new photochromic chelator: Structure, stability and photodissociation // J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry.- 2013.- V. 265.- P. 1– 9.

11 Chernyshev A.V., Voloshin N.A., Rostovtseva I.A., Solov'eva E.V., Gaeva E.B., Metelitsa A.V., Minkin V.I.. Ion modulated photochromic rearrangements of 8-benzoxazole substituted spirobenzopyrans // 3rd International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive materials. Caparica, Portugal. 03rd – 08th September, 2018. – P.109.

12. Ростовцева И. А., Шепеленко К. Е., Соловьева Е. В., Волошин Н. А., Чернышев А. В., Метелица А. В., Минкин В. И. Фотохромизм и комплексообразование азолилзамещенных спиро[индолин-бензопиранов] // Тезисы докладов кластера конференций «Оргхим - 2016».- Санкт-Петербург, 27 июня – 1 июля.- 2016.- С. 431.

13. Chernishev A.V., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Rostovtseva I.A., Gaeva E.B., Minkin V.I. / Simultaneous quantification of copper and zinc ions in solution by photochromic chelator // The XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry. Bordeaux, France. 13th – 18th July, 2014. – P327.

14. Ростовцева И.А., Чернышев А.В. Влияние природы гетероатома азольного заместителя новых спироиндолин-нафтопиранов на свойства и строение образуемых ими комплексов с ионами переходных металлов // Сборник тезисов XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение».- Санкт-Петербург, 10 – 12 декабря.- 2014.- С. 217.

15. Chernyshev A.V., Voloshin N.A., Metelitsa A.V., Rostovtseva I.A., Solov'eva E.V., Gaeva E.B., Minkin V.I. / Ionochromism of azole substituted spiroindolinenaphthopyrans // The 1st International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive materials. Costa de Caparica, Portugal. 8th – 10th September, 2014. – P.108.

16. Chernyshev A.V.,_ Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Gaeva E.B., Rostovtseva I.A., Minkin V.I. / Benzothiazole substituted spironaphthopyrans – spectral properties, photochromism and complexation behavior//International Symposium on Photochromism 2013. Berlin. September 23 - September 26, 2013. Book of Abstracts. P. 103.

17. Ростовцева И. А., Чернышев А. В., Метелица А. В., Волошин Н. А. Бензоксазолзамещенные спиронафтопираны: спектральные свойства, фотохромизм и комплексообразование// Тезисы докладов VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев - 2013», секция Физическая химия.- Санкт-Петербург, 2 – 5 апреля.- 2013.- С. 228.