

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ФОТОХРОМНЫХ СПИРОПИРАНОВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2021 г. О. В. Венидиктова^a, Т. М. Валова^a, А. М. Горелик^a, В. А. Барачевский^{a,b,*}

^a Центр фотохимии Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, ул. Новаторов 7/1, Москва, 119421 Россия

^b Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, Москва, 117997 Россия

*e-mail: barva@photonics.ru

Поступило в Редакцию 1 июня 2021 г.

После доработки 7 июля 2021 г.

Принято к печати 8 июля 2021 г.

Проведено сравнительное спектральное исследование комплексообразования молекул нитрозамещенных индолиновых спиропиранов с ионами металлов в ацетонитрильном и водно-ацетонитрильном растворах, а также в ацетонитриле в присутствии кислоты. Показано, что в присутствии воды металлокомплексы не образуются вследствие протонирования молекул фотохромных спиропиранов. Протонированные комплексы, полученные в присутствии воды, отличаются от протонных комплексов, возникающих при взаимодействии с кислотой, спектральными и фотохромными свойствами. Предложен фотохромный способ обнаружения ионов металлов в водных растворах.

Ключевые слова: фотохромизм, комплексообразование, спектроскопия, спиропираны, влияние воды

DOI: 10.31857/S0044460X21080138

Фотохромные органические соединения из классов спиросоединений (спиропиранов, $Z=C$ и спирооксазинов, $Z=N$) (схема 1а) и хроменов (схема 1б), претерпевающие фотоиндуцированное превращение из бесцветной циклической формы **A** в окрашенную ациклическую форму **B**, содержащую фенолятный кислород, образуют комплексы с ионами металлов [1, 2].

Обладая различной электронной структурой, эти две формы красителя имеют различную способность к комплексообразованию с ионами металлов. В результате этого фотопроцессы с участием фотохромных спиросоединений позволяют осуществить фотоуправляемое связывание и высвобождение присутствующих в растворе катионов металлов. Присутствие в растворах ионов металлов, взаимодействующих с анионными цен-

трами молекулы, приводит к изменению формы и положения поверхностей потенциальной энергии основного и возбужденных состояний молекулы, определяющих их фотофизические и фотохимические свойства.

Фотоуправляемая способность к связыванию катионов металлов может представлять большой интерес во многих областях науки, включая химию, биологию и охрану окружающей среды. Разработка методов анализа присутствующих в растворах ионов металлов с использованием фотохромных соединений должна обеспечить высокую чувствительность, селективность, обратимость, а также возможность визуализации спектральных изменений происходящих при их комплексообразовании с ионами металлов.

Схема 1.

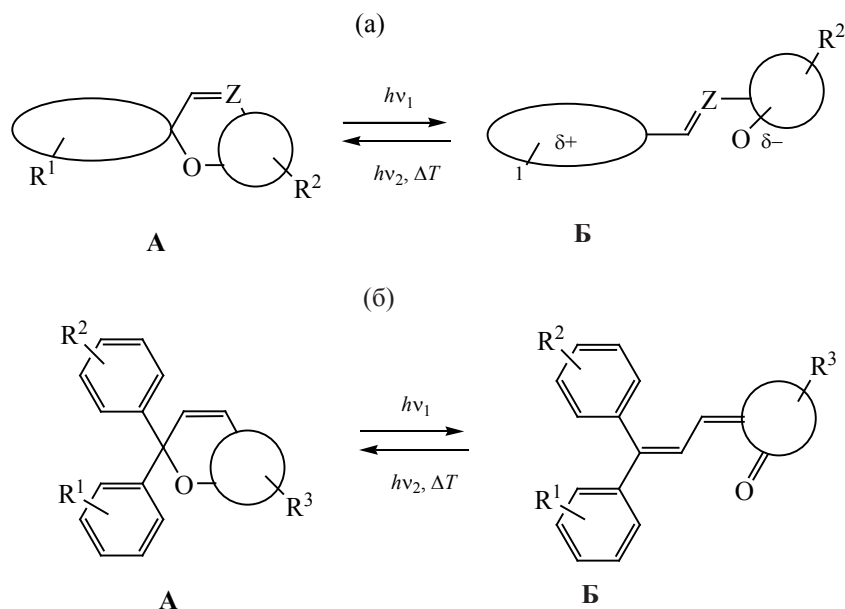
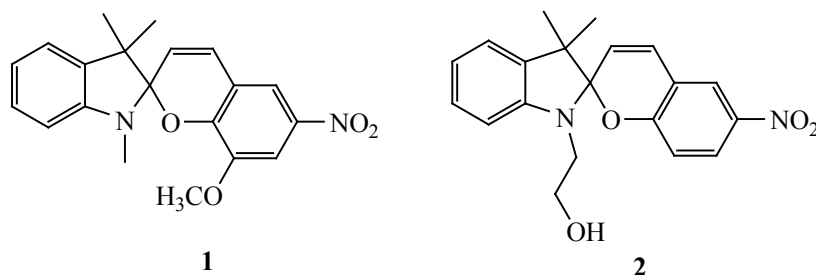


Схема 2.



До сих пор исследование комплексообразования фотохромных соединений с ионами металлов проводилось, в основном, в ацетонитриле [1, 2]. Однако наибольший практический интерес представляют результаты таких исследований в водных растворах, которые, к сожалению, практически отсутствуют [1, 2].

Целью настоящей работы является исследование возможности определения содержания ионов металлов в водно-ацетонитрильных растворах и поиски способов сенсорики таких ионов в водных растворах с использованием фотохромных соединений из класса спиропиранов.

В качестве объектов исследования использовали фотохромные соединения из класса спиропиранов – 1',3',3'-триметил-6-нитро-8-метоксиспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин] **1** и

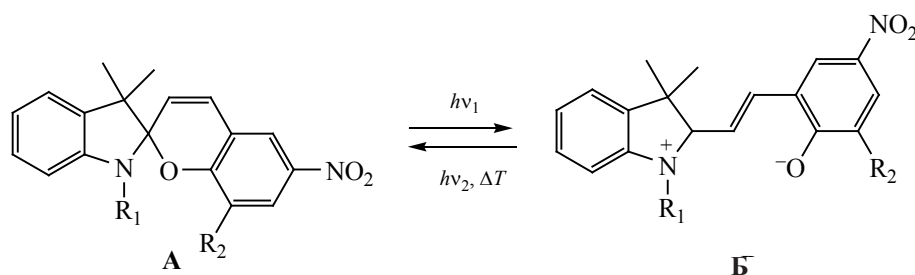
1'-(2-гидроксиэтил)-3',3'-диметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин] **2** (схема 2), которые были синтезированы по известным методикам [3, 4].

Как известно, механизм фотохромных превращений спиропиранов включает фотодиссоциацию –С–О– связи бесцветной формы **А** под действием УФ излучения и последующую термическую *цис/транс*-изомеризацию с образованием окрашенной мероцианиновой формы **Б** (схема 3) [1].

Обратное превращение формы **Б** в изомер **А** осуществляется при облучении видимым светом или спонтанно. Скорость спонтанного обесцвечивания возрастает при повышении температуры.

Фотоиндуцированные обратимые спектральные изменения в процессе фотохромных превращений спиропирана **1** в ацетонитриле пред-

Схема 3.



ставлены на рис. 1. Соединение **1** проявляет положительный фотохромизм. При УФ облучении практически бесцветное исходное соединение **1** в циклической форме **A** (рис. 1а, 1; табл. 1) становится окрашенным, а в спектре фотоиндуцированного поглощения появляется полоса мероцианиновой окрашенной формы **B** с максимумом при 580 нм (рис. 1а, 2; табл. 1). Эта полоса поглощения после выключения активирующего излучения спонтанно исчезает с образованием исходного циклического изомера **A** (рис. 1а, 3–6).

Как было показано ранее, введение ионов металлов в ацетонитрильный раствор этого спиропирана приводит к образованию его комплексов, проявляющих отрицательный фотохромизм (рис.

1б) [5]. Сразу после введения в раствор фотохромного соединения ионов магния или тербия появляются полосы поглощения металлокомплексов мероцианиновой формы **B** с максимумами при 490 и 470 нм соответственно (рис. 1б, 1; табл. 1), которые гипсохромно сдвинуты на 90 и 110 нм относительно положения максимума полосы поглощения фотоиндуцированной мероцианиновой формы **B** в отсутствие ионов в растворе. Под действием видимого излучения эти полосы исчезают (рис. 1б, 2; табл. 1) и восстанавливаются после выдержки растворов в темноте (рис. 1б, 3).

В смешанном водно-ацетонитрильном растворителе (4:1 по объему) спиропиран **1** частично окрашен, о чем свидетельствует появление поло-

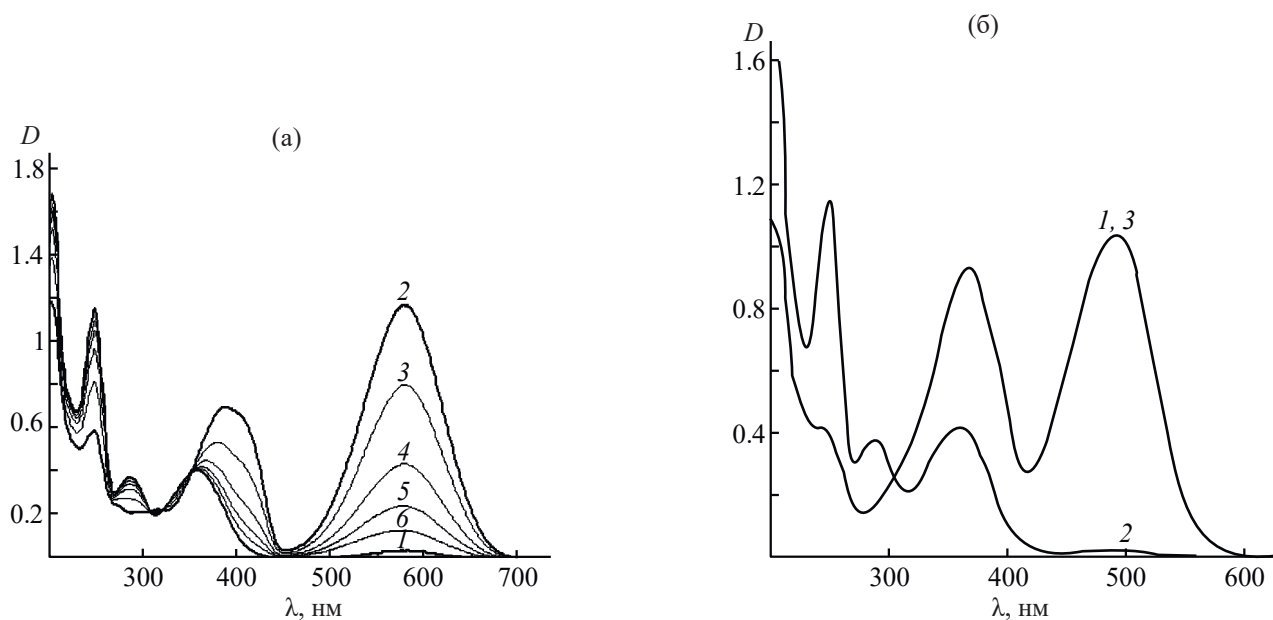


Рис. 1. Спектры поглощения соединения **1** в отсутствие (а) и в присутствии перхлората магния ($c_1:c_{Mg} = 1:100$) в ацетонитриле (б) до (1), после УФ (2, а) или видимого (2, б) облучения и в процессе последующего темнового обесцвечивания (3–6).

Таблица 1. Спектральные характеристики спиропирана **1** и его комплексов с ионами металлов^a

Растворитель	Ион ($c_1:c_{\text{ион}}$)	$\lambda_{\text{Б}}^{\text{max}}$, нм	$\Delta D_{\text{Б}}^{\text{фот}}$	$\pm\Delta\lambda_{\text{Б}}$, нм
Ацетонитрил	–	580	+1.14	–
	Mg ²⁺ (1:100)	490	–1.06	–90
	Tb ³⁺ (1:100)	470	–0.96	–110
Вода–ацетонитрил (4:1)	–	530	–<0.1	–50
	Mg ²⁺ (1:100)	530	–<0.1	–50
	Tb ³⁺ (1:100)	530	–<0.1	–50

^a $\lambda_{\text{Б}}^{\text{max}}$ – длина волны максимума полосы поглощения хромена **1** в видимой области спектра; $\Delta D_{\text{Б}}^{\text{фот}}$ – изменение величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения мероцианиновой формы **Б**; $\pm\Delta\lambda_{\text{Б}}$ – сдвиг максимумов полос поглощения комплексов относительно максимума полосы поглощения полосы поглощения спиропирана **1** в ацетонитриле.

Таблица 2. Спектральные характеристики водно-ацетонитрильных растворов соединения **1** ($c\ 4\times 10^{-5}\text{M}$)^a

Вода:ацетонитрил	$\lambda_{\text{A}0.5}^{\text{max}}$, нм ($D_{\text{A}}^{\text{max}}$)	$\lambda_{\text{A}18}^{\text{max}}$, нм ($D_{\text{A}}^{\text{max}}$)	$\lambda_{\text{Б}18}^{\text{max}}$, нм ($D_{\text{Б}}^{\text{max}}$)
0.5:1	550 (0.79)	550 (0.66)	550 (0.61)
1:1	545 (1.05)	545 (0.80)	545 (0.74)
2:1	540 (1.24)	540 (0.86)	540 (0.80)
3:1	535 (1.24)	535 (0.95)	535 (0.86)
4:1	535 (1.31)	535 (1.01)	535 (0.92)

^a $\lambda_{\text{A}0.5}^{\text{max}}$ и $\lambda_{\text{A}18}^{\text{max}}$ – длины волн максимумов полос поглощения спиропирана **1** через 0.5 и 18 ч после приготовления растворов соответственно; $\lambda_{\text{Б}18}^{\text{max}}$ – длина волны максимума полосы поглощения через 18 ч после приготовления раствора и последующего облучения видимым светом через светофильтр ЖС-12; $D_{\text{A}}^{\text{max}}$ и $D_{\text{Б}}^{\text{max}}$ – величины оптической плотности в максимумах полос поглощения до и после облучения видимым светом соответственно.

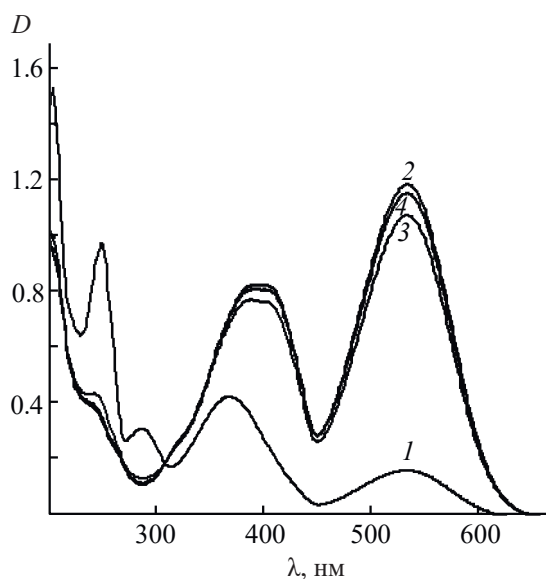


Рис. 2. Спектры поглощения соединения **1** в смеси вода–ацетонитрил (4:1) сразу после приготовления раствора (1), спустя 0.5 ч (2), после облучения видимым (3) и УФ светом (4).

сы поглощения незначительной интенсивности с максимумом при 535 нм (рис. 2, 1; табл. 1). После выдерживания раствора в темноте в течение 0.5 ч интенсивность полосы поглощения возрастала в несколько раз (рис. 2, 2). Воздействие видимого (рис. 2, 3) и УФ света (рис. 2, 4) на исследуемый раствор не приводит к существенному изменению интенсивности этой полосы поглощения.

Исходя из полученных результатов исследования, можно предположить, что в водно-ацетонитрильных растворах образуются несветочувствительные протонированные комплексы мероцианиновой формы **Б** спиропирана **1**. При этом обнаруживается зависимость спектральных характеристик водно-ацетонитрильных растворов спиропирана **1** от соотношения компонентов смешанного растворителя, результаты которых представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что протонированные комплексы мероцианиновой формы спиропирана **1** образуются сразу после его введения в водно-аце-

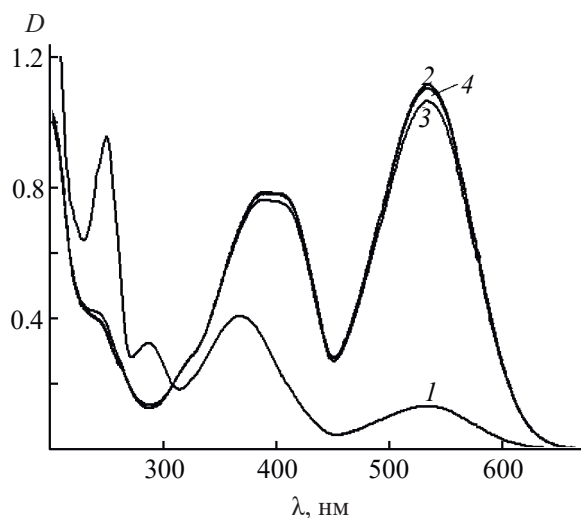


Рис. 3. Спектры поглощения соединения **1** в смеси вода–ацетонитрил (4:1) в присутствии перхлората магния ($c_1:c_{Mg} = 1:100$) сразу после приготовления раствора (1), спустя 0.5 ч (2), после облучения видимым (3) и УФ светом (4).

тонитрильные растворы. Их концентрация возрастает с увеличением содержания воды в смешанном растворе, о чем свидетельствует рост величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения до соотношения 4:1 (табл. 2). При этом максимум полосы поглощения испытывает bathochromный сдвиг от 550 до 530 нм (табл. 2). Интенсивность полосы поглощения незначительно снижается с увеличением времени выдержки раствора в темноте и под действием видимого излучения (табл. 2). Введение в фотохромный водно-ацетонитрильный раствор ионов магния (рис. 3) или тербия практически не меняет спектральных характеристик растворов (табл. 1).

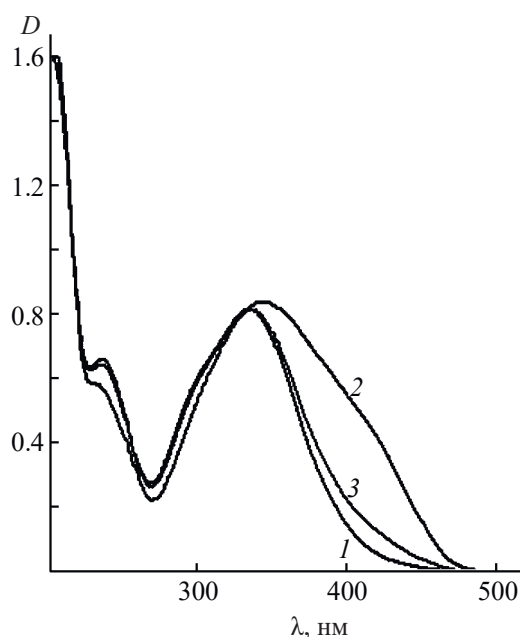


Рис. 4. Спектры поглощения соединения **1** ($c_1 4 \times 10^{-5}$ М.) в ацетонитриле в присутствии кислоты в мольном соотношении 1:1 до (1) и после облучения УФ (2) и видимым светом (3).

Для сравнения было проведено спектральное исследование протонирования спиропирана **1** в присутствии хлорной кислоты $HClO_4$. Как видно из рис. 4, образующийся протонный комплекс поглощает в спектральной области 400–460 нм, отличной от той, в которой поглощает протонный комплекс спиропирана в водно-ацетонитрильном растворе. Кроме того, он обладает фотохромными свойствами.

Спиропиран **2**, как и соединение **1**, в отсутствие ионов металлов проявляет в ацетонитриле положительный фотохромизм, а в их присутствии – отрицательный фотохромизм (табл. 3).

Таблица 3. Спектральные характеристики спиропирана **2** и его комплексов с ионами металлов

Растворитель	Ион ($c_2:c_{ион}$)	λ_B^{max} , нм	ΔD_B	$\pm \Delta \lambda_B$, нм
Ацетонитрил	–	560	+1.2	–
	Mg^{2+} (1:100)	500	–0.035	–60
	Tb^{3+} (1:100)	480	–0.67	–80
Вода–ацетонитрил (4:1)	–	510	–0.58	–
	Mg^{2+} (1:100)	510	–0.57	–50
	Tb^{3+} (1:100)	510	–0.27	–50

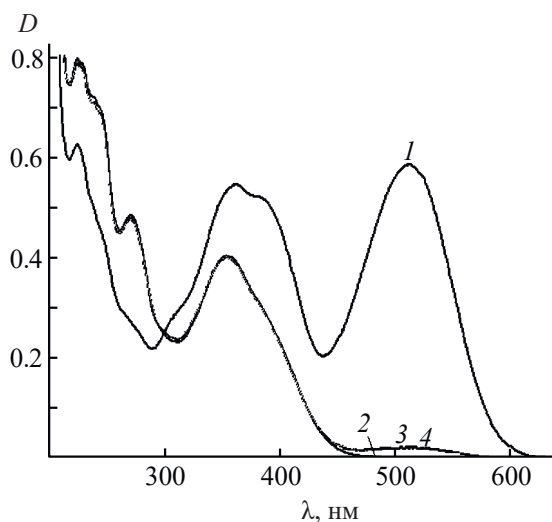


Рис. 5. Спектры поглощения соединения **2** до (1) и после облучения видимым (2) и УФ светом (3), а также после повторного облучения видимым светом и последующей темновой релаксации (4) в смеси вода–ацетонитрил, 4:1 ($c_2 4 \times 10^{-5}$ М.).

В водно-ацетонитрильном растворе молекулы спиропирана **2** образуют протонные комплексы мероцианиновой формы, которые нечувствительны к присутствию ионов металлов (табл. 3). Однако в отличие от спиропирана **1** протонированная форма соединения **2** чувствительна к воздействию видимого облучения и проявляет фотохромные свойства с чрезвычайно медленной релаксацией фотообесцвеченной формы в исходное окрашенное состояние (рис. 5, табл. 3).

Как и в случае спиропирана **1**, протонированная форма соединения **2**, полученная после добавления кислоты в фотохромный раствор, спектрально отличается от протонированной формы, полученной в водно-ацетонитрильном растворе. Спектральное различие протонированных форм, полученных в водно-ацетонитрильном растворе и в ацетонитриле в присутствии кислоты, для обоих спиропиранов можно объяснить различием свойств растворителей. В ацетонитриле образуются ассоциаты молекул растворителя различного размера вследствие диполь-дипольного взаимодействия молекул [6, 7]. При добавлении воды к ацетонитрилу возникают гетеромолекулярные ассоциаты с сильными водородными связями меж-

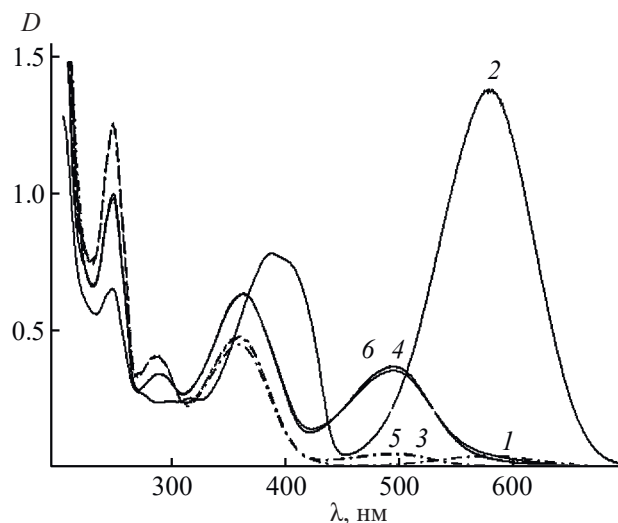


Рис. 6. Спектры поглощения соединения **1** ($c_1 1.10^{-3}$ М.) в ацетонитриле до (1, 3, 5) и после (2, 4, 6) облучения УФ светом в отсутствие (1, 2), в присутствии ионов Mg^{2+} (3, 4) и вымытых из фильтровальной бумаги и растворенных непосредственно в ацетонитриле (5, 6).

ду атомом водорода молекул воды и атомом азота цианогруппы [8, 9]. Введение кислот в ацетонитрильные растворы приводит к изменению структуры растворителя, в которой протоны более активно локально взаимодействуют с фенолятным кислородом спиропиранов.

Для обоих спиропиранов характерно то, что протонные комплексы отличаются более эффективным взаимодействием протонов с мероцианиновой формой спиропиранов по сравнению с ионами металлов. По этой причине водно-ацетонитрильные растворы фотохромных соединений нечувствительны к присутствию ионов металлов.

В связи с трудностью определения ионов металлов в водных растворах вследствие протонирования фотохромных соединений необходимы паллиативные способы детектирования ионов в водных средах. Для решения этой проблемы был предложен способ промежуточного извлечения ионов металлов из водных растворов с помощью фильтровальной пористой бумаги [10]. Способ заключается в том, что первоначально ионы металлов, содержащиеся в воде, адсорбируются на фильтровальной бумаге, погруженной в этот раствор. После высушивания бумажного носителя с адсор-

бирванными ионами металлов его перемещали в раствор спиропирана в ацетонитриле. В результате возникали фотохромные комплексы со спектральными свойствами, аналогичными тем, которые образовывались при непосредственном взаимодействии спиропирана и ионов металла (рис. 6).

Анализ результатов сравнительного спектрального исследования комплексообразования фотохромных спиропиранов в водно-ацетонитрильных и ацетонитрильных растворах показывает, что в присутствии воды металлокомплексы фотоиндуцированной мероцианиновой формы не образуются вследствие протонирования этой формы. Обратимость процессов протонирования спиропиранов в водно-ацетонитрильных растворах зависит от структуры фотохромных соединений.

Структура протонных комплексов, полученных в водно-ацетонитрильных и ацетонитрильно-кислотных растворах различна, о чем свидетельствуют их различия в спектральных и фотохромных свойствах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1',3',3'-Триметил-6-нитро-8-метоксиспиро[2*H*-1-бензопиран-2,2'-индолин] **1** и 1'-(2-гидроксиэтил)-3',3'-диметилспиро[2*H*-1-бензопиран-2,2'-индолин] **2** были получены по известным методикам [3, 4].

Сравнительные исследования проводили в ацетонитриле (99.8%, ACS №271004) и в смеси воды и ацетонитрила в объемном соотношении 4:1. Мольное соотношение концентраций спиропиранов и солей металлов Mg(ClO₄)₂ (ACS №222283) и Tb(NO₃)₆·6H₂O (ACS №217212)) составляло от 1:10 до 1:100. Во всех измерениях концентрация фотохромных соединений в растворах (*c* 4×10⁻⁵М.) была неизменной.

Спектрально-кинетические измерения проводили с использованием спектрофотометра Cary 60 UV-Vis Agilent Technologies в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см. При проведении фотохимических исследований использовали осветитель LC-4 Hamamatsu с ксеноновой лампой L8253. УФ излучение выделяли стеклянным светофильтром УФС-1 (*E* 53.5×10⁻⁴ Вт/см²), а видимый свет – светофильтром ЖС-12 (*E* 50.2×10⁻⁴ Вт/см²).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Венидиктова Ольга Владимировна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2289-0863>

Валова Татьяна Михайловна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2103-8011>

Горелик Александр Михайлович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1809-8443>

Барачевский Валерий Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6524-9646>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность А.Р. Туктарову за предоставление образца 1'-(2-гидроксиэтил)-3',3'-диметилспиро[2*H*-1-бензопиран-2,2'-индолина].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию Федеральному научно-исследовательскому центру «Кристаллография и фотоника» РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorova O.A.* // J. Photochem. Photobiol. (C). 2011. Vol. 12. P. 209. doi 10.1016/j.jphotochemrev.2011.09.001
2. *Барачевский В.А.* // Обзорн. ж. хим. 2013. Т. 3. № 1. С. 58; *Barachevsky V.A.* // Rev. J. Chem. 2013. Vol. 3. P. 52. doi 10.1134/S2079978012040012
3. *Audic C., Gautron R.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1968. N 5. P. 2075.
4. *Sakata T., Yan Y., Marriott G.* // J. Org. Chem. 2005. Vol. 70. P. 2009. doi 10.1021/jo048207o.
5. *Gorelik A.M., Venidiktova O.V., Kobeleva O.I., Valova T.M., Barachevsky V.A.* // Dyes and Pigments. 2021. Vol. 184. Article 108833. doi 10.1016/j.dyepig.2020.108833
6. *Ueno M., Ueyama S., Hashimoto S., Tsuchihashi N.J., Ibuki K.* // J. Solut. Chem. 2004. Vol. 33. P. 827. doi 10.1023/B:JOSL.0000043644.72771.b3

7. Guillaume Y.C., Guincharde C. // *Analyt. Chem.* 1997. Vol. 69. N 2. P. 183. doi 10.1021/ac960679i
8. Jamroz D., Stangret J., Lindgren J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115. N 14. P. 6165. doi 10.1021/ja00067a036
9. Bertie J.E., Lan Z. // *J. Chem. Phys. (B)*. 1997. Vol. 101. P. 4111. doi 10.1021/JP9639511
10. Барачевский В.А., Айт А.О., Горелик А.М., Кобелева О.И., Валова Т.М., Венидиктова О.В., Попова Г.В. Пат. РФ № 2510013 С1 (2012) // Б. И. 2014. № 8.

Spectral Study of the Effect of Water on the Complex Formation of Photochromic Spiropyran with Metal Ions in Acetonitrile

O. V. Venidiktova^a, T. M. Valova^a, A. M. Gorelik^y, and V. A. Barachevsky^{a,b,*}

^a Photochemistry Center, Federal Scientific Research Center "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119421 Russia

^b Interdepartment Center of Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia

*e-mail: barva@photonics.ru

Received June 1, 2021; revised July 7, 2021; accepted July 8, 2021

A comparative spectral study of the complexation of molecules of nitro-substituted indoline spiropyran with metal ions in acetonitrile and water-acetonitrile solutions, as well as in acid-containing acetonitrile, was carried out. It was shown that in the presence of water, metal complexes are not formed due to protonation of photochromic spiropyran molecules. The protonated complexes obtained in the presence of water differ from the protonic complexes that arise upon interaction with an acid, by their spectral and photochromic properties. A photochromic method for detecting metal ions in aqueous solutions was proposed.

Keywords: photochromism, complex formation, spectroscopy, spiropyran, water effect