

**СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ ГИБРИДНОГО  
СПИРОПИРАНА С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ**

**Т. М. Валова, О. В. Венидиктова, В. А. Барачевский, А. И. Шиенок, Л. С. Кольцова,  
А. В. Любимов, Г. В. Любимова, Н. Л. Зайченко, Л. Д. Попов**

*ТАТЬЯНА МИХАЙЛОВНА ВАЛОВА – инженер-исследователь лаборатории фотохромных систем Центра фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. E-mail: tatv.photonics@mail.ru.*

*ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА ВЕНИДИКТОВА – научный сотрудник лаборатории фотохромных систем Центра фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. E-mail: wolga.photonics@inbox.ru.*

*ВАЛЕРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ БАРАЧЕВСКИЙ – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией фотохромных систем Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Межведомственный центр аналитических исследований при Президиуме РАН, E-mail: barachevsky@mail.ru*

*АНДРЕЙ ИВАНОВИЧ ШИЕНОК – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии реакционноспособных олигомеров и полифункциональных светочувствительных материалов ФИЦ Химическая физика РАН. E-mail: ashy47@yandex.ru.*

*ЛЮБОВЬ СЕРГЕЕВНА КОЛЬЦОВА – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии реакционноспособных олигомеров и полифункциональных светочувствительных материалов ФИЦ Химическая физика РАН. E-mail: koltso50@mail.ru.*

*АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ ЛЮБИМОВ – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии реакционноспособных олигомеров и полифункциональных светочувствительных материалов ФИЦ Химическая физика РАН. E-mail: aleksanlyubimov@yandex.ru.*

*ГАЛИНА ВАЛЕНТИНОВНА ЛЮБИМОВА – научный сотрудник лаборатории химии реакционноспособных олигомеров и полифункциональных светочувствительных материалов ФИЦ Химическая физика РАН. E-mail: galina.lyubimowa@yandex.ru.*

*НАТАЛИЯ ЛЕОНИДОВНА ЗАЙЧЕНКО – к.х.н., ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией химии реакционноспособных олигомеров и полифункциональных светочувствительных материалов ФИЦ Химическая физика РАН. E-mail: zaina@chph.ras.ru.*

*ЛЕОНИД ДМИТРИЕВИЧ ПОПОВ – к.х.н., ведущий инженер кафедры физической и коллоидной химии им. проф. В.А. Когана Южного федерального университета. E-mail: ldporov@mail.ru.*

*119421, г. Москва, ул. Новаторов, 7а, к.1, Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

*119991, Москва, ул. Косыгина, 4. Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН)*

*344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42. Южный Федеральный Университет.*

*Представлены результаты исследования абсорбционных и флуоресцентных, а также фотохромных свойств гибридного спиропирана в процессе образования комплексов между молекулами соединения и ионами металлов.*

**Ключевые слова:** фотохромизм, спектры поглощения, спектры флуоресценции, механизм превращений, комплексы, ионы металлов, гибридный спиропиран.

## SPECTRAL STUDY OF COMPLEXATION BETWEEN MOLECULES OF HYBRID SPIROPYRAN AND METAL IONS

T. M. Valova<sup>1</sup>, O. V. Venidiktova<sup>1</sup>, V. A. Barachevsky<sup>1,2</sup>, A. I. Shienok<sup>3</sup>, L. S. Koltsova<sup>3</sup>,  
A. V. Lyubimov<sup>3</sup>, N. L. Zaichenko<sup>3</sup>, L. D. Popov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>7A Novatorov st., b. 1, Moscow, 119421, Russia. Photochemistry Center of FSRC "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences.

<sup>2</sup>Profsoyuznaya Street, Moscow, 117997, Russia. Interdepartment Center of Analytical Research in the field of Physics, Chemistry, and Biology, Presidium of the Russian Academy of Sciences.

<sup>3</sup>4 Kosygina St., Building 1, Moscow, 119991, Russia. N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences.

<sup>4</sup>105/42 Bolshaya Sadovaya Str., Rostov-on-Don, 344006, Russia. Southern Federal University (SFedU).

*Results of absorption and fluorescent, as well as photochromic properties for hybrid spiropyran during formation of complexes between compound molecules and metal ions are presented.*

**Key words:** photochromism, absorption spectra, fluorescence spectra, transformation mechanism, complexes, metal ions, hybrid spiropyran.

### Введение

Явление фотохромизма в силу возможности фотодинамического управления свойствами фотохромных соединений и систем на их основе привлекает внимание разработчиков смарт-материалов различного типа [1]. Одним из инновационных направлений является создание сенсорных устройств для определения содержания катионов металлов и их транспортировки за счет комплексообразования между молекулами фотохромных соединений и ионами металлов [2, 3]. Ионы металлов, образуя комплексы с фотоиндуцированной открытой формой спиросоединений, влияют на фотохромный процесс. Последующее облучение видимым светом приводит к увеличению концентрации закрытой формы. При этом высвобождаются ионы металла. Таким образом, можно переключать связывание металла с молекулами под действием УФ и видимого света. Использование света для пе-

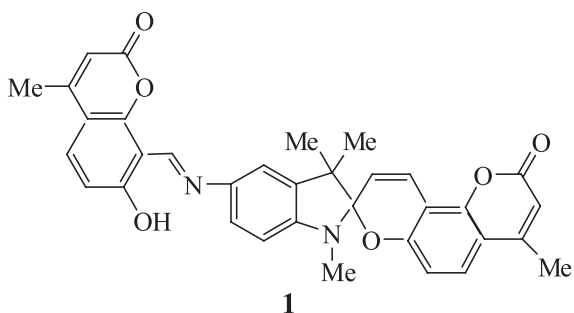
реключения хелатов предоставляет уникальные возможности для создания новых устройств, так как процесс связывание-высвобождение является обратимым и может контролироваться внешним бесконтактным способом. Это важно для развития 4D-материалов, которые могут отвечать на локальные воздействия (изменение в локальном молекулярном окружении, тепло, свет и т.д.) и переключаться между сильно отличающимися видами поведения во времени. [4–6]. Поэтому поиск новых фотохромных соединений, управляемых взаимодействующих с ионами металлов, является актуальной задачей.

В настоящей работе представлены результаты спектрально-люминесцентного исследования взаимодействия молекул гибридного соединения из класса спиропиранов, которое включает фотохромный спиропирановый фрагмент и два флуорофора – гидроксикумарин и азометин. Поскольку азометин, как и спиропираны, тоже способны

к комплексообразованию с ионами металлов [7–14], то в случае этого гибридного соединения можно ожидать проявления двух центров комплексообразования – спиропиранового фрагмента открытой формы и азометинокумаринового фрагмента.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования являлось гибридное соединение **1**, синтез которого описан ранее [5].



Для исследования процессов комплексообразования использовали соли  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  и  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  фирмы «Aldrich». Растворителями служили ацетонитрил (99,8 %, безводный, фирмы «Sigma-Aldrich») и толуол фирмы «Aldrich».

Спектрально-кинетические измерения растворов исследуемого соединения и его комплексов с ионами металлов проводили в кварцевой кювете с длиной оптического пути 0,2 см на спектрофотометре Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies). Рабочая концентрация растворов составляла  $C = 2 \cdot 10^{-4}$  М в присутствии катионов металлов в соотношении  $C_{\text{СП}}:C_{\text{Me}} = 1:100$ . Спектры флуоресценции снимали на спектрофлуориметре «CARY ECLIPSE» (Varian). Исследование соединений проводились в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см. Рабочая концентрация растворов составляла  $C = 4 \cdot 10^{-5}$  М. Напряжение на фотоумножителе флуориметра составляло 600 В. Ширина щелей монохроматоров испускания и возбуждения – 5 нм.

Растворы облучали светом ксеноновой лампы L8253 осветителя LC-4 фирмы «Hamamatsu». Для окрашивания растворов спиропирана использовали светофильтр УФС-1, пропускающий УФ излучение, а для фотообесцвечивания – светофильтр СЗС-22, поглощающий УФ излучение и пропускающий видимый свет.

Измерения проводились в одинаковых условиях.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены фотоиндуцированные изменения спектров поглощения соединения **1** в смеси толуол/ацетонитрил (1:1 по объему). Соединение проявляет фотохромные превращения, характерные для спиропиранов [1], о чем свидетельствует обратимое фотоиндуцированное появление полосы поглощения мероцианиновой формы с максимумом при 600 нм (табл. 1). Исключение представляет наличие в спектре поглощения исходного соединения полос поглощения в коротковолно-

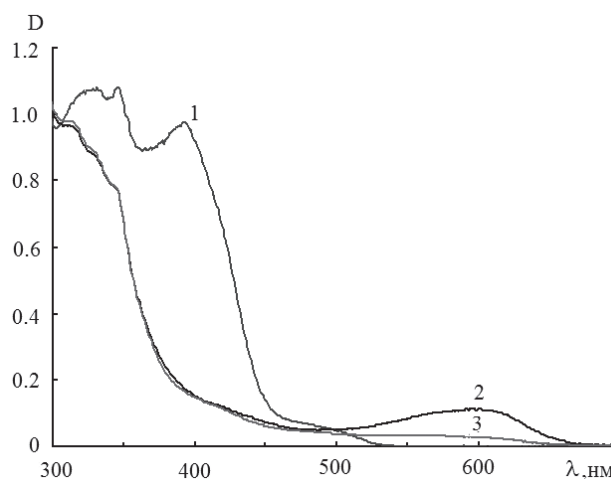


Рис. 1. Спектры поглощения раствора соединения **1** в смеси растворителей толуол/ацетонитрил ( $[C_{\text{СП}}] = 2 \cdot 10^{-4}$  М) до (1), во после УФ облучения (2) и последующей темновой релаксации (3)

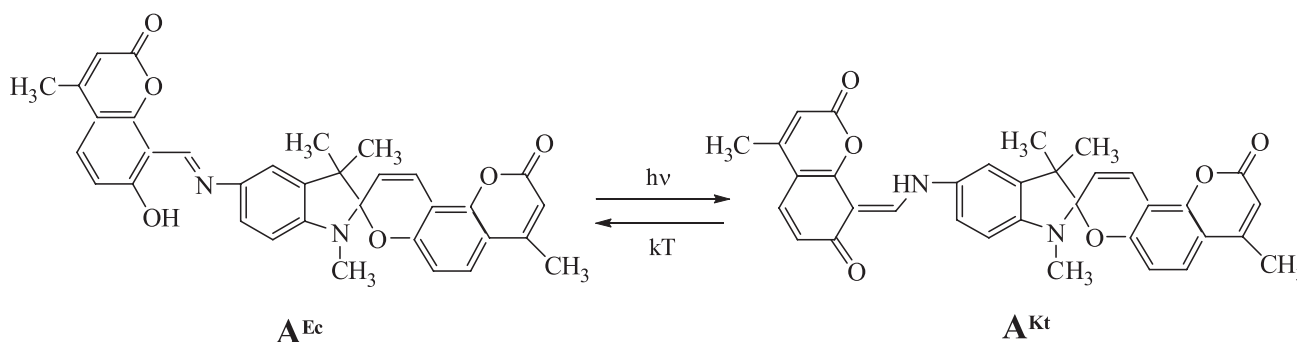


Схема 1. ВППВС в гибридном соединении **1**

Спектральные характеристики соединения **1** и его комплексов с ионами металлов в смеси растворителей толуол/ацетонитрил

Ион металла ( $C_{СП} : C_{Мс}$ )	$\lambda_A^{макс}$ , нм	$D_A^{макс}$	$\lambda_B^{макс}$ , нм	$\Delta D_B^{фот}$	$\pm \Delta \lambda_B$ , нм
–	330 345 390 пл480	1,08 1,08 0,97 0,07	600	0,11	–
Li <sup>+</sup> (1:100)	330 345 390 пл480	1,10 1,10 0,99 0,07	580	0,01	–20
Ca <sup>2+</sup> (1:100)	330 345 390 460	1,13 1,15 0,93 0,29	560	0,02	–40
Zn <sup>2+</sup> (1:100)	330 345 390 пл480	1,10 1,09 0,92 0,19	550	0,16	–50
Mg <sup>2+</sup> (1:100)	330 345 390 пл480	1,10 1,10 0,93 0,23	540	0,07	–60
Tb <sup>3+</sup> (1:100)	330 345 405 470	1,14 1,09 0,64 0,93	570	0,22	–30

Примечание:  $\lambda_A^{макс}$  и  $\lambda_B^{макс}$  – длины волн максимумов полос поглощения исходной и фотоиндуцированной форм соединения, соответственно;  $D_A^{макс}$  и  $\Delta D_A^{фот}$  – оптическая плотность в максимуме полосы поглощения исходной формы и фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной формы соединения, соответственно;  $\pm \Delta \lambda_B$  сдвиг максимума полосы поглощения фотоиндуцированной формы соединения в комплексе с ионами металлов относительно его положения в отсутствие ионов.

вой области спектра с максимумами при 380 нм и 480 нм (плечо) (рис. 1, кр. 1).

Эти полосы поглощения исчезают после облучения раствора УФ светом (рис. 1, кр. 2) и не восстанавливаются после темновой релаксации (рис. 1, кр. 3).

Исследование фотоиндуцированных изменений спектров флуоресценции этого гибридного соединения (рис. 2, табл. 2) показывает, что в исходной циклической форме оно характеризуется флуоресценцией с максимумом при 550 нм при возбуждении светом с длиной волны 390 нм (рис. 2, кр. 3). Эту люминесценцию можно отнести к флуоресценции возбужденного цис-кетона **A<sup>Kc</sup>**, образовавшегося в результате ВППВС в азометинокумариновом фрагменте (схема 1). Об этом свидетельствует большая величина Стоксова сдвига (табл. 1), а также то, что эта же флуоресценция, но меньшей интенсивности, наблюдается при возбуждении

на длине волны 490 нм (рис. 2, кр. 4), то есть непосредственно в области поглощения цис-кетона **A<sup>Kc</sup>**, присутствующего в таутомерном равновесии с формой **A<sup>Ec</sup>** (схема 2). Это подтверждает и спектр возбуждения люминесценции. После УФ-облучения интенсивность этой люминесценции при 550 нм падает (рис. 2, кр. 6, 7) так как часть исходной спироциклической формы **A<sup>Ec</sup>** переходит в открытую мероцианиновую форму. При возбуждении светом в максимуме полосы поглощения мероцианиновой формы (600 нм) наблюдается ее флуоресценция в области 650–700 нм (рис. 2, кр. 8).

Таким образом, фотохромные превращения соединения **1** можно представить следующим образом (схема 3).

Исходный спектр поглощения гибридного соединения **1** в присутствии в растворе перхлората лития практически не изменился (рис. 3). При УФ облучении, как и в случае раствора соединения **1**

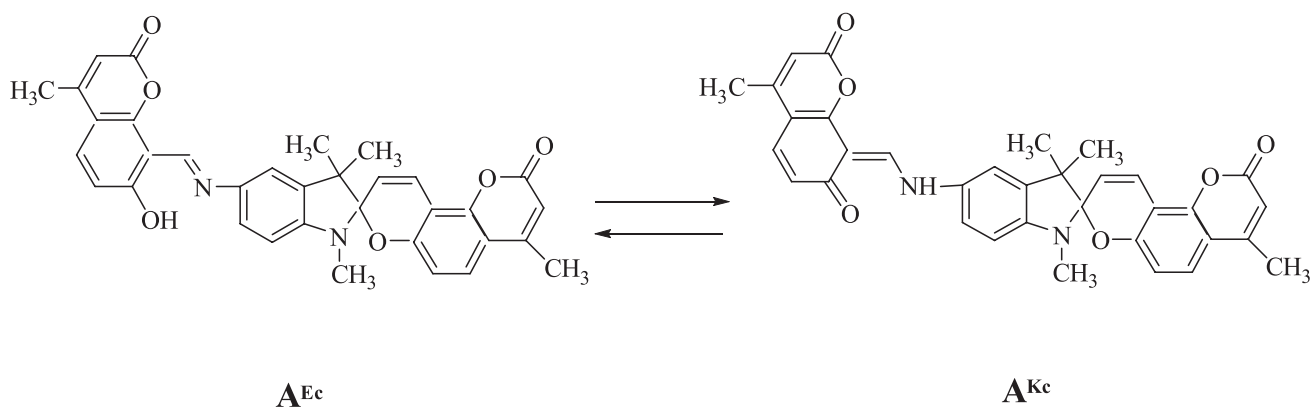


Схема 2. Кето-энольное равновесие гибридного соединения 1

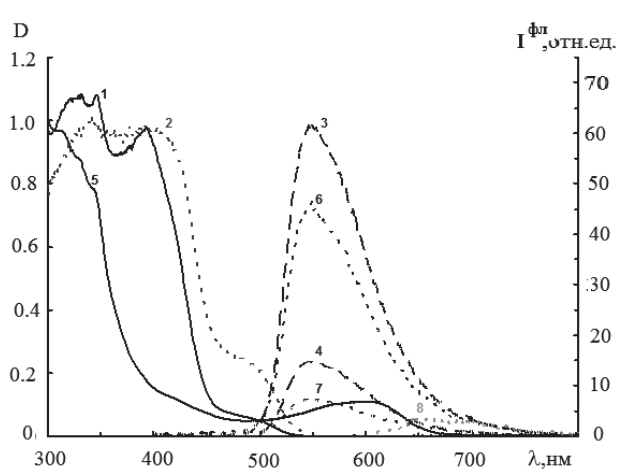


Рис. 2. Спектры поглощения (1,5), возбуждения флуоресценции при измерении на длине волны возбуждения 550 нм (2) и флуоресценции на длине волны возбуждения 390 нм (3,6), 490 нм (4,7) и 600 нм (8) до (1–4) и после облучения через светофильтр УФС-1 (5–8) для соединения 1 в смеси растворителей толуол/ацетонитрил

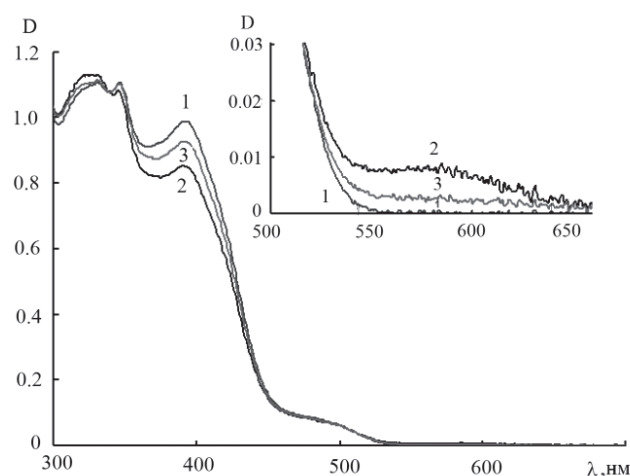


Рис. 3. Спектры поглощения соединения 1 в смеси растворителей толуол : ацетонитрил ( $C_L/C_{Me} = 1/100$ ) в присутствии в растворе перхлората лития до (1), во время облучения (2) через фильтр УФС-1 светом ксеноновой лампы и облучения через светофильтр ЖС-16 (3)

Таблица 2

Спектрально-флуоресцентные характеристики соединения 1 и его комплексов с ионами металлов в смеси растворителей толуол/ацетонитрил

Ион металла ( $C_{СП} : C_{Me}$ )	$\lambda_A^{фл.макс}$ , нм	$I_A^{фл.макс}$ , отн. ед.	$\lambda_B^{фл.макс}$ , нм	$I_B^{фл.макс}$ , отн. ед.
—	550	61	550	46
$Li^+$ (1:100)	550	59	550	56
$Ca^{2+}$ (1:100)	550	55	550	53
$Zn^{2+}$ (1:100)	545	57	пл490 545	23 35
$Mg^{2+}$ (1:100)	475 545	10 63	475 540	45 59
$Tb^{3+}$ (1:100)	580	15	640	135

Примечание:  $\lambda_A^{фл.макс}$  и  $\lambda_B^{фл.макс}$  – длины волн максимумов полос флуоресценции до и после УФ облучения, соответственно;  $I_A^{фл.макс}$  и  $I_B^{фл.макс}$  – интенсивности флуоресценции в максимуме полосы до и после УФ облучения, соответственно.

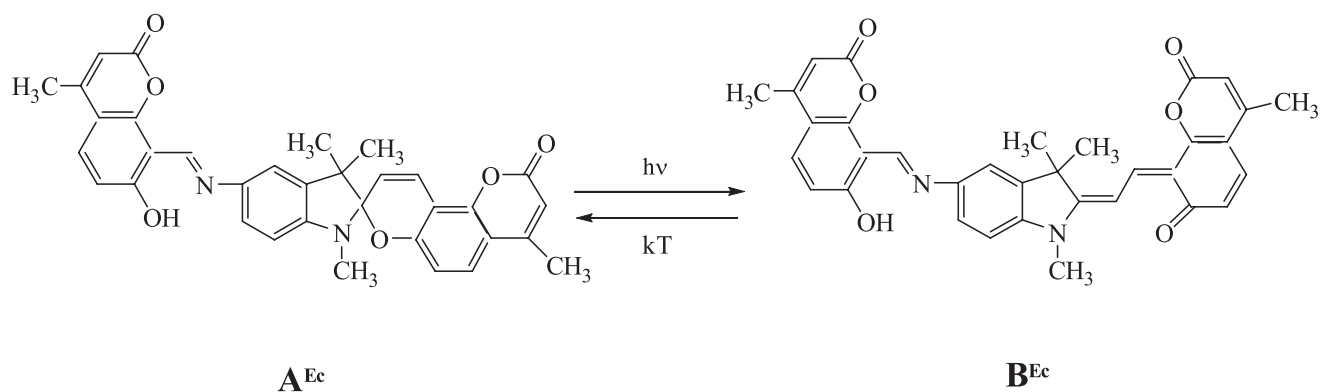


Схема 3. Фотохромные превращения гибридного спиропирана 1

в отсутствие ионов, наблюдается образование мероцианиновой формы **B**, но в гораздо меньшем количестве. При этом наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения мероцианиновой формы на 20 нм по сравнению с растворами (табл. 1). В процессе попеременного облучения УФ и видимым светом наблюдается модуляция интенсивности полосы поглощения при 390 нм (рис. 3, кр. 1–3).

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции соединения **1** в присутствии перхлората лития также практически не изменились (рис. 4). Однако незначительная модуляция интенсивности флуоресценции происходит симбатно

с модуляцией интенсивности полосы поглощения с максимумом при 390 нм.

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы. В спектрах поглощения комплексообразование проявляется только для молекул в мероцианиновой форме **B** как следствие взаимодействия фенолятного кислорода с ионами лития (схема 4).

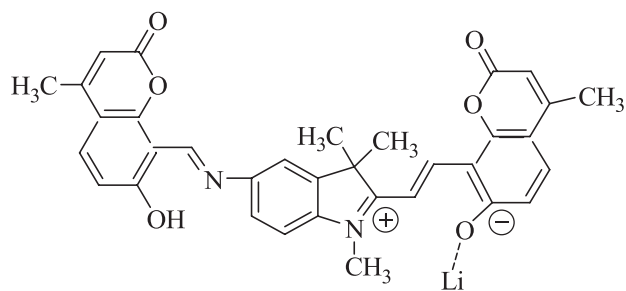


Схема 4. Структура комплекса мероцианиновой формы спиропирана 1 с тоном лития

Для комплексов молекул соединения **1** с катионами  $\text{Ca}^{+2}$  получены похожие на случай с катионом  $\text{Li}^{+}$  результаты (табл. 1 и 2). При этом полоса поглощения мероцианиновой формы испытывает дополнительный гипсохромный сдвиг на 20 нм для иона  $\text{Ca}^{+2}$  по видимому, вследствие образования фенолятного комплекса с мероцианином аналогично ионам лития  $\text{Li}^{+}$ .

При добавлении в раствор соединения **1** ионов магния спектр поглощения исходного раствора практически тождественен спектру поглощения раствора этого соединения в отсутствие ионов (рис. 5, кр. 1). Фотоиндуцированное окрашивание комплекса более эффективно, чем в случае комплексов соединения **1** с ионами  $\text{Li}^{+}$  и  $\text{Ca}^{+2}$  (рис. 5, кр. 5). Максимум полосы поглощения мероциани-

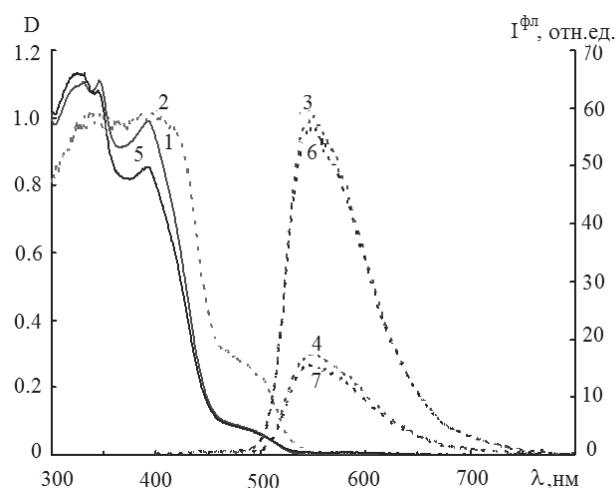
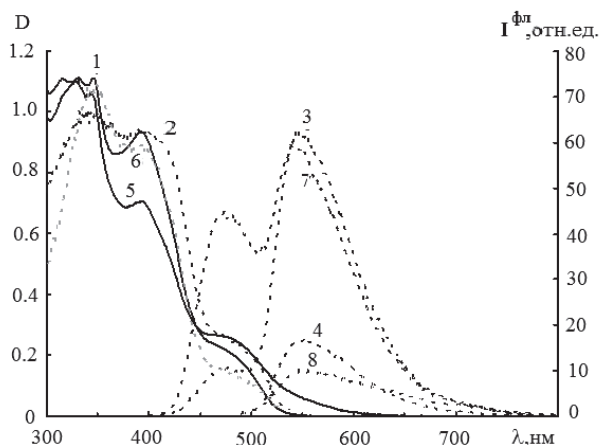


Рис. 4. Спектры поглощения (1,5), возбуждения флуоресценции при измерении на длине волны возбуждения 550 нм (2) и флуоресценции на длине волны возбуждения 390 нм (3,6) и 490 нм (4,7) до (1–4) и после облучения через светофильтр УФС-1 (5–8) соединения **1** в присутствии в растворе перхлората лития в смеси растворителей толуол/ацетонитрил ( $C_L/C_{Me} = 1/100$ )



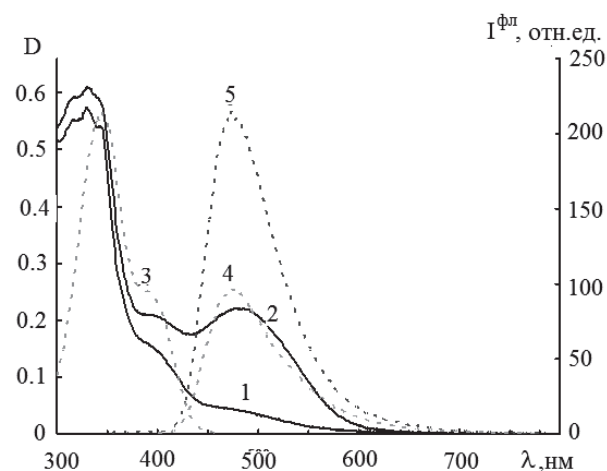
**Рис. 5.** Спектры поглощения (1,5), возбуждения флуоресценции при измерении на длине волны возбуждения 545 нм (2,6) и флуоресценции на длине волны возбуждения 390 нм (3,7) и 480 нм (4,8) до (1–4) и после облучения через светофильтр УФС-1 (5–8) соединения **1** в присутствии в растворе перхлората магния в смеси растворителей толуол/ацетонитрил

новой формы образующегося комплекса испытывает еще больший гипсохромный сдвиг до 60 нм (табл. 1) в соответствии с увеличением сродства к электрону иона.

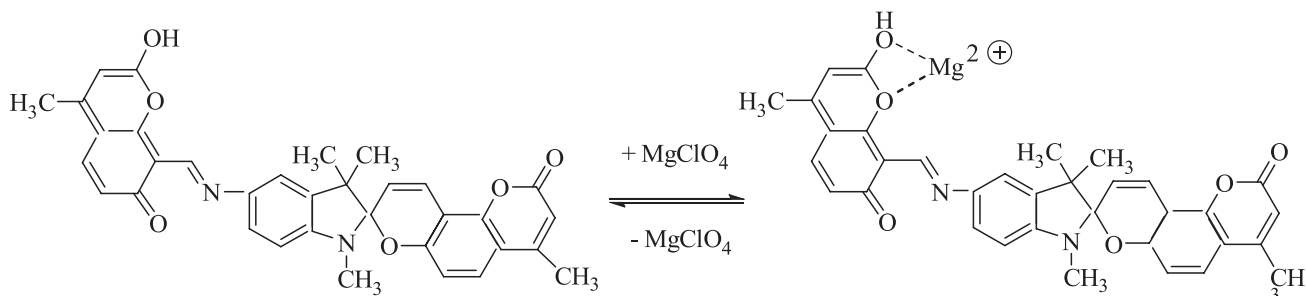
Из рис. 5 и табл. 2 видно, что при возбуждении 390 нм и 480 нм до облучения УФ-светом, по-прежнему, наблюдается флуоресценция с максимумом при 550 нм, обусловленная ВППВС в азометинокумариновом фрагменте. После УФ облучения при возбуждении 390 нм кроме полосы ВППВС с максимумом 550 нм появляется новая полоса люминесценции с максимумом при 490 нм. Эта люминесценция похожа на наблюдаемую нами ранее люминесценцию ассоциата азометинокумаринового фрагмента соединения **1** и модели этого фрагмента 7-гидрокси-8-(4-метоксифенилметил)-4-метил-1-бензопиран-2-она со спиртом, имеющую максимум при 462 нм, интенсивность которой воз-

растала после УФ облучения [15]. В этом ассоциате невозможен ВППВС, поэтому его существование уменьшает эффективность ВППВС (схема 5).

В пользу этого свидетельствуют результаты анализа спектров флуоресценции растворов соединения **1** при введении ионов  $Mg^{2+}$  в раствор этого соединения после предварительного УФ облучения (рис. 6). В этом случае в спектре люминесценции наблюдается только одна коротковолновая полоса флуоресценции с максимумом порядка 475 нм с очень большой интенсивностью. Она напоминает люминесценцию ассоциата азометинокумарина с  $Mg^{2+}$  [14]. Это можно объяснить тем, что после предварительного УФ облучения раствора соединения **1** резко увеличилось количество второй резонансной формы кумарина и вследствие этого количество ее комплекса с ионами магния.



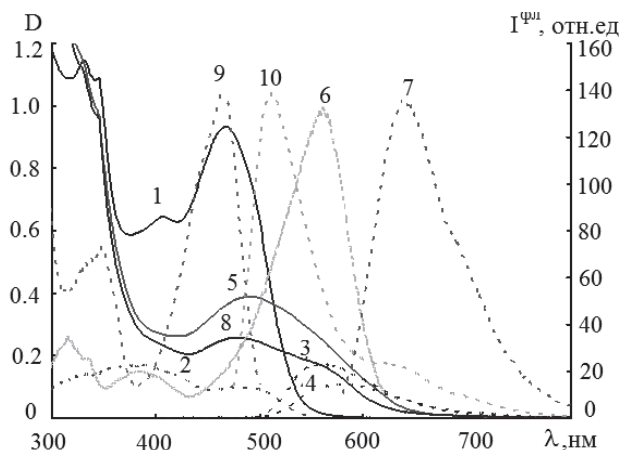
**Рис. 6.** Спектры поглощения (1,2), возбуждения флуоресценции при измерении на длине волны возбуждения 475 нм (3) и флуоресценции на длине волны возбуждения 390 нм (4) и 345 нм (5) до (1) и после облучения через светофильтр УФС 1 (2–5) для соединения ЛМ-2 в присутствии в растворе перхлората магния в смеси растворителей толуол : ацетонитрил



**Схема 5.** Комплексообразование спиропирановой формы гибридного соединения **1**

Аналогичные результаты получены для фотохромных комплексов соединения **1** с ионами цинка  $Zn^{2+}$  (табл. 1 и 2).

В отличие от комплексов соединения **1** с ионами одно- и двухвалентных ионов в спектре поглощения комплекса с ионами  $Tb^{3+}$  появляется новая полоса поглощения с максимумом при 470 нм до облучения (рис. 7).



**Рис. 7.** Спектры поглощения (1,5,8), возбуждения флуоресценции при измерении на длине волны возбуждения 560 нм (2), 640 нм (6), 510 нм (9) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны возбуждения 390 нм (3), 470 нм (4), 570 нм (7) и 465 нм (9) до (1–4) и после облучения через светофильтр СЗС-22 (5–7) и последующего облучения через светофильтр СЗС-17 (8–10) соединения **1** в присутствии в растворе нитрата тербия в смеси растворителей толуол/ацетонитрил

Из рис. 7 видно, что соединение **1** в присутствии ионов тербия присутствует в 3 состояниях. Первое окрашенное состояние, характеризующееся полосой поглощения с максимумом при 470 нм (рис. 7, кр. 1) и слабой флуоресценцией с максимумом при 580 нм ( $\lambda_{\text{возб}} = 470$  нм) (рис. 7, кр. 4) или 560 нм ( $\lambda_{\text{возб}} = 390$  нм) (рис. 7, кр. 3). После облучения раствора видимым светом через светофильтр СЗС-22 образуется новый фотопродукт с широкой несимметричной полосой поглощения в спектральной области 420–650 нм с максимумом при 490 нм (рис. 7, кр. 5) и интенсивной флуоресценцией с максимумом при 640 нм (рис. 7, кр. 7). Наконец, после дополнительного облучения видимым светом через светофильтр СЗС-17 возникает третий продукт, максимум полосы поглощения который гипсохромно смещен до 465 нм (рис. 7, кр. 8), а максимум полосы флуоресценции расположен при 510 нм (рис. 7, кр. 10). Спектры возбуждения флуоресценции позволяют определить собственные полосы поглощения этих продуктов

с перекрывающимися полосами поглощения, представленными на рис. 7.

На основе анализа этих результатов можно предположить, что при взаимодействии молекул гибридного спиропирана с ионами металлов образуются три типа металло-комплексов. При этом один из них образуется при приготовлении растворов до облучения, а два других – с молекулами фотоиндуцированной мероцианиновой формы.

Поскольку полоса поглощения с максимумом при  $\approx 475$  нм наблюдается в спектре поглощения соединения **1** в спирте, где она обусловлена наличием кетона-цис азометинового фрагмента в равновесии с енолом [14], а также в комплексе соединения **1** с ионами  $Mg^{2+}$ , то ее можно отнести к комплексу соединения **1** с ионом тербия по азометиновому фрагменту. В пользу этого свидетельствуют и результаты флуоресцентных исследований. В спектре люминесценции (рис. 7) при возбуждении светом 390 нм наблюдается слабая флуоресценция с максимумом при 550–570 нм. Она же наблюдается при возбуждении светом 470 нм, но менее интенсивная и чуть более широкая. Значит, один первоначальный продукт – это комплекс закрытой формы **A** с  $Tb^{3+}$  по азометинокумариновой части молекулы, который ведет себя аналогично комплексу соединения **1** с ионами магния, а именно: при  $\lambda_{\text{возб}} = 390$  и 470 нм люминесцирует с максимумом при 550 нм.

Возможные структуры комплексов ионов тербия с мероцианиновой формой гибридного спиропирана представлены на схеме 6.

### Заключение

Анализ результатов спектрального исследования процессов комплексообразования между молекулами гибридного спиропирана **1** и катионами металлов показал, что имеется существенное различие между комплексами одно- ( $Li^+$ ) и двухвалентных ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) ионов, с одной стороны, и трехвалентных ионов  $Tb^{3+}$ , с другой стороны.

Судя по спектрам поглощения, в первом случае, наблюдается фотоиндуцированное комплексообразование с участием фенолятного кислорода мероцианиновой формы спиропирана. Оно проявляется в гипсохромном сдвиге максимума полосы поглощения мероцианинвй формы, величина которого возрастает с увеличением сродства иона к электрону. В той же зависимости увеличивается эффективность фотоокрашивания комплексов. Наблюдаемая низкая эффективность этого процесса для всех исследованных комплексов по сравнению с фотоокрашиванием самого спиропирана связывается с темновым образованием комплексов



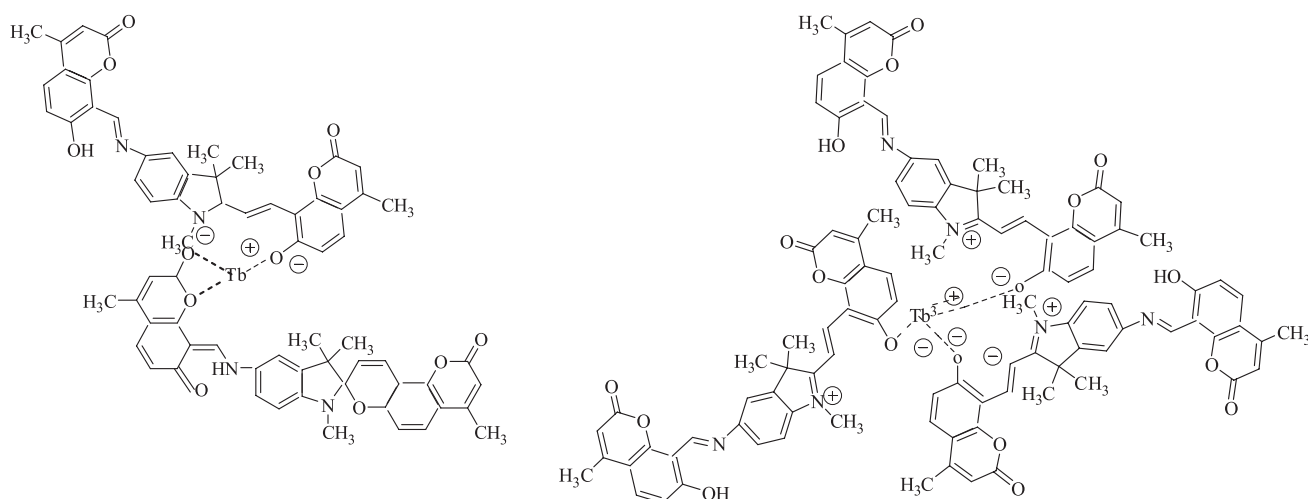


Схема 6. Структуры комплексов ионов тербия с мероцианиновой формой гибридного спиропирана 1

ионов с азометиновым фрагментом спиропирана, что приводит к увеличению скорости термической релаксации мероцианиновой формы в исходное состояние.

В отличие от одно- двухвалентных ионов окрашенные комплексы спиропирана, возникающие в результате взаимодействия с азометиновым фрагментом, образуются непосредственно при введении ионов в фотохромный раствор до облучения. При обесцвечивании этих комплексов видимым светом возникают комплексы этих ионов с молекулами фотоиндуцированной мероцианиновой формы, структура которых зависит от спектрального состава активирующего излучения.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части спектрально-кинетических исследований, МЦАИ РАН в части исследования процессов комплексообразования; ФИЦ ХФ РАН в части синтеза соединения и исследования механизма комплексообразования.*

#### Литература

1. Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications Eds. H. Tian and J. Zhang. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany. 2016.
2. Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorova O.A. J. Photochem. Photobiol. C. 2011. V. 12. P. 209. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.09.001.
3. Barachevsky V.A. Rev. J. Chem. 2013. V. 3. P. 52. DOI: 10.1134/S2079978012040012.
4. Francis W., Fay C., Florea L., Diamond D. Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 2342. DOI: 10.1039/C4CC09214G.
5. Sun T., Qing G., Su B., Jiang L. Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 2909. DOI: 10.1039/C0CS00124D10.1039/C0CS00124D.
6. Sanchez C., Arribart H., Giraud Guille M.M. Nat. Mater. 2005. V. 4. P. 277. DOI: 10.1038/NMAT1339.
7. Devaraj S., Tsui Y.-k., Chiang C.-Y., Yen Y.-P. Spectrochim. Acta Part A. 2012. V. 96. P. 594. DOI: 10.1016/j.saa.2012.07.032.
8. Dong Y., Li J., Jiang X., Song Cheng Y., Zhu C. Org. Lett. 2011. V. 13. N. 9. P. 2252. DOI: 10.1021/ol200530g.
9. Kulkarni A., Patil S.A., Badami S.A. Eur. J. Medicin. Chem. 2009. V. 44. P. 2904. DOI: 10.1016/j.ejmech.2008.12.012.
10. Mylonas-Margaritis I., Maniaki D., Mayans J., Ciammaruchi L., Bekiari V., Raptopoulou C.P., Psycharis V., Christodoulou S., Escuer A., Perlepes S.P. Magnetochem. 2018. V. 4. P. 45. DOI: 10.3390/MAGNETOCHEMISTRY4040045.
11. Matozzo P., Colombo A., Dragonetti C., Righetto S., Roberto D., Biagini P., Fantacci S., Marinotto D. Inorganics. 2020. V. 8. P. 25. DOI: 10.3390/inorganics8040025.
12. Kulkarni A., Gouda Avaji P., Bagihalli G.B., Patil S.A., Badami P.S. J. Coord. Chem. 2013. V. 62. P. 481–492. DOI: 10.1080/00958970802226387.
13. Prabhakara C.T., Patil S.A., Toragalmath S.S., Kinnal S.M., Badami P.S. J. Photochem. Photobiol. B. 2016. V. 157. P. 1. DOI: 10.1016/J.PHOTOBIO.2016.02.004.
14. Sharma V., Arora T.K., Cardoza S. Chem. Papers. 2016. V. 70. P. 1493. DOI: 10.1515/CHEMPAP-2016-0083.
15. Liubimov A.V., Venidiktova O.V., Valova T.M., Shienok A.I., Koltsova L.S., Liubimova G.V., Popov L.D., Zaichenko N.L., Barachevsky V.A. Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. P. 1365. DOI: 10.1039/C8P-P00172C.