

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В.В. ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

СЕМИОНОВА Вероника Владимировна

**ФОТОХИМИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗОВАННЫХ
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМ КООРДИНАЦИОННЫМ ПОЛИМЕРОМ И
ОРГАНИЧЕСКИМИ ФОТОХРОМАМИ**

01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат физико–математических наук
Глебов Евгений Михайлович

Новосибирск – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1. Фотохромы.....	10
1.1.1. Типы фотохромов.....	11
1.1.2. Примеры.....	14
1.1.3. Фотохромы в кристаллическом состоянии.....	15
1.2. Применение фотохромов.....	19
1.3. Стильбен и его фотохимия	23
1.3.1. Стильбен.....	23
1.3.2. Фотохимические реакции стильбена.....	24
1.4. Диарилэтены.....	27
1.4.1. Фотохимия диарилэтенов в жидкой фазе и фотодеградация.....	29
1.4.2. Общие черты фотохромизма монокристаллов диарилэтена.....	35
1.4.3. Супрамолекулярные архитектуры, образованные посредством водородных связей, металл-координационных и арил-перфторарильных взаимодействий.....	36
1.5. Способы улучшить свойства фотохромов в твердом состоянии.....	41
1.6. Металл-органические координационные полимеры	43
1.6.1. Основные понятия и определения.....	43
1.6.2. Металлоорганический каркас $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4] \cdot 5DMF \cdot H_2O$	43
1.7. Супрамолекулярные аддукты органическим фотохромов с MOF	46
1.7.1. Металл-органические каркасы - хозяева для фотохромных гостевых молекул	46
1.7.2. Фоточувствительные MOF: светоиндуцированное переключение пористых монокристаллов, содержащих фотохромный диарилэтен	49
1.8. Общие выводы по литературному обзору	51
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	52
2.1. Приборы	52
2.2. Исследуемые соединения и приготовление образцов	52
2.3. Стационарный фотолиз	54
2.4. Лазерный импульсный фотолиз.....	55
2.5. Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия	57

ГЛАВА 3. ФОТОХИМИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗОВАННОГО <i>ТРАНС</i> -СТИЛЬБЕНОМ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМ КООРДИНАЦИОННЫМ ПОЛИМЕРОМ.....	61
3.1. Фотохимия стильбена в растворах	61
3.2. Фотохимия стильбена в поликристаллическом состоянии.....	64
3.3. Синтез аддукта MOF-1 с транс-стильбеном (Аддукт-1)	67
3.4. Фотохимия Аддукта-1.....	68
3.5. Заключение по разделу	72
ГЛАВА 4. ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА 2,3-ДИАРИЛЦИКЛОПЕНТ-2-ЕН-1-ОНА	73
4.1. Постановка задачи.....	73
4.2. Фотохромизм соединения 1А.....	74
4.3. Квантовые выходы прямой и обратной реакций и молярный коэффициент поглощения закрытой формы соединения 1	75
4.4. Фотодеградация соединения 1	77
4.5. Лазерный импульсный фотолиз соединения 1А	79
4.6. Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия соединения 1	83
4.7. Заключение по разделу	91
ГЛАВА 5. ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛОВ 2,3- ДИАРИЛЦИКЛОПЕНТЕНОНА 1 И ЕГО АДДУКТА С МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМ КООРДИНАЦИОННЫМ ПОЛИМЕРОМ	92
5.1. Фотохимия Соединения 1 в поликристаллических пленках.....	92
5.2. Синтез и исследование характеристик аддукта соединения 1А с металлоорганическим каркасом (Аддукт-2)	95
5.3. Фотохимия Аддукта-2.....	96
5.4. Выводы по разделу.....	98
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	100
Приложение 1	101
Приложение 2	103
Благодарности	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106

ВВЕДЕНИЕ

Явление изменения окраски химических соединений под действием видимого или ультрафиолетового света называется фотохромизмом. Термин стал широко применяться, когда появились фотохромные очки, темнеющие на солнце [1]. Первые фотохромные пластмассовые линзы появились в 1986 году, их активное применение на рынке очковой коррекции зрения началось в 1990 году, когда компания «Transitions» выпустила свои первые фотохромные очки [2]. Фотохромный эффект достигается введением в полимерную композицию фоточувствительных органических соединений, таких как спирооксазины и нафтопираны. В отсутствие облучения происходит обратная реакция: молекула принимает исходную форму – и линза светлеет. Благодаря быстрой адаптации к различным условиям освещения фотохромные линзы обеспечивают комфорт и адекватную защиту зрения. Они надежно защищают от избыточной яркости видимого и ультрафиолетового диапазона солнечного излучения. При этом одна и та же пара очков может использоваться и в помещении, и на открытом воздухе [3].

Перспективной областью применения фотохромных соединений является микроэлектроника. Искусственные фоточувствительные системы могут быть использованы в современных технологиях для следующих целей [4,5]:

- фотопереклюаемый транспорт через мембраны;
- фотопереклюаемое комплексообразование катионов металлов;
- молекулярная электроника, в том числе системы оптической записи информации;
- нелинейные оптические устройства.

В течение трех последних десятилетий в разных лабораториях мира ведется работа по созданию устройств оптической памяти [6, 7] и оптического переключения [5] на базе органических фотохромных материалов. Для этого органические фотохромы как правило включают в полимеры, жидкокристаллические материалы и другие матрицы [1].

Фотохромы в кристаллическом состоянии вызывают особый интерес. Как правило, в растворе присутствуют побочные реакции, которые приводят к фотодеградации. Поэтому основное преимущество кристаллических фотохромов является повышенная устойчивость к фотодеградации. Но, к сожалению, далеко не все соединения фотоактивны в кристаллическом состоянии.

Соединения, сохраняющие фотохромные свойства в кристаллическом состоянии, обладают явным недостатком. Он заключается в том, что квантовый выход фотохромных реакций в кристаллах обычно ниже, чем в растворах или полимерных матрицах [8]. Отсутствие

в моно- или поликристаллическом состоянии свободного объема, необходимого для прохождения реакции изомеризации, является причиной падения квантового выхода.

Таким образом, возникает задача создания кристаллического фотохромного материала, обладающего достаточно высоким квантовым выходом фотохромных превращений. Одним из доступных путей решения этой задачи – использование возможностей супрамолекулярной химии. Супрамолекулярные соединения, образованные органическими фотохромами и носителями подходящей природы, могут обладать требуемыми свойствами. В качестве носителей представляется перспективным использование металл-органических координационных полимеров.

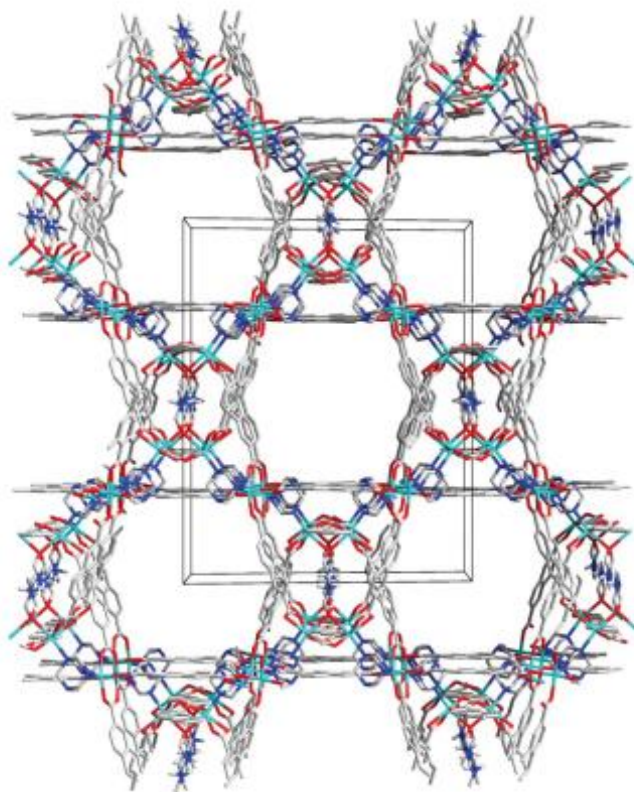


Рисунок 1. Фрагмент каркаса MOF. Вид вдоль оси с. Атомы водорода опущены для ясности.

Примером металл-органического координационного полимера является металл-органический каркас (в англоязычной литературе – metal-organic framework, MOF далее в тексте будет использоваться это общепринятое в литературе сокращение) $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4] \cdot 5DMF \cdot H_2O$ [9], синтезированный в лаборатории химии кластерных и

супрамолекулярных соединений ИИХ СО РАН. Соединение представляет собой каркас с системой каналов (Рис. 1). Поперечное сечение больших каналов, имеющих форму искаженного шестиугольника, составляет $9,5 \times 11 \text{ \AA}$.

В каналах могут располагаться гостевые молекулы подходящего размера, например, органические фотохромные соединения. Можно надеяться, что аддукты органических фотохромов с MOF будут обладать требуемыми свойствами, а именно:

- наличием фотохромизма;
- достаточно высокими (в идеале – близкими по величине) квантовыми выходами фотохромных превращений по сравнению с растворами и полимерными матрицами;
- низкими по сравнению с растворами и полимерными матрицами квантовыми выходами побочных реакций, приводящих к фотодеструкции фотохромных соединений.

Актуальность темы исследования

В настоящее время ведется активная работа по увеличению скорости записи и считывания информации в компьютерах. Трехмерные оптические ячейки являются отличным решением этого вопроса. Материалом для трехмерных ячеек служат фотохромы. Но чтобы применять фотохромы в таких системах, необходимо избавиться от побочных реакций, причиной которых часто являются растворители. Поэтому существует потребность создания супрамолекулярных комплексов на основе металло-органических каркасов и фотохромных соединений. Можно рассчитывать на то, что в таких системах будет достаточно объема для протекания фотохромной реакции и будут исключены побочные процессы.

Степень разработанности темы исследования

До начала наших работ по созданию супрамолекулярных аддуктов органических фотохромов с металл-органическими координационными полимерами в литературе не было примеров описания подобных соединений. Параллельно с нашими работами усилие в указанных направлениях предпринимали две группы исследователей в Японии, причем их первая работа вышла несколько раньше нашей. В наших работах определены квантовые выходы фотохромных реакция для аддуктов и проведена оценка устойчивости, чего не делалось в работах японских коллег. Кроме того, в литературе имеются близкие по идеологии работы по созданию координационных полимеров с фотохимически контролируемой пористостью.

Цели и задачи работы

Целью работы является синтез и определение фотохимических характеристик супрамолекулярных соединений, образованных MOF и органическими фотохромами, а именно:

1. Определение фотохимических характеристик супрамолекулярного соединения, образованного MOF и транс-стильбеном. Для первых экспериментов по созданию аддуктов органических фотохромов с MOF был взят хорошо изученный и легко доступный транс-стильбен. Предполагалось проведение количественных экспериментов – определение квантовых выходов фотохромных превращений.
2. Получение отсутствовавшей в литературе информации о фотохимии стильбена в твердом состоянии.
3. Определение фотохимических характеристик супрамолекулярного аддукта MOF с типичным диарилэтенем из подкласса 2,3-диарилциклопентенонов (DCP). При этом требовалось провести предварительно установить механизм фотохимических превращений выбранного DCP.

Научная новизна

1. Созданы супрамолекулярные соединения органических фотохромов с MOF.
2. Впервые определены квантовые выходы фотохромных реакций для аддуктов органических фотохромов с MOF.
3. Исследован механизм фотохромных превращений типичного DCP во временном диапазоне от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов.
4. Исследована причина фотодеградации типичного DCP.

Теоретическая и практическая значимость

Получена информация фундаментального характера о фотоактивности синтезированных супрамолекулярных соединений с фотохромами.

Полученная в работе спектральная и кинетическая информация о фотохимии типичного DCP может быть использована для описания фотохромизма и фотодеградации других соединений из класса диарилэтенев.

Методология и методы диссертационного исследования

При исследовании фотохимических характеристик органических фотохромов в растворах использовались методы стационарного фотолиза, лазерного импульсного фотолиза и сверхбыстрой кинетической спектроскопии. Исследование фотохимии твердых образцов проводилось стационарными методами на количественном уровне.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальное подтверждение гипотезы о возможности создания фотоактивных супрамолекулярных комплексов MOF с органическими фотохромными соединениями.

2. Определение величин квантовых выходов для сравнения фотоактивности фотохромов в растворах, в поликристаллическом состоянии и в аддуктах.
3. Механизм фотохромных превращений и фотодеградациии типичного представителя 2,3-диарилциклопентенонов (DCP) – нового подкласса диарилэтенон.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

В диссертационной работе достоверность представленных выводов и результатов обусловлена комплексным подходом к исследованиям с использованием современного экспериментального оборудования. Признание значимости основных выводов работы мировым научным сообществом основано на публикациях в рецензируемых зарубежных журналах и предоставлении устных докладов на российских и международных конференциях

Личный вклад автора

Автором получены все представленные в работе экспериментальные данные по стационарному фотолизу и лазерному импульсному фотолизу. Соискатель принимал участие в постановке задач, планировании экспериментов, обсуждении результатов и написании статей.

Синтез супрамолекулярных соединений MOF с фотохромами был проведен в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН С.А. Сапченко.

Синтез и характеристика DCP проведен А.Г. Львовым и В.З. Шириняном в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии были проведены на установке Института спектроскопии РАН (Троицк, Москва) И.П. Поздняковым и А.А. Мельниковым.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на следующих российских и международных конференциях и симпозиумах: International Congress on Organic Chemistry dedicated to the 150-th anniversary of Butlerov`s Theory of Chemical Structure of Organic Compounds (Kazan, Russia, 2011), European-Winter School on Physical Organic Chemistry (E-WiSPOC) (Bressanone-Brixen, Italy, 2013), XIV Всероссийская научно-практическая конференция им. Проф. Л.П.Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, Россия, 2013), Школа-конференция молодых ученых, посвященная памяти проф. С.В.Земскова (Новосибирск, Россия, 2013), XXV IUPAC Symposium on Photochemistry (Bordeaux, France, 2014), IV International Symposium on Transition Metal Clusters (Novosibirsk, Russia, 2014), XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии, III

Международной конференции-школы «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Казань, Россия, 2014), IX International Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes” (Novosibirsk, Russia, 2017), 17 European Symposium on Organic reactivity (Dubrovnik, Croatia, 2019), XVI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, Россия, 2019).

Публикации

По теме работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах [10-13] и 10 тезисов конференций.

Соответствие специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует п. 1 "экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений и п. 6 «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций» паспорта специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка, 23 схем и 4 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания экспериментальных методов и подходов (глава 2), результатов (главы 3-5), основных результатов и выводов, двух приложений и списка цитируемой литературы из 219 пунктов.

Диссертация выполнена в лаборатории фотохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук. В период подготовки диссертации соискатель работал в лаборатории фотохимии в должности младшего научного сотрудника и обучался в очной аспирантуре в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Пункты 1.1-1.2 являются вступительными, в них описываются основные понятия, дается историческая справка, приводятся примеры и говорится о практическом применении фотохромов.

В пунктах 1.3 и 1.4 описана фотохимия использованных нами фотохромов: стильбена и диарилэтенон.

В пункте 1.5 рассказывается о применении супрамолекулярной химии для улучшения характеристик твердотельных фотохромных соединений.

В пунктах 1.6-1.7 говорится о металл-органических координационных полимерах. В этих разделах приведены основные понятия, описан выбранный нами для экспериментов металлорганический каркас и приведены литературные данные об аддуктах органических фотохромов с MOF.

1.1. Фотохромы

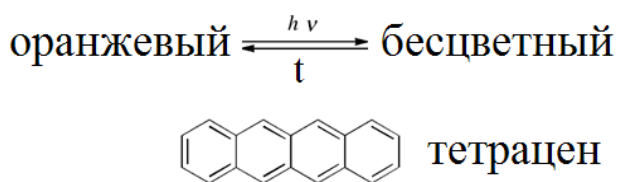


Рисунок 2. Тетрацен – первый обнаруженный фотохром [13].

История изучения фотохромных превращений восходит ко второй половине XIX века. В 1867 году Фритше [14] обнаружил, что оранжевый тетрацен обесцвечивается при дневном свете и восстанавливает цвет в темноте (Рис. 2). Позже Меер [15] обнаружил изменение цвета соли калия динитроэтана в твердом состоянии (желтый в темноте, красный при дневном свете). В 1899 Марквальд изучил обратимые изменения цвета 2,3,4,4-тетрахлоронафталин-1(4H)-она (β -TCDHN) в твердом состоянии [16].

Систематическое изучение реакций с изменением цвета начинается в 40-е годы прошлого века. В 1950 году Хиршберг [17] предложил термин «фотохромизм» (от греческого слова *phos* (свет) и *chroma* (цвет)). Термин не ограничивается окрашенными соединениями; он относится к системам, способным поглощать свет во всем спектральном диапазоне – от дальней УФ области до ИК области.

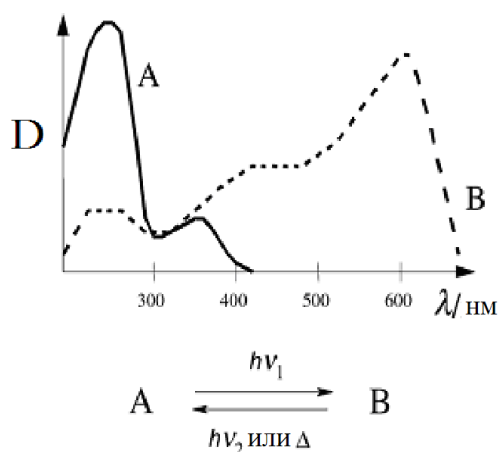


Рисунок 3. Спектральные изменения в результате перехода между двумя изомерными формами, А и В [18].

Изучение фотохромизма получило новый импульс в 60-е годы прошлого века в связи с развитием физических методов исследования: стационарных (ИК, ЯМР, рентгеновская, УФ-спектроскопия) и импульсных (лазерный импульсный фотолиз, времяразрешенная люминесценция и т.д.). Особо важную роль играют импульсные методы, позволяющие исследовать механизмы фотохромных превращений в реальном времени.

1.1.1. Типы фотохромов

Фотохромными превращениями называют обратимые перегруппировки химических соединений между двумя состояниями с различными спектральными характеристиками, индуцированные, по крайней мере, в одном направлении, электромагнитным излучением. Соответствующие изомерные формы А и В имеют сильно отличающиеся спектры поглощения (Рис. 3) [18]. Термически устойчивая форма А при облучении превращается в форму В (Рис. 3). Обратная реакция может произойти термически (фотохромизм типа Т) или фотохимически (фотохромизм типа Р).

Чаще всего органическая фотохромная система основана на мономолекулярных реакциях. Для наиболее распространенных фотохромов термически устойчивый изомер является бесцветным, а фотоиндуцированная форма окрашена. В этом случае говорят о положительном фотохромизме. В случае, когда окрашена термически более стабильная форма, а фотоиндуцируемая форма бесцветна, говорят об отрицательном (или обратном) фотохромизме.

Существуют фотохромные системы, основанные на перициклических электроциклических реакциях. Например, спиропираны, - наиболее изученное семейство фотохромов (Схема 1) [19]. Аналогичными свойствами обладают спирооксазины (Схема 2), семейство соединений, доказавших свою эффективность благодаря устойчивости к фотодеградации, бензо- и нафтопираны (хромены) (Схема 3), фульгиды и фульгимиды (Схема 4) , диарилэтены (Схема 5) и спиродигидро индолизины (Схема 6). Существуют системы, которые работают на основе механизмов, включающих перенос протона, функциональных групп или электрона. Это арилоксикиноны (aryloxyquinones) (Схема 7), пиримидинспиро циклогексадиеноны (Perimidinespirocyclohexadienones) (Схема 8), виологены (viologens) (Схема 9).

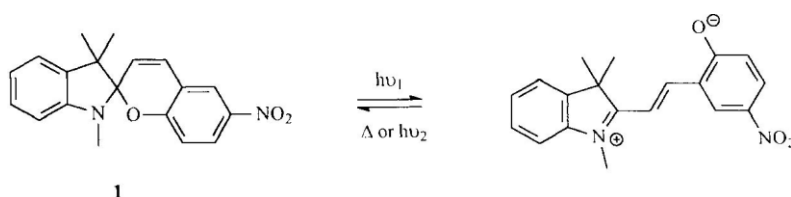


Схема 1. Spiропиран [19].

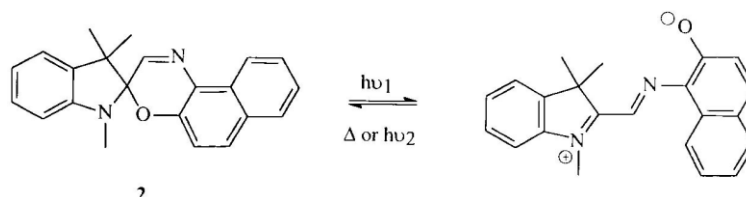


Схема 2. Spiрооксазин [19].

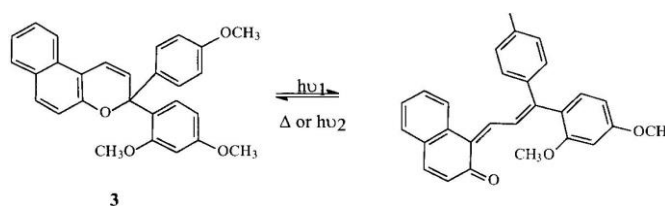


Схема 3. Нафтопиран [19].

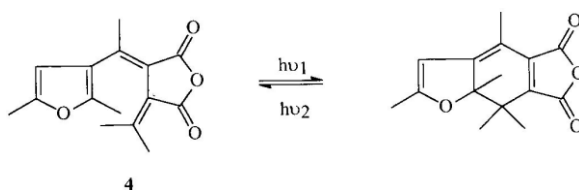


Схема 4. Фульгид [19].

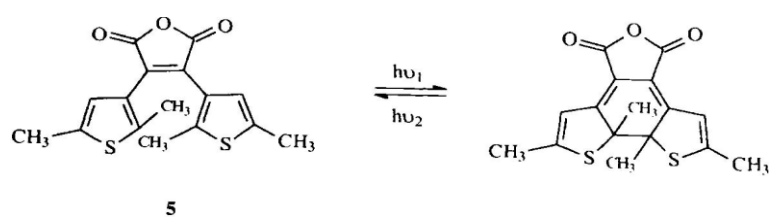


Схема 5. Диарилэтен [19].

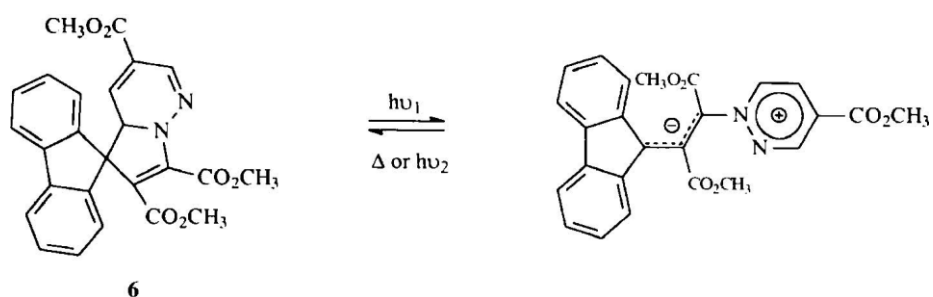


Схема 6. Спиродигидроиндолизин [19].

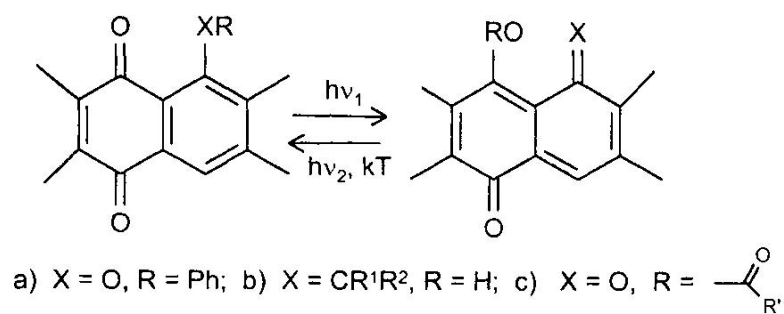


Схема 7. Хиноны. Фотохромизм хинонов объясняется обратимыми фотоиндуцированными пара-анахиноидными превращениями, вызванными фотохимической миграцией различных водородных, арильных и ацильных групп [19].

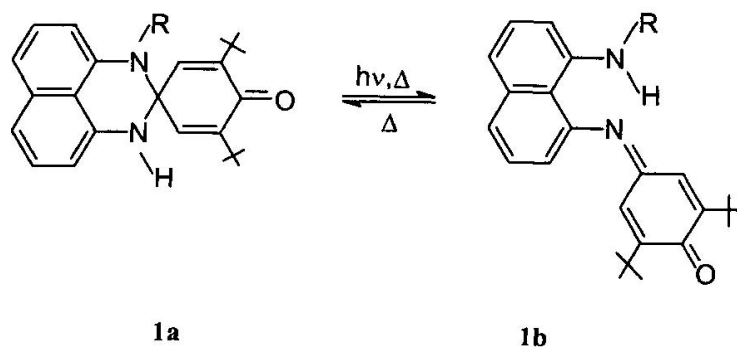


Схема 8. Пиримидинспиро циклогексадиены [19].

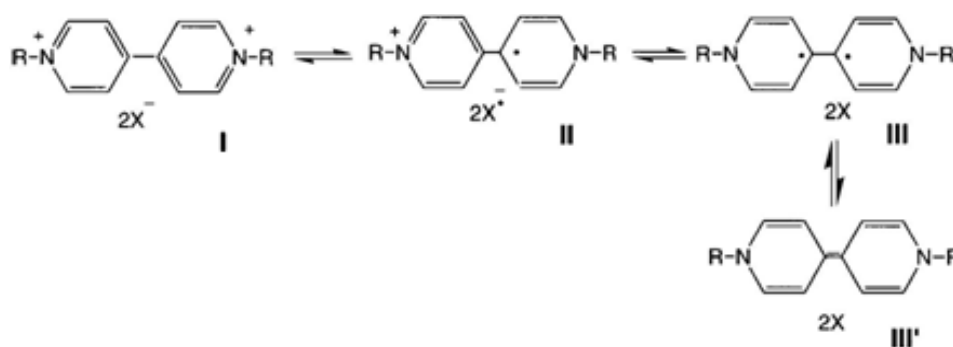


Схема 9. Фотохромные виологены. Фотохромизм при переносе электрона [19].

1.1.2. Примеры

Нафтопираны как пример органических фотохромов

В качестве примера фотохромного соединения рассмотрим нафтопираны (хромены). Фотохромизм этих соединений обусловлен существованием закрытой бесцветной спиро-формы **A** и открытой окрашенной формы (мероцианина) **B** и их взаимными переходами (Схема 10). Геометрия закрытой формы молекулы нафтопирана является пространственной, в то время как открытая форма плоская и имеет единую π -систему. Облучение в области ближнего ультрафиолета как правило приводит к появлению жёлтой окраски в результате перехода $A \rightarrow B$. Обратная реакция $B \rightarrow A$ может происходить как термически так и фотохимически при возбуждении мероцианина видимым светом [20].

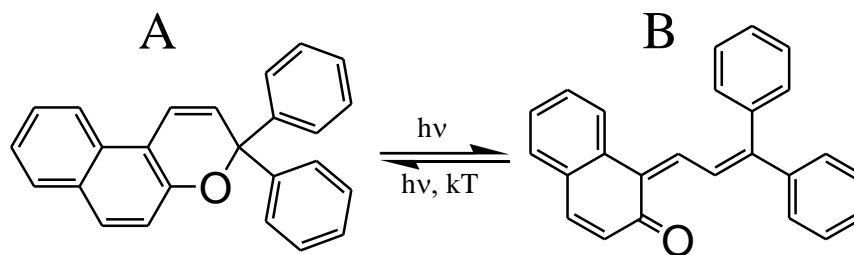


Схема 10. Закрытая спиро-форма А и открытая мероцианиновая В-форма хроменов [19].

В значительной степени интерес к фотохромным бензо- и нафтопиранам был вызван коммерциализацией фотохромных пластиковых офтальмологических очков в начале 1990-х годов [19].

Нафтопираны обладают хорошей устойчивостью к фотодеградации, что делает их перспективными для практического использования в материалах с изменяемой оптической плотностью [20]. В последние годы нафтопираны являются предметом интенсивных исследований благодаря возможности использования их для записи и хранения оптической информации (объемная плотность записи до 10^{12} бит/см³), в сенсорах, опто - и оптобиоэлектронике, молекулярных переключателях, динамических хемосенсорах, в системах аккумуляции солнечной энергии, в качестве элементов памяти для следующего поколения компьютеров, транспортных системах и катализе [21, 22].

1.1.3. Фотохромы в кристаллическом состоянии

Соединения, сохраняющие фотохромные свойства в кристаллическом состоянии, вызывают особый интерес. Основным преимуществом кристаллических фотохромов является повышенная устойчивость к фотодеградации, обусловленной, как правило, реакциями с участием молекул растворителя (или полимерной матрицы). Лишь немногие соединения сохраняют фотохромные свойства в монокристаллическом или поликристаллическом состоянии. К таким классам соединений относятся диарилэтены (Схема 11) [23], производные салицилальдегидов (Схема 12) [24], фульгиды (Схема 13) [25], и некоторые хромены [26].

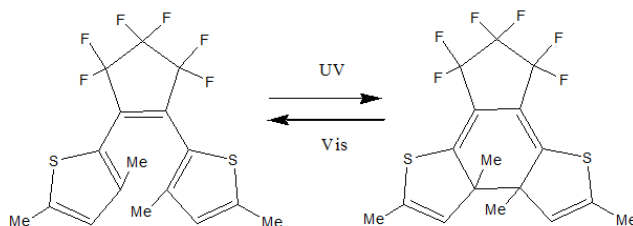


Схема 11 Диарилэтен [23].

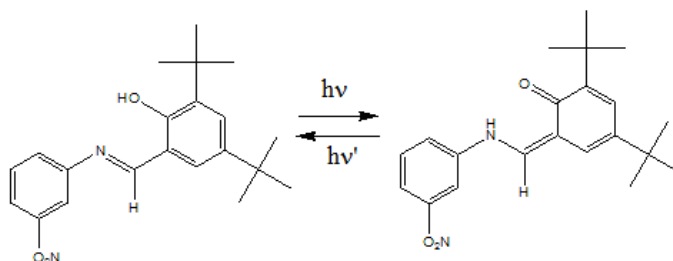


Схема 12. Основания Шиффа (производные салицилальдегидов) [24].

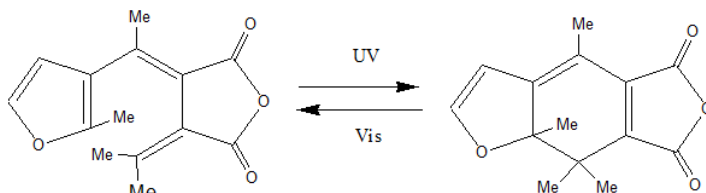


Схема 13. Фульгиды [25].

Наряду с преимуществом кристаллических фотохромов, заключающемся в повышенной устойчивости к фотодеградации, они обладают очевидным недостатком: квантовый выход фотохромных превращений в кристаллах как правило существенно ниже, чем в растворах или полимерных матрицах [27]. Чаще всего причиной падения квантового выхода является отсутствие в моно- или поликристаллическом состоянии свободного объема, необходимого для прохождения реакции изомеризации. Поэтому все обычные твердотельные фотохромы как правило основаны на реакциях фотоциклизации и переноса электрона или протона: в этих случаях большой свободный объем не требуется.

Фотохромизм 6'-цианозамещенных спироафтооксазинов (SNO) в твердой фазе

Один из наиболее интересных и на первый взгляд неожиданных примеров фотохромизма в кристаллическом состоянии демонстрируют некоторые спиропираны и спирооксазины.

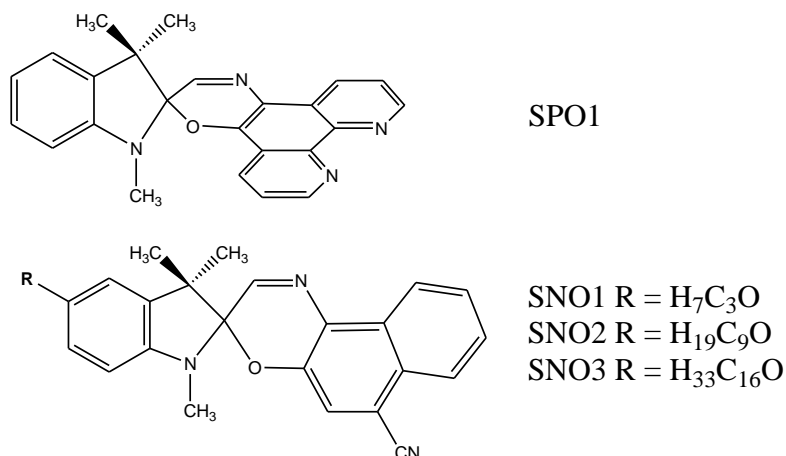


Схема 14. Спиронафтооксазины (А-форма) [28].

Фотохромные превращения спирооксазинов (и близких по строению спиропиранов) обусловлены переходами между закрытой спиро-формой А и открытой мероцианиновой формой В (Схема 15). В закрытой форме индолиновая и оксазиновая части молекулы почти перпендикулярны друг другу и не образуют сопряженных связей. Молекула в открытой форме имеет практически плоскую геометрию и единую сопряженную π -электронную систему. В соответствии со строением закрытая форма имеет поглощение только в УФ-области спектра, а открытая форма имеет очень интенсивное (коэффициент экстинкции $\sim 50000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) поглощение в видимой области спектра. Как правило, облучение спирооксазинов в УФ-области спектра приводит к синему окрашиванию образцов вследствие фотохимической реакции $A \rightarrow B$. Обратная реакция $B \rightarrow A$ происходит как термически так и фотохимически [28].

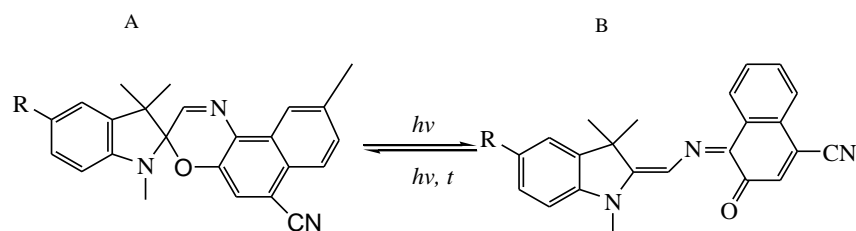


Схема 15. Закрытая спиро-форма А и открытая мероцианиновая форма В 6'-цианозамещенных спирооксазинов [28].

До недавнего времени считалось, что спиропираны и спирооксазины не фотоактивны в кристаллическом состоянии [29]. Это объяснялось отсутствием свободного объема, необходимого для изомеризации. Исключениями считались кристаллы солей, включающие пиридиновый фрагмент [29-31], либо соединения с очень большим размером одной из функциональных групп, имеющие полости в кристаллической упаковке [32]. Однако недавно

опубликованные результаты [27, 33] дали основание полагать, что фотохромизм спирооксазинов в кристаллическом состоянии представляет собой не столь редкое явление, как считалось ранее.

В работе [28] для изучения фотохромизма б'-цианозамещенных спиронафтооксазинов в твердой фазе использовались образцы трех типов. Образцы первого типа представляли собой порошок SNO, помещенный между двумя полированными кварцевыми пластинами. Наличие микрокристаллов приводит к рассеянию света и росту фоновой оптической плотности образца, существенно возрастающей в УФ области спектра. Образцы второго типа в виде пленок готовились из растворов SNO. В качестве растворителей использовали ацетонитрил и изопропанол (Aldrich). Пленки на кварцевых подложках получали испарением растворителя на воздухе при комнатной температуре. Затем образцы помещали в эксикатор и выдерживали при давлении около 0.1 Торр в течение 3 - 5 часов для удаления остатков растворителя и воды. Образцы третьего типа готовились из расплавов SNO, они представляли собой прозрачные пленки. Фазовый состав пленочных образцов второго и третьего типа не был определен, в принципе они могли быть как поликристаллическими, так и аморфными. Возможным вариантом является наличие в таких образцах как поликристаллической, так и аморфной фазы. Относительная неоднородность оптического поглощения вдоль пленки площадью около 3 см² для образцов второго и третьего типов не превышала 30 и 10% соответственно. Для количественных измерений использовались наиболее качественные по оптическим свойствам образцы третьего типа.

Как правило, спирооксазины представляют собой равновесную смесь открытой и закрытой форм. Для SNO равновесие при комнатной температуре сильно сдвинуто в сторону закрытой формы: содержание изомеров открытой формы составляет менее 0.5% [34]. Для изученного в [27] спирооксазина SPO1 образцы всех трех типов были фотоактивными. При этом принципиально важным является фотохромизм образцов первого типа (порошков), поскольку они являются заведомо поликристаллическими, в то время как пленочные образцы могли содержать аморфную фазу.

Для б'-цианозамещенных спиронафтооксазинов ситуация оказалась принципиально иной. Образцы SNO первого и второго типа вообще не проявляют фотохромных свойств. В то же время образцы третьего типа, полученные затвердеванием расплавов, оказались фотохромными.

Наблюдаемое различное поведение пленок, скорее всего, объясняется различием фазового состава образцов первого, второго и третьего типов. Образцы второго типа, полученные испарением растворителя из растворов, являются поликристаллическими и, подобно образцам

первого типа, не обладают фотохимической активностью. Фотохимически активные образцы третьего типа, полученные охлаждением расплава, представляют собой переохлажденную жидкость или стекло.

Результаты работы [28] свидетельствуют о том, что наличие фотохромизма спиросоединений в твердой фазе может существенным образом зависеть от способа приготовления образцов. Для поликристаллов наличие фотохромизма является редким явлением. Для аморфных пленок фотохромизм как правило наблюдается, при этом кинетические и фотохимические параметры близки к характерным для растворов.

Фотохромизм монокристаллов арилгидразидов

Диарилпроизводные гидразидов с общей формулой $R_1-CO-NH-N=CH-R_2$ в растворе под действием света претерпевают транс-цис-изомеризацию относительно двойной связи $C=N$ [35], причем спектр поглощения фотоиндуцированной формы лежит в более длинноволновой области, чем спектр исходных молекул. В работе [36] изучены фотохромные превращения в растворах и монокристаллах арилгидразидов. Было показано, что облучение в области 313 нм приводит к *транс-цис*-изомеризации арилгидразидов 1-7, а облучение в области 405 нм – к обратному переходу. Картины спектральных изменений в растворах и монокристалле аналогичны. Обратный *цис-транс*-переход в кристалле при комнатной температуре осуществляется как фотохимически, так и термически [36]. В работе [36] было показано, что фотохимические превращения монокристаллов арилгидразидов происходили только в пристеночном слое кристалла. Ситуация, когда фотоактивной областью является поверхность и (или) дефекты структуры, типична для многих кристаллических фотохромов.

1.2. Применение фотохромов

Фотохимия трехмерных оптических ячеек памяти

Лимитирующей стадией в работе компьютеров стали объем памяти и скорость ввода-вывода информации [37]. Существует настоятельная потребность в качественном увеличении скорости записи и считывания информации. Перспективным устройством, отвечающим этим требованиям, являются трехмерные оптические ячейки памяти [38, 39].

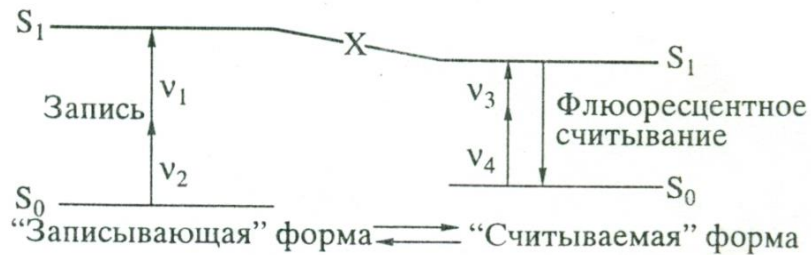


Рисунок 4. Энергетическая диаграмма двухфотонных процессов.[40].

На рисунке 4 показана схема работы устройства, в котором «запись» осуществляется в результате поглощения двух фотонов основным («незаписанным») состоянием. Энергия возбуждения молекул «запоминающей среды» больше энергии каждого из фотонов, поэтому каждый луч распространяется внутри оптической ячейки памяти без какого-либо поглощения. Однако если суммарная энергия фотонов превышает энергию возбуждения (Рис. 4), то в точке пересечения лучей происходит одновременное поглощение двух фотонов и молекула оказывается в возбужденном электронном состоянии. Затем она переходит в другое стабильное состояние, которое и является «записанной» формой молекулы. «Записанная» форма поглощает свет в более длинноволновой области, чем «незаписанная», она может быть идентифицирована по флюоресценции, возбуждаемой двухфотонным поглощением. Таким образом, чтобы записать или считать информацию, достаточно осуществить пересечение двух лучей в любой точки трехмерной ячейки (Рис. 5). Достижимая при этом плотность записи информации в объеме V при длине волны λ составляет V/λ^3 , т.е. при $\lambda = 200$ нм получаем значение 10^{14} бит/см³ = 100 Тбит/см³ [40]. Для сравнения укажем, что в конце 2011 года компания Seagate объявила о создании жесткого диска с поверхностной плотностью записи 1 терабит на квадратный дюйм, т.е. примерно 0.15 Тбит/см² [41]. Полагая толщину записывающего слоя равной 1 мм², получаем объемную плотность записи порядка 1 Тбит/см³, т.е. в 100 раз меньше чем для оптической 3D записи. Теоретический предел поверхностной плотности записи на магнитные носители, в настоящее время технологически недостижимый, составляет примерно 30 Тбит/см², что дает объемную плотность на уровне 200 Тбит/см³ [42]. Для систем оптической записи информации оценки предельной объемной плотности дают величину до 4×10^4 Тбит/см³ [43]. Важной особенностью трехмерной ячейки памяти является возможность записи (и считывания) информации на двумерные страницы (диски) с помощью одной лазерной вспышки, что существенно ускоряет работу компьютера в режиме параллельного счета [40].

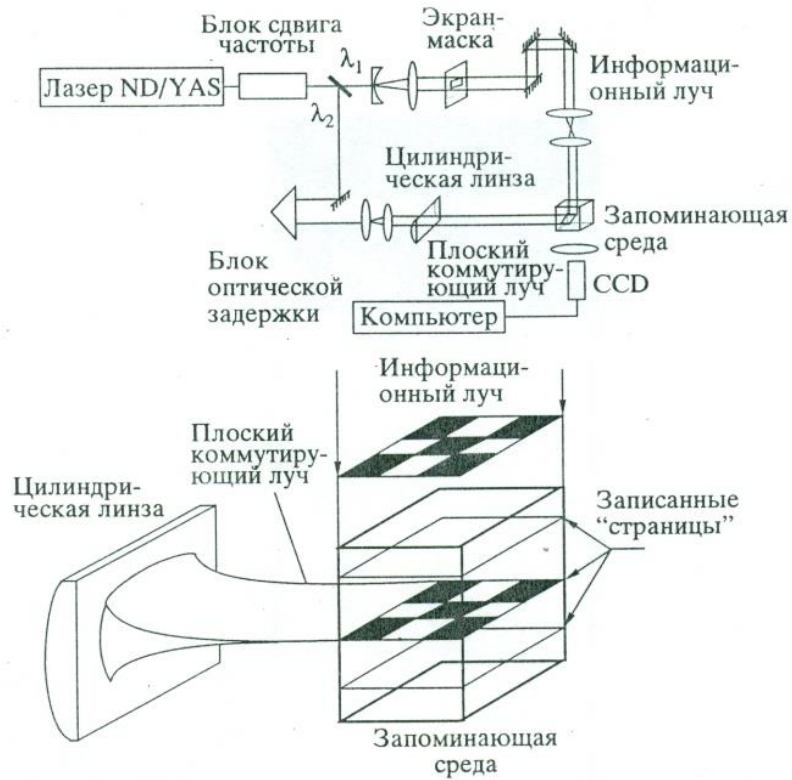


Рисунок 5. Схема экспериментальной установки для записи и считывания информации в трехмерных ячейках[40].

Материалом для трехмерных ячеек памяти служили спиропиран [44] и димерные молекулы (например, антрацен, который может фотодимеризоваться под действием УФ облучения Схема 16) [45].

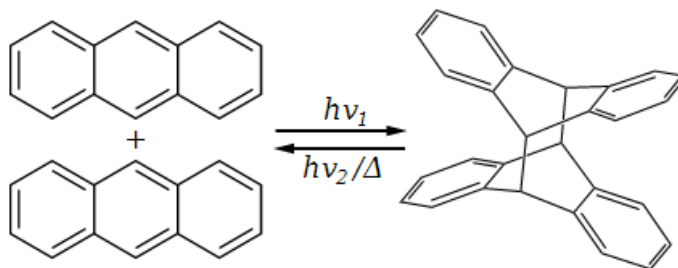


Схема 16. Антрацен. Под действием УФ излучения может фотодимеризоваться [45].

Рассмотрим процесс записи и считывания информации на основе молекулы спиропирана. Закрытая «записывающая» форма спиропирана после поглощения излучения в области $\lambda < 400$ нм превращалась в открытую форму, с которой производилось считывание. Максимум

поглощения открытой формы соответствует $\lambda = 550$ нм (Рис. 6). Считывание записанной информации обеспечивается флюоресценцией в области $\lambda = 600$ нм [40].

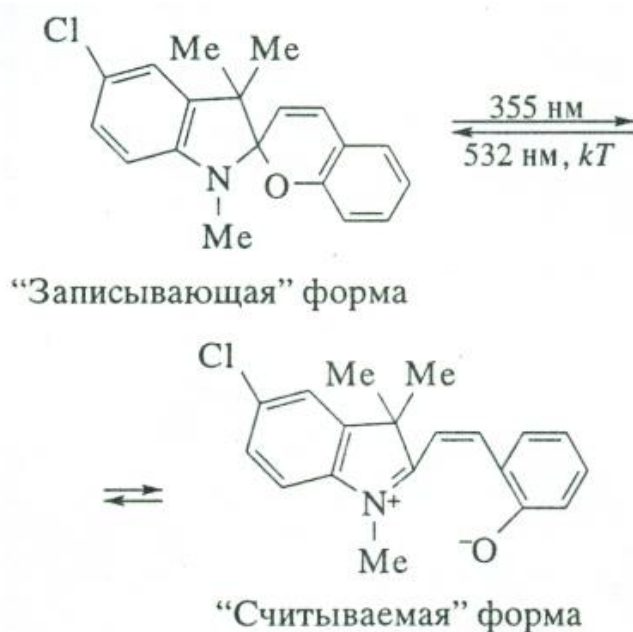


Рисунок 6. Оптическая память на основе спиропирана [45].

В работе [39] для создания трехмерной ячейки памяти были использованы обратимые процессы фотодимеризации и фотодиссоциации полициклических ароматических углеводов, таких как антрацен и его производные (Рис. 7) [45]. Фотодимеры образуются в результате оптического возбуждения соответствующих мономеров. Эксперименты показывают, что под действием УФ-излучения в области 266 нм димеры распадаются на мономеры.

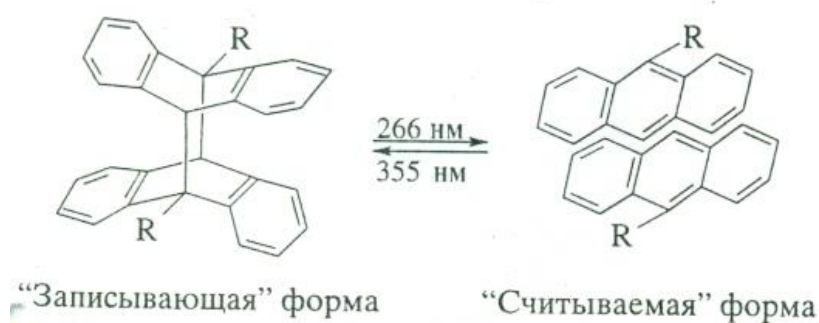


Рисунок 7. Оптическая память на основе димеров производных антрацена [45].

Диссоциация димера приводит к восстановлению двойной сопряженной связи, что сопровождается сдвигом полосы поглощения в длинноволновую область. Длинноволновая область поглощения мономера – 300-400 нм, а димер при $\lambda > 300$ нм практически не поглощает. Квантовый выход флюоресценции для мономеров составляет $\sim 30\%$, тогда как димеры не флюоресцируют [45].

В отсутствие кислорода фотодиссоциация и фотодимеризация протекают быстро и обратимо, так что процесс записи-считывания может быть повторен многократно.

Система записи, основанная на переходе димер \leftrightarrow мономер, обладает определенным преимуществом. В отличие от спиропиранов, у которых при комнатной температуре записанная форма с течением времени спонтанно превращается в исходную незаписанную форму, димеры и мономеры стабильны. Кроме того, большое сечение поглощения и высокие квантовые выходы диссоциации димеров и флюоресценции мономеров делают эту систему более привлекательной для производства трехмерных ячеек памяти [40].

Возбужденная под действием света с определенной длиной волны записанная форма либо флюоресцирует, обеспечивая считывание, либо переходит в незаписанную форму, и тогда информация стирается. Вероятность превращения в незаписанную форму (стирания) на порядок величины меньше вероятности считывания (флюоресценции), поэтому можно провести несколько считываний, прежде чем произойдет стирание информации [40].

1.3. Стильбен и его фотохимия

1.3.1. Стильбен

Поскольку для первых экспериментов по созданию аддуктов органических фотохромов с MOF нами был использован стильбен, ниже приведем сводку основных сведений по фотохимии этого соединения.

Транс-стильбен (ароматический углеводород из группы диарилэтиленов) представляет собой *транс*-изомер производного этилена с двумя фенильными группами в положении 1 и 2. (Схема 17) [46]. Двойная связь определяет *цис-транс*-изомерию молекулы стильбена. *Цис*-изоформа является менее устойчивой из-за пространственных затруднений, вызванных близостью фенильных групп. Это определяет значительное отличие в физических свойствах изомеров (например, *транс*-стильбен в стандартных условиях является кристаллическим веществом ($T_{пл} = 122-125^\circ\text{C}$), а *цис*-изомер - жидкостью). При облучении светом изомеры

способны переходить друг в друга [46]. Под действием света быстро устанавливается фотостационарное состояние между *цис*- и *транс*-изомерами стильбена.

Фотохимическое поведение стильбена и его гетероаналогов хорошо изучено. Еще в 1934 г. Смакула [47] наблюдал изменение *цис*-стильбена под действием УФ света. Баклз [48] показал, что конечным продуктом этой фотокатализируемой реакции является фенантрен. С тех пор фотохимия стильбена и его аналогов изучалась в большом числе работ [49-53].

1.3.2. Фотохимические реакции стильбена

Рассмотрим реакцию *цис-транс*-изомеризации стильбена (Схема 17) [49]. *Цис*-стильбен служит моделью более сложной молекулы — ретиналя, входящего в состав белкового комплекса в сетчатке глаза. В обычных условиях термическая изомеризация стильбена невозможна, так как *цис*- и *транс*-изомеры разделяет довольно высокий энергетический барьер — около 180 кДж/моль [49].

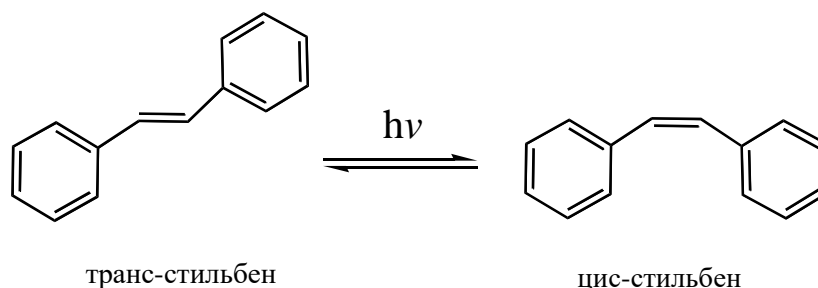


Схема 17. Фотохимия стильбена [49].

Используя распределение Больцмана, можно оценить долю молекул с энергией, превышающей высоту барьера. Даже при температуре 500 К она ничтожно мала:

$$\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{180 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 500}\right) = 1,57 \cdot 10^{-19}$$

поэтому *цис*-стильбен не изомеризуется и при сильном нагревании [49]. Однако эта реакция легко происходит под действием света, в безбарьерном режиме [49]. Характерной особенностью фотохимии стильбена является протекание, наряду с реакцией геометрической изомеризации, реакции циклизации с образованием фенантрена [54].

Рассмотрим реакцию циклизации стильбена в растворе. Основополагающие исследования механизма этой реакции выполнил Мэллори с сотр. в шестидесятые годы прошлого века [54, 55]. По результатам этих работ была предложена следующая схема реакции (Рис. 8) [56, 57]:

Фотоциклизации предшествует фотохимически индуцируемая быстрая *транс-цис*-изомеризация стильбена. Начальная скорость образования фенантрена при УФ-облучении *транс*-стильбена равна нулю [58], а для *цис*-стильбена имеет конечную величину. Если *цис*-стильбен (II) облучать светом с длиной волны 290-310 нм, появляются лишь следы фенантрена, так как *цис*-стильбен в этой области поглощает мало [59]. Это показывает, что реакция должна протекать через возбужденное состояние (короткоживущее синглетное состояние) *цис*-формы. Далее происходит циклизация с образованием соединения (V), а затем – дегидрирование [56, 58].

Механизм Мэллори, построенный на основе стационарных измерений, в последующие годы неоднократно тестировался с помощью времязрешенных фотохимических методов (лазерного импульсного фотолиза в пико- и фемтосекундном временном диапазоне) [60], и квантовохимических расчетов [61]. Естественно, что исходная схема Мэллори претерпела существенные изменения [62].

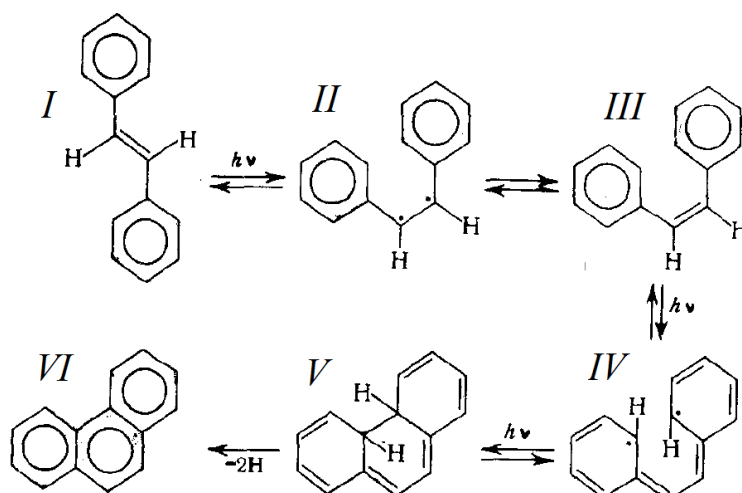


Рисунок 8. Механизм фотохимической циклизации стильбена. Схема предложена в [54, 55]

Основные процессы в фотохимии *транс*- и *цис*-стильбена, отвечающие современным представлениям, схематически изображены на рисунке 9 [49]. Облучение *транс*-стильбена в УФ-области (длина волны около 290 нм) приводит к возбуждению из основного электронного состояния S_0 в первое возбужденное синглетное состояние S_1 , которое в свою очередь трансформируется в короткоживущий (характерное время жизни - несколько пикосекунд) интермедиат - «скрученный» (в англоязычной литературе – *twisted*) изомер. Далее интермедиат термически переходит в один из стабильных изомеров – *транс*- либо *цис*- (Рис. 9).

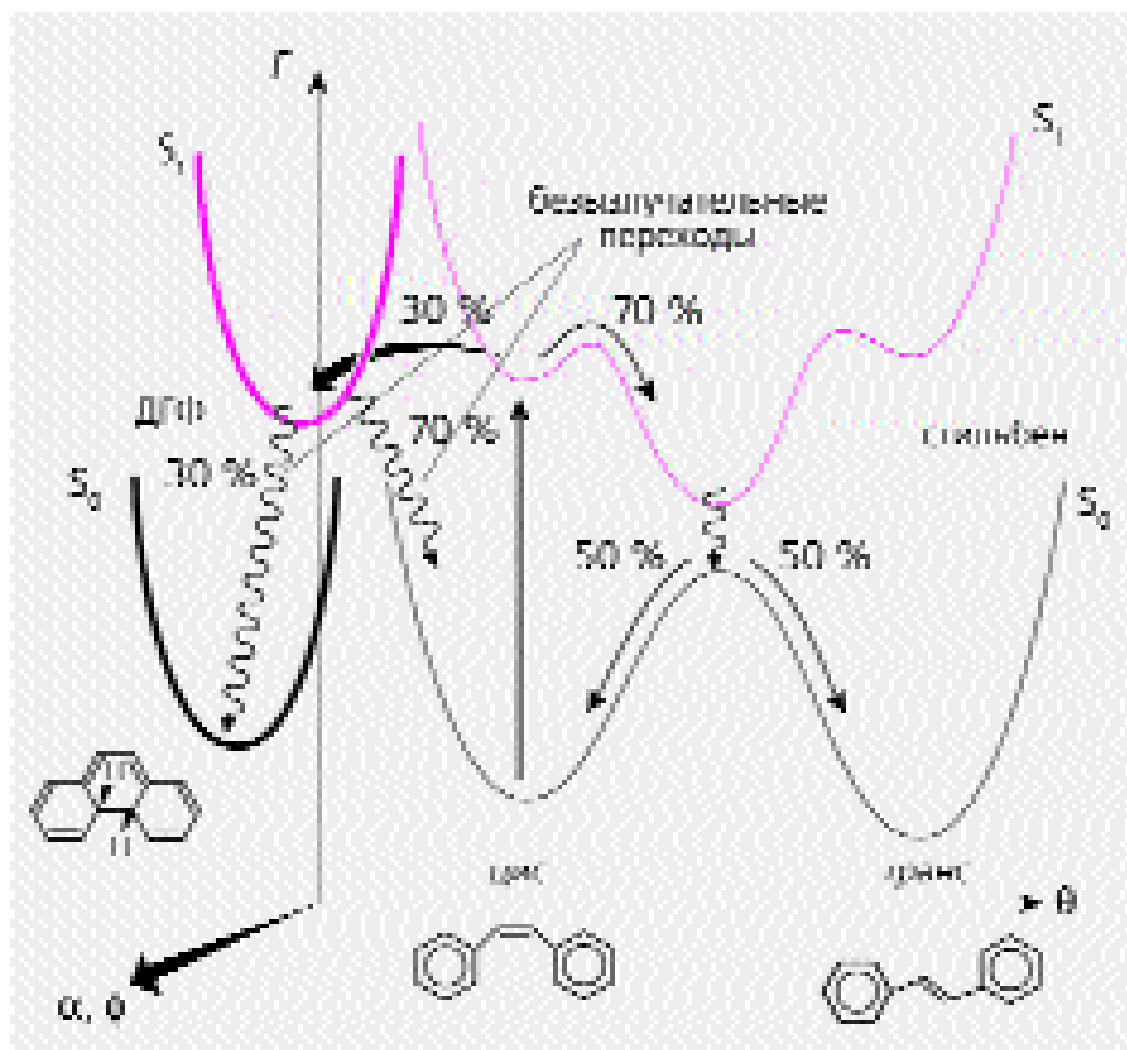


Рисунок 9. Схема переходов между электронными состояниями в молекуле стиблена. Прямая стрелка — переход при поглощении УФ-излучения, волнистые стрелки — безызлучательные переходы, изогнутые стрелки — фотофизические и фотохимические процессы в возбужденном и основном состояниях. E — энергия, θ — угол вращения относительно двойной связи, α и ϕ — углы поворота плоскостей бензольных колец относительно друг друга и связи С—С [49].

При поглощении ультрафиолетового излучения молекулой *цис*-стильбена наряду с образованием «скрученного» состояния (ответственного за *цис-транс* изомеризацию) возможен параллельный фотохимический процесс (Рис. 9) [50, 51]. Около 70% молекул *цис*-изомера при возбуждении в области 290 нм попадают в скрученное состояние, а из него с равной вероятностью возвращаются в основное состояние *цис*-изомера или переходят в *транс*-изомер [49]. Оставшиеся 30% молекул *цис*-изомера, возбужденного светом в состояние S_1 , образуют дигидрофенантрен (ДГФ). ДГФ в свою очередь термически дегидрируется, образуя фенантрен по схеме Мэллори. Квантовый выход образования *транс*-стильбена при фотолизе *цис*-стильбена в этой схеме составляет $0.7 \times 0.5 = 0.35$ [49].

При комнатной температуре *транс*-стильбен представляет собой слабо флуоресцирующее соединение с квантовым выходом флуоресценции от 0.03 до 0.08 в разных растворителях [63]. *Цис*-форма люминесцирует еще слабее.

Для незамещенного стильбена квантовые выходы *транс-цис*- и *цис-транс* изомеризации при комнатной температуре равны соответственно 0.52 и 0.35 (растворитель - пентан) [62]. Квантовый выход *транс-цис*-изомеризации стильбена и его замещенных зависит от многих параметров: от структуры соединения, природы растворителя, концентрации раствора, температуры, длины волны возбуждения.

1.4. Диарилэтены

Фотохромные свойства диарилэтенон определяются переходами между бесцветной открытой формой и окрашенной закрытой формой (Рис. 10). Как правило, переходы в обе стороны для диарилэтенон осуществляются фотохимически при отсутствии термической обратной реакции (фотохромизм Р-типа [64]). Диарилэтены относятся к наиболее перспективным классам органических фотохромов ввиду высокой термической стабильности обоих изомеров, высокой фототстабильности и сохранению фотохромных свойств в кристаллическом состоянии [65, 66-69].

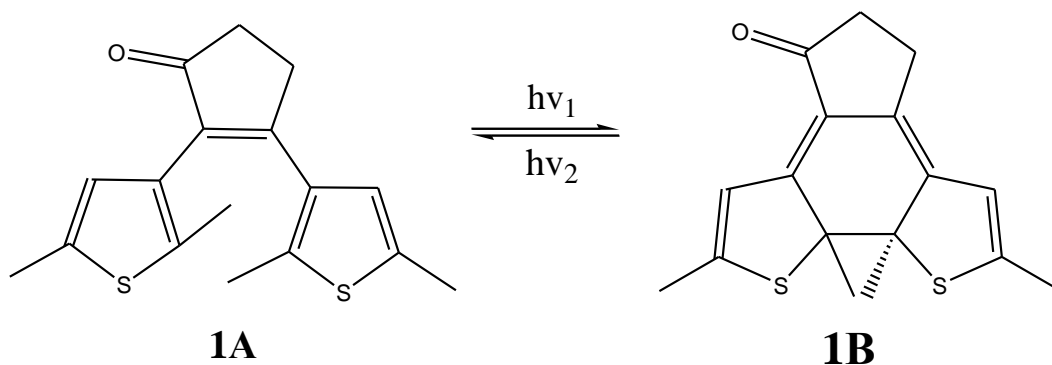


Рисунок 10. 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-он) в бесцветной (**1A**) и окрашенной (**1B**) формах как представитель диарилэтенон [64].

Основным недостатком диарилэтенон является сложность их структурной модификации, что затрудняет изучение корреляций между химической структурой и оптическими свойствами [70]. Недавно были синтезированы соединения, принадлежащие к новому классу фотохромных диарилэтенон, 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-оны (далее – DCP) [71-79], свободные от этого недостатка. DCP по сравнению с другими диарилэтенонами легко вступают в реакции, приводящие к модификации цикlopентенонового кольца. Так, в работе [77], был описан синтез, спектральные и кинетические свойства семейства новых DCP. В работе [78] описаны флуоресцентные переключатели, созданные на основе этих соединений. К сожалению, было обнаружено, что большинство DCP не обладают высокой фотостабильностью [77]. Как правило, заметные изменения спектра поглощения закрытой формы наблюдались после десяти фотохимических циклов (хотя фотостабильность некоторых соединений была на два порядка выше). Причины низкой фотостабильности DCP в работе [77] не обсуждались.

В нашей работе приведены результаты экспериментов по лазерному импульсному фотолизу одного из DCP, описанных в [77, 78], а именно 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-он), далее **1A** (Рисунок 10). Соответственно, закрытая (фотоиндуцированная) форма соединения **1A** будет обозначаться как **1B**. Будет показано, что фотовозбуждение **1A** в ближней УФ области приводит к значительной интеркомбинационной конверсии, и реакции триплетно возбужденного состояния **1A**, возможно, ответственны за фотодеградацию. Кроме того, будут разрешены противоречия в литературных данных, касающиеся количественных характеристик фотоиндуцированной формы **1B**.

1.4.1. Фотохимия диарилэтенов в жидкой фазе и фотодеградация

Среди фотохромных соединений производные диарилэтена являются наиболее многообещающими кандидатами для применений ввиду сохранения фотохромных свойств в твердом состоянии и высокой термической и фотохимической стабильности [80-83]. Выявление связей между структурой, спектральными свойствами и стабильностью фотохромных диарилэтенов (DAE) находится в центре многочисленных исследований, которые направлены на поиск соединения, пригодного для использования в фотонных устройствах будущего [80-85]. Однако, несмотря на обилие исследований, на сегодняшний день не известен способ рационального проектирования структуры DAE, включая направленный синтез фотохромных молекул с двумя или более улучшенными характеристиками. Нередко попытки улучшить какую-то определенную характеристику приводят к ухудшению других свойств. Поэтому разработка новых фотохромных систем с широкими возможностями химической модификации, которая обеспечила бы легко настраиваемые переключающие свойства, является актуальной задачей.

В этом контексте недавно группа Валерия Зармиковича Шириняна (ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН) предложила новый класс фотохромных диарилэтенов - 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-оны (DCP), обладающие высокой способностью к реакциям химической модификации этенового «мостика» [86, 87]. Был синтезирован широкий набор DCP (Рисунок 11) и исследованы их спектральные и кинетические характеристики [86,88–90].

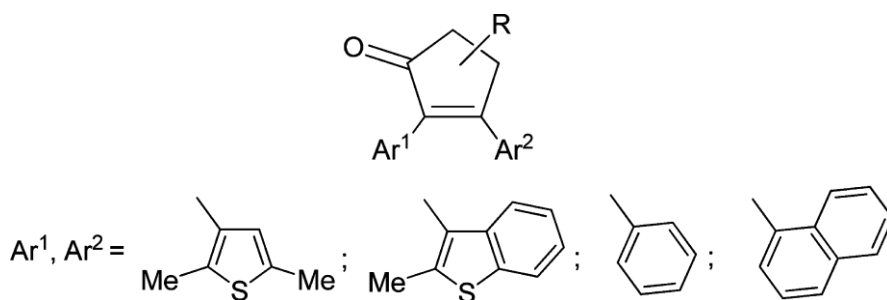


Рисунок 11. Фотохромные 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-оны [91].

Фотохромные диарилэтены можно разделить на три группы на основе симметрии молекулы. Первый тип - симметричные DAE, когда этеновый «мостик» имеет симметрию относительно центральной двойной связи, а арильные фрагменты одинаковы (Рисунок 12, структура I). Вторая группа включает диарилэтены, в которых либо этеновый «мостик» является

симметричным, а арильные группы различны, либо этеновый «мостик» является несимметричным, а арильные остатки одинаковы (Рисунок 12, структуры II и III). Третий тип включает соединения, в которых этеновый «мостик» является несимметричным, а арильные фрагменты не одинаковы (Рисунок 12, соединения IVa, b). Только в последнем случае, в отличие от второго типа, существуют два возможных структурных изомера, которые обеспечивают возможности сравнительного изучения фотохромных свойств этих соединений [91].

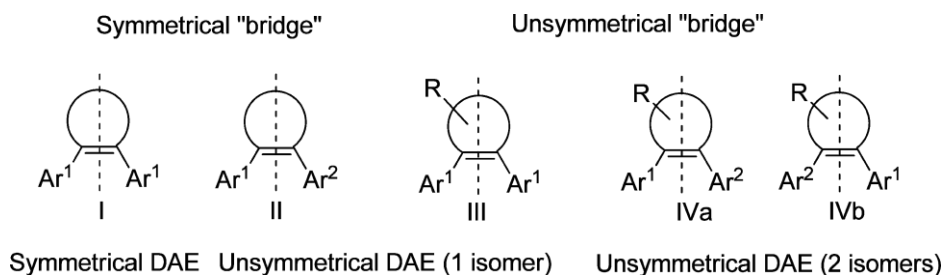


Рисунок 12. Классификация диарилэтенев по их симметрии [91].

Большинство известных DAE в основном относятся к симметричным молекулам типа I (перфторциклопентен, циклопентен, малеиновый ангидрид или производные малеимида), арильными остатками являются как правило производные тиофена или бензотиофена. Фотохромные свойства несимметричных систем (структуры II и III) изучались во многих работах [92-98]. Однако до настоящего времени нет данных о сравнительном исследовании спектральных и кинетических свойств несимметричных диарилэтенев, имеющих два структурных изомера (структуры IVa и IVb).

Недавние исследования показали, что фотохромные свойства изомерных несимметричных DCP весьма различны и сильно зависят от заместителя в «мостике» этена, природы арильного фрагмента и положения присоединения арильного остатка к этеновому «мосту» [86, 89].

Фотопереклюкающие свойства DCP. В.З. Ширинян с сотр. [86, 89] установили корреляции между структурами синтезированных DCP и различными характеристиками фотопереклюка, такими как максимумы поглощения и коэффициенты экстинкции открытой и закрытой форм, квантовые выходы фотоциклизации и фотообесцвечивания, термическая и фотохимическая стабильность (табл. 1).

Особенности фотопереклюка полученных DCP были изучены методами УФ, ИК и ЯМР-спектроскопии. Было обнаружено, что все соединения проявляют фотохромные свойства, которые сильно зависят от заместителя в «мостике» этена, природы арильного фрагмента и

положения соединения арильного остатка с «мостиком» (несимметрия молекулы). Типичные изменения, наблюдаемые в спектрах поглощения фотохромных реакций диарилэтенон 4а, б (см. Табл. 1) в ацетонитриле, показаны на рисунке 13.

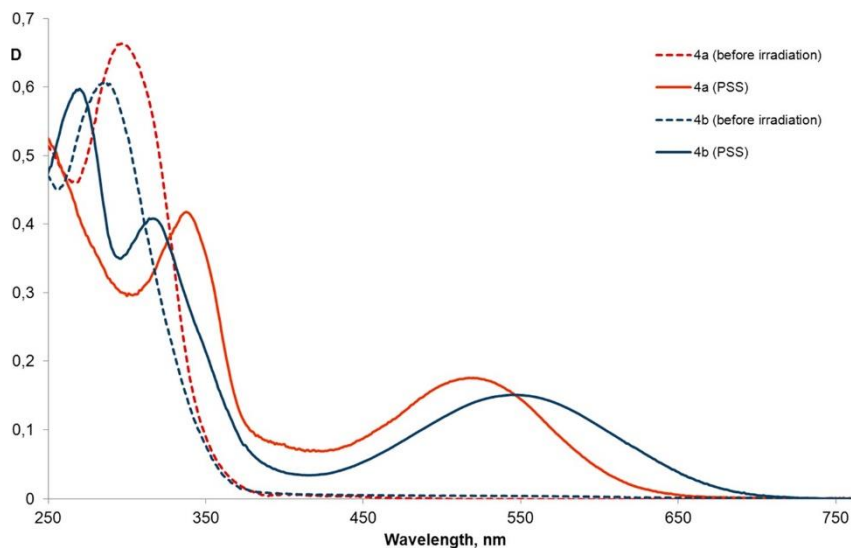


Рисунок 13. Спектры поглощения соединений 4а, б, до облучения и после облучения УФ 313 нм в ацетонитриле ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ М) при 293 К [91].

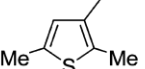
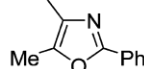
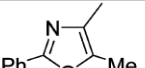
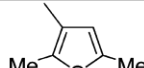
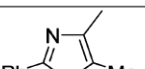
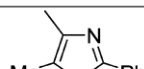


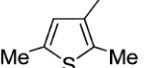
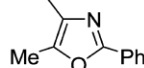
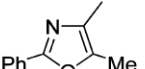
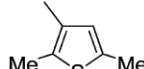
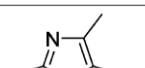
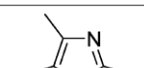


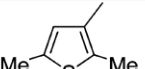
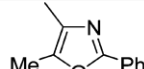
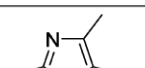

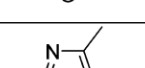
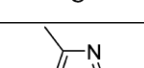
Спектральные характеристики и квантовые выходы фотореакций собраны в таблице 1. Как видно из таблицы 1, замена тиофенового кольца оксазолом приводит к гипсохромному сдвигу максимума поглощения бесцветной формы А (сравните значения λ_A для соединений 4а-д в таблице 1), и максимальный сдвиг наблюдается для производных бис-оксазола 4с.

Длины волн максимумов поглощения фотоиндуцированных форм исследованных соединений также зависят от положения присоединения ароматических остатков. Максимальный гипсохромный сдвиг полосы поглощения (42 нм) наблюдается для бис-оксазолилциклопентенона 4с относительно бис-тиофена 4д. Оказалось, что прямой зависимости между структурой этих соединений и коэффициентом экстинкции фотоиндуцированной формы нет. Коэффициенты экстинкции циклических изомеров отличаются не сильно, а для открытых форм наибольшее значение имеет бис-оксазол 4с ($4,02 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), а наименьшее - бис-тиофен 4д ($0,94 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Термическая стабильность DCP. Термостабильность (стабильность открытой и закрытой форм в течение длительного времени в темноте) является основным свойством фотохромных соединений, необходимым для их различных применений [80, 84]. Времена дециклизации закрытой формы DCP (имеется в виду время уменьшения концентрации закрытой формы в два

раза $\tau_{1/2}$) для кетонов 4a-d и спиртов 6a,b были измерены в растворах ацетонитрила ($C = 2 \times 10^{-5}$ моль л⁻¹) при 293 К в присутствии воздуха и приведены в таблице 2.

Таблица 1. Спектральные и кинетические свойства кетонов 4a-d, оксимов 5a-d и спиртов 6a-c согласно данным работы [91].

Entry	Diarylethene structure		λ_{\max}^A , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	λ_{\max}^B , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	ϕ_{A-B} (313 nm) ^b		ϕ_{B-A} ^c		
	No.	Ar ¹			Ar ²	MeCN	Hexane	MeCN	Hexane
<i>Ketones 4</i>									
1	4a			298 (2.60 × 10 ⁴)	523 (0.76 × 10 ⁴)	0.22	0.34	0.166	0.179
2	4b			284 (2.43 × 10 ⁴)	549 (0.60 × 10 ⁴)	0.20	0.10	0.012	<0.010
3	4c			283 (4.02 × 10 ⁴)	505 (0.87 × 10 ⁴)	0.27	0.22	0.041	0.056
4	4d			309 (0.94 × 10 ⁴)	547 (0.46 × 10 ⁴)	0.23	0.38	0.089	0.110
<i>Oximes 5</i>									
5	5a			297 (2.58 × 10 ⁴)	492 (0.77 × 10 ⁴)	0.41	0.49	0.144	0.142
6	5b			290 (2.16 × 10 ⁴)	500 (0.52 × 10 ⁴)	0.32	0.36	<0.010	<0.010
7	5c			290 (3.69 × 10 ⁴)	477 (0.80 × 10 ⁴)	0.23	0.24	0.051	0.070
8	5d			287 (1.72 × 10 ⁴)	494 (0.50 × 10 ⁴)	0.22	0.22	0.122	0.127
<i>Alcohols 6</i>									
9	6a			289 (2.00 × 10 ⁴)	457 (0.72 × 10 ⁴)	0.53	0.47	0.170	0.210
10	6b			293 (1.42 × 10 ⁴)	457 (0.72 × 10 ⁴)	0.46	0.61	0.055	0.040
11	6c			289 (2.86 × 10 ⁴)	447 (0.91 × 10 ⁴)	0.52	0.57	0.080	0.057

Время дециклизации $\tau_{1/2}$ изомера с замкнутым кольцом производного бистиофена 4d было оценено величиной 940 ч при 293 К [88]. Замена тиофенового кольца оксазолом приводят к улучшению значений $\tau_{1/2}$ до 1900 ч для 4b, до 3200 ч для 4a и до 9600 ч для бис-оксазольного соединения 4c (позиции 1, 2 и 3 в Таблица 2). Вклад в увеличение времени дециклизации ($\tau_{1/2}$) изомера с замкнутым кольцом этих соединений вносит не только низкая ароматичность оксазольного звена, но и несимметричность молекулы диарилэтена. Для структурно-изомерных DCP 4a и 4b были получены самые разные значения времени дециклизации (3200 ч против 1900 ч, позиции 1 и 2 в таблице 2). Восстановление карбонильной группы привело к неожиданным результатам; время дециклизации ($\tau_{1/2}$) изомера с замкнутым кольцом для двух диарилэтенон, несущих гидроксигруппу ба, b, по оценкам, составляет 14200 и 15700 ч соответственно, и это на порядок больше, чем для исходных диарилциклопентенон (номера 5 и 6 в таблице 2).

Квантовые выходы фотоциклизации и фотообесцвечивания реакций DCP. Эффективность фотохромных реакций диарилэтенон оценивается по значениям квантового выхода. Эффективное использование энергии света в фотохромных процессах (высокий квантовый выход) является важной характеристикой, например, для сокращения времени воздействия света на материалы и объекты, что особенно важно для биологических систем. Результаты измерения квантовых выходов реакций циклизации [99–102] для DCP приведены в таблице 1.

Измерения квантовых выходов проводились в растворах ацетонитрила и гексана ($C \approx 3 \times 10^{-5}$ М) при последовательном облучении (313 и 517 нм). Как видно из таблицы 1, существуют определенные закономерности между структурой и квантовыми выходами реакции циклизации диарилэтенон в зависимости от полярности используемого растворителя. Прежде всего следует отметить, что в растворе ацетонитрила квантовые выходы реакции циклизации кетонов 4a-d имеют одинаковый порядок 20-27%, а в неполярном гексане сильно зависят от симметрии молекул. Было обнаружено, что квантовые выходы соединений, несущих тиофеновый фрагмент во втором положении (соединения 4a и 4d), в два раза превышают значения, которые имеют соединения, имеющие в положении С-2 оксазольное кольцо, и составляют 34% и 38% соответственно. Такая особенность, вероятно, связана с присутствием карбонильной группы в этих несимметричных диариленах, но для оценки точного механизма этого явления необходимы более подробные исследования.

В растворах DCP существуют в двух формах: параллельном и антипараллельном конформерах [103, 104]. Согласно правилу Вудворда-Гофмана [105] реакция циклизации происходит фотохимически в конротаторном режиме. Реакция конротаторной фотоциклизации может протекать только из антипараллельного конформера с открытым кольцом. Поскольку взаимопревращение между конформерами происходит в масштабе времени, превышающем время жизни возбужденного состояния, только свет, поглощенный антипараллельной формой, может индуцировать фотоциклизацию [104]. Для достижения больших квантовых выходов были предприняты попытки химически зафиксировать конформацию, способную к фотохимической циклизации [106-108].

Таблица 2. Термическая стабильность диэтилциклопентенонов 4a-d и их гидроксипроизводных 6a, b [91].

Entry	Compounds			Thermal stability ($\tau^{B \rightarrow A}_{1/2}$, h)
	No.	Open form (A)	Closed form (B)	
1	4a			3200
2	4b			1900
3	4c			9600
4	4d			940
5	6a			14200
6	6b			15700

Следуя этой стратегии, в дополнение к диарилциклопентенонам 4a-d, для достижения больших квантовых выходов реакции циклизации были синтезированы диарилэтены, несущие различные функциональные группы (оксим и гидроксигруппы), способные образовывать межмолекулярные водородные связи с атомом азота оксазольного кольца (соединения 5a-d и ба-с). Различия в квантовых выходах оксимов 5a-d в различных растворителях (ацетонитриле и гексане) не наблюдается, хотя ожидалось, что из-за образования внутримолекулярных водородных связей между атомами оксимной группы и атомом азота оксазольного кольца квантовые выходы в гексане должны быть выше, чем в ацетонитриле. Квантовые выходы несимметричных оксимов 5a и 5b в обоих растворителях значительно выше, чем у их аналогов кетонов 4a и 4b (табл. 1). Восстановление карбонильной группы до гидроксигруппы приводит к увеличению квантовых выходов последних в обоих растворителях (ацетонитриле и гексане). Наилучшие результаты квантовых выходов реакции циклизации (> 50%) были достигнуты для спиртов ба-с в растворе гексана. Более того, квантовые выходы для соединений бb, с в растворе гексана значительно выше, чем в ацетонитриле, тогда как для соединения ба квантовый выход в гексане наоборот уменьшается. Такие закономерности можно объяснить наличием водородной связи между атомом водорода гидроксигруппы и атомом азота оксазольного кольца.

1.4.2. Общие черты фотохромизма монокристаллов диарилэтена

Производные диарилэтена подвергаются фотохромным реакциям не только в растворе, но и в монокристаллической фазе [109]. При облучении ультрафиолетовым светом бесцветные монокристаллы становятся желтыми, красными, синими или зелеными в зависимости от их молекулярной структуры, и цвета остаются стабильными в темноте. Цветные кристаллы возвращаются к исходным бесцветным при облучении видимым светом. В кристаллах молекулы диарилэтена показывают очень высокий квантовый выход при циклизации. Когда молекулы упакованы в антипараллельную конформацию [110, 111] и расстояние между реакционноспособными атомами углерода составляет менее 0.40 нм, квантовый выход фотоциклизации становится близким к 1 (100%) [112, 113, 114]. Большой квантовый выход фотоциклизации в кристаллической фазе объясняется тремя факторами. Одним из них является высокая заселенность фотореактивной антипараллельной конформации в кристаллах. Другими факторами являются очень низкая, почти нулевая энергия активации реакции циклизации [115] и быстрая скорость циклизации (характерное время менее 10 пс [116]).

Рентгеновский кристаллографический анализ показывает причину, по которой кристаллический фотохромизм может иметь место в монокристаллах диарилэтена [117, 118]. На рисунке 15 показаны структуры диарилэтена 1 (рисунк 14) до и после реакции фотоциклизации. Как видно, почти все атомы остаются в одинаковых положениях даже после реакции, кроме серы и активных углеродных атомов. Малость структурных изменений способствует протеканию фотохромной реакции в кристалле.

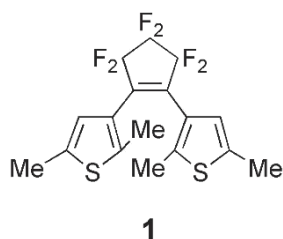


Рисунок 14. Диарилэтен 1 [119].

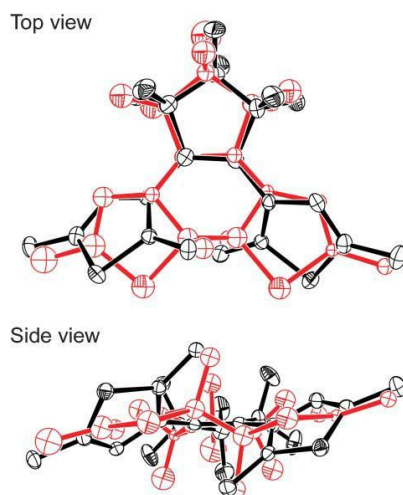


Рисунок 15. Структуры фотооблученного кристалла 1. Черные и красные молекулы - открытая и закрытая формы. Атомы водорода опущены для ясности [119].

1.4.3. Супрамолекулярные архитектуры, образованные посредством водородных связей, металл-координационных и арил-перфторарильных взаимодействий

В области кристаллоинженерии нековалентные связи, такие как водородная связь [120, 121, 122], координация металла [123, 124, 125], и π - π взаимодействия [126, 127, 128], широко используются для построения различных типов супрамолекулярных структур органических или

органометаллических соединений. В этом разделе описано несколько примеров кристаллоинженерии фотохромных диарилэтенон с использованием этих взаимодействий.

Водородные связи наиболее широко используются для конструирования различных типов супрамолекулярных структур органических соединений из-за их прочности, специфической направленности и разнообразия [120, 121, 122]. Были изучены кристаллические структуры и фотохромные характеристики монокристаллов диарилэтенон 5–7, имеющих две карбоновых кислотных группы в пара-, мета- и орто-положениях фенильных колец (Рисунок 16) [129]. На рисунке 17 показаны супрамолекулярные структуры, наблюдаемые в кристаллах пара-5, мета-6 и орто-7. Диарилэтенны связаны посредством межмолекулярных водородных связей между группами карбоновых кислот с образованием линейно-цепочечных структур в кристаллах. Цепи имеют двойную спиральную симметрию, и положение замещения изменяет шаг спирали. Зигзагообразная цепь орто-7 имеет самый короткий шаг. Все кристаллы являются фотохромными. Максимумы поглощения окрашенных УФ-излучением цветных кристаллов составляли 640 нм, 600 нм и 560 нм для пара-5, мета-6 и орто-7 соответственно, как показано на Рисунок 18а. Спектры поглощения цветных кристаллов показали значительный спектральный сдвиг (до 80 нм) в зависимости от положения замещения, хотя спектры поглощения соответствующих изомеров с замкнутым кольцом в растворе аналогичны друг другу.

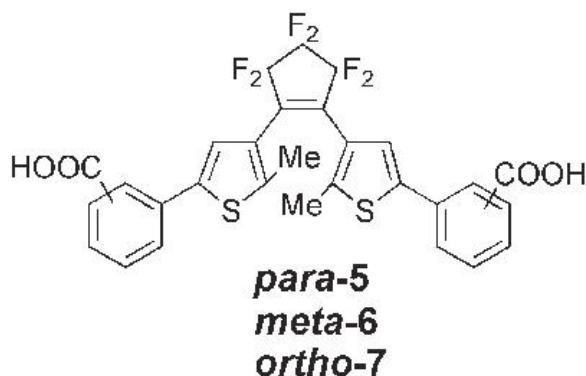


Рисунок 16. Диарилэтенны 5-7, имеющие группы карбоновых кислот [119].

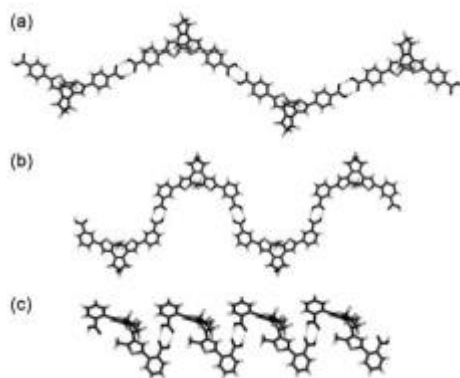


Рисунок 17. Рентгеновские структуры одномерных линейных цепочек в кристаллах пара-5 (a), meta-6 (b) и ortho-7 (c). [119].

Этот спектральный сдвиг, наблюдаемый в кристаллическом состоянии, объясняется различиями молекулярной конформации (особенно торсионных углов между тиенильным и фенильным кольцами), вызванными межмолекулярными водородными связями в кристаллах. На рис. 18b показаны молекулярные структуры диарилэтенон в кристаллах. Спектры поглощения отражают длину π -сопряжения фотогенерированных изомеров с замкнутым кольцом в кристаллах. Как видно из рисунка 18b, фенильные кольца в кристалле пара-5 практически параллельны молекулярной плоскости. Это означает, что в фотогенерированном замкнутом кольце изомерное π -сопряжение распространяется на всю молекулу. С другой стороны, плоскости фенильных колец почти перпендикулярны молекулярной плоскости в кристалле орто-7. Скрученные фенильные кольца не входят в π -сопряжение центральной части изомера с замкнутым кольцом. Молекулярная структура в кристалле мета-6 находится между пара-5 и орто-7. Порядок максимумов поглощения (Пара-5 > Мета-6 > Орто-7) хорошо соответствует планарности молекул в кристаллах.

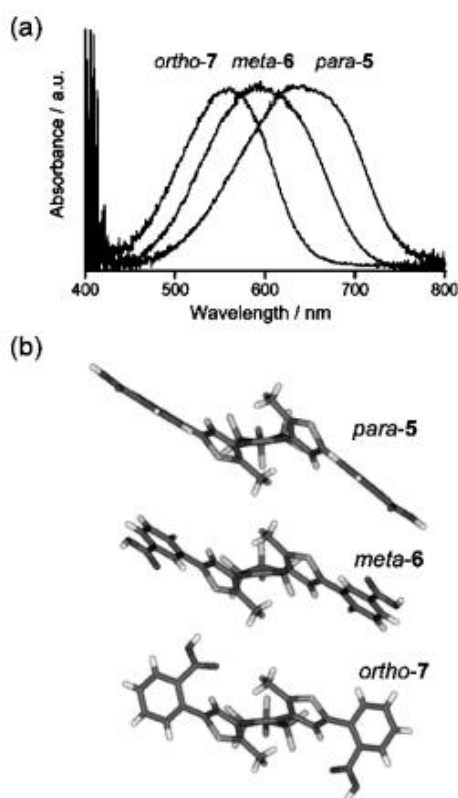


Рисунок 18. Спектры поглощения цветных кристаллов пара-5, мета-6 и орто-7 (a) и молекулярные структуры диарилэтенон в кристаллах (b) [119].

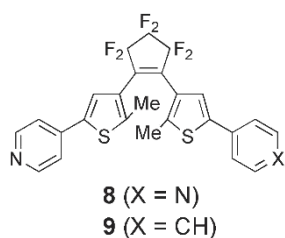


Рисунок 19. Диарилэтенонные лиганды 8 и 9 [119].

Самосборка, управляемая координацией, также является важной стратегией для построения надмолекулярных архитектур [123, 124, 125]. Были синтезированы комплексы, лигандами в которых являлись диарилэтенны, имеющие пиридинные группы [130]. Комплексы состояли из симметричных бидентатных и асимметричных монодентатных диарилэтенонных лигандов 8 и 9, имеющих одну или две пиридинные группы (Рисунок 19), и $M(\text{hfac})_2$ ($M = \text{Zn}^{2+}$, Cu^{2+} и Mn^{2+} ; hfac = гексафторацетилацетонат). Было проведено сравнение их кристаллические

структур и фотохромных характеристик в монокристаллической фазе. В кристаллах бидентатный лиганд 8 образовывал линейно-цепочечные координационные полимеры, тогда как монодентатный лиганд 9 образовывал дискретные комплексы 1:2. На рисунке 20 показаны супрамолекулярные структуры комплексов Zn^{2+} с лигандами 8 и 9 в кристаллической фазе. Хотя спектры поглощения окрашенных изомеров с замкнутым кольцом в растворе схожи, спектры цветных кристаллов, облученных ультрафиолетом, были различными в комплексах с Zn^{2+} , Cu^{2+} и Mn^{2+} , что отражает молекулярную конформацию диарилэтиновых лигандов в кристаллах.

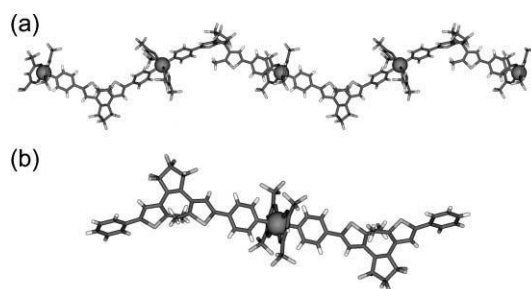


Рисунок 20. Рентгеновские структуры одномерной линейной координирующей цепи в кристалле $8 \cdot Zn(hfac)_2$ (a) и дискретного комплекса 1:2 в кристалле $9 \cdot Zn(hfac)_2$ (b). [119].

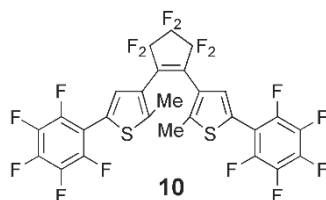


Рисунок 21. Диарилэтен 10, имеющий пентафторфенильные группы [119].

Было синтезировано производное диарилтена 10, имеющее две пентафторфенильные группы (Рисунок 21), и получены сокристаллы 10 с ароматическими углеводородами, такими как бензол (Bz) и нафталин (Np) [131]. Соединение 10 совместно кристаллизовались с Bz и Np в стехиометрическом соотношении 2:1 и 1:1 соответственно при перекристаллизации из гексана. На рисунке 22 показаны собранные структуры, наблюдаемые в сокристаллах $10 \cdot Bz$ и $10 \cdot Np$. В кристалле $10 \cdot Bz$, линейная цепная структура, которая состоит из соединения 10 и Bz в соотношении 2:1, сформирована, как показано на рисунке 22а. С другой стороны, в кристалле

10•Np формируется дискретная зажатая структура, состоящая из молекул 10 и Np, как показано на рисунке 22b. В обоих случаях четко прослеживается укладка между пентафторфенильными группами из молекул 10 и Bz или Np. Сокристаллы 10•Bz и 10•Np и монокристалл 10 подвергались фотохромным реакциям. Эти три кристалла демонстрировали максимумы поглощения на разных длинах волн ($\lambda_{\text{max}} = 630$ нм (10), 620 нм (10•Np) и 555 нм (10•Bz)), хотя окрашенные частицы - это тот же соединение 10 в закрытой форме. Спектральный сдвиг объясняется различием конформации молекул диарилэтена в кристаллах, индуцированных межмолекулярными арил-перфторарильными взаимодействиями.

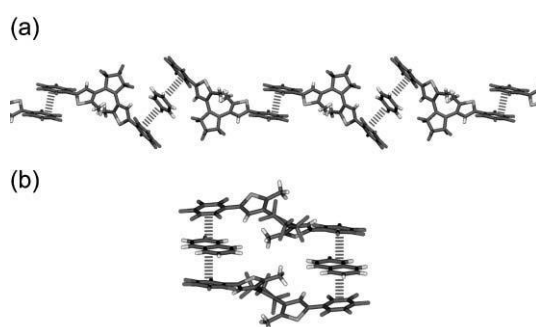


Рисунок 22. Рентгеновские структуры одномерной линейной цепочки в сокристалле 10·Bz (a) и дискретной зажатой структуры в сокристалле 10·Np (b) [119].

1.5. Способы улучшить свойства фотохромов в твердом состоянии

Гибридные органические-неорганические (далее - гибридные) соединения интенсивно исследуются [132, 133]. У этого класса веществ выявлены весьма ценные физические свойства: ионно-обменные, каталитические, магнитные, ионно-проводящие и др., – что делает их перспективными материалами. Для структуры гибридных соединений характерно наличие неорганической матрицы, в которой распределен органический компонент, соединенный с ней водородными связями. Органический компонент компенсирует заряд неорганического остова, который может быть как трехмерным, так и состоять из полимерных слоев или цепей. Наиболее полно исследованы гибридные соединения и материалы на их основе с металл-оксидными решетками. Это соединения с открытой каркасной структурой – алюмосиликатные цеолиты, фосфаты Al, Ga, In, Sn, оксидные соединения ряда переходных металлов (Mo, V, Co, Fe), многие халкогениды и нитриды [134]. Гибридные соединения выявлены также среди галогенидов [134, 135] и псевдогалогенидов [135].

Способность объединить в одном материале органические и неорганические компоненты на молекулярном уровне является огромным шагом в материаловедении, открывая возможности создания новых многофункциональных материалов. Одним из перспективных направлений исследований является создание фотохромных гибридных соединений [132]. Имеется ряд сообщений том, что характеристики фотохромных гибридных материалов превосходят аналогичные характеристики исходных соединений. Хе с сотр. [136] исследовали фотохромизм композитов и гибридных материалов на основе оксидов переходных металлов и полиоксиметаллатов. Было обнаружено, что за счет переноса электрона между органической и неорганической частью фотохромные свойства гибридов проявляются более отчетливо, чем у исходных материалов. Ванг с сотр. [137] исследовали фотохромные гибриды на основе галогенидов, цианидов и халькогенидов переходных металлов. Механизм фотохромных превращений в этих соединениях включает фотоиндуцированный перенос электрона между неорганической и органической компонентами. Системы на основе полиоксометаллатов, инкорпорированных в гибридные матрицы, рассматриваются в качестве перспективных соединений для создания молекулярных оптических переключателей и устройств оптической памяти [138]. При включении полиоксометаллатов в пористые структуры было показано, что свободный объем в порах достаточен для прохождения фотохимических реакций [139].

Фотохромные молекулы вводились в большое количество твердых матриц, включая полимеры (полиметилметакрилат) и неорганические золь-гель системы, полученные из силикатов и алюмосиликатов [140]. Фотохромные молекулы могут быть включены в матрицу двумя способами: путем ковалентного связывания или допированием. Андерсон с сотр. [141] сообщили о синтезе фотохромных пигментов, которые могут быть добавлены в различные матрицы посредством традиционных технологий нанесения покрытий или окрашивания. В частности, спиропираны и спирооксазины были введены в мезоструктурированные частицы оксида кремния с помощью технологии распыления. Получившиеся материалы сочетают механические и химические свойства твердой матрицы и фотохромные свойства покрытий, причем фотохромные молекулы на поверхности оксида кремния имеют достаточно степеней свободы для фотоизомеризации.

Приведенные примеры демонстрируют перспективность подхода к улучшению свойств фотохромных соединений, основанного на создании гибридных материалов. Идея, которая реализуется в нашей работе, заключается в создании гибридных органических-неорганических

соединений, представляющих собой аддукты металлоорганического каркаса (MOF) и органических фотохромных соединений.

1.6. Металл-органические координационные полимеры

1.6.1. Основные понятия и определения

Координационными полимерами называют соединения с координационными связями металл–лиганд, в которых атомы (или группы атомов) металлов связаны мостиковыми органическими лигандами («линкерами», от английского слова linker – связующее звено) с образованием регулярной периодической структуры. Координационные полимеры, структура которых содержит каналы (пустые или заполненные нейтральными молекулами), называют пористыми металл–органическими координационными полимерами. Согласно номенклатуре ИЮПАК пористые материалы с канальной структурой делятся на микро- (диаметр каналов менее 2 нм), мезо- (диаметр каналов от 2 до 50 нм) и макропористые (диаметр каналов более 50 нм) [142]. Подавляющее большинство металлоорганических координационных полимеров относится к микропористым материалам [143].

Огромное число доступных органических лигандов, в сочетании с практически бесконечным числом способов объединения индивидуальных атомов металлов или полиядерных комплексов в каркас, ведет к широкому классу новых соединений с уникальными свойствами. Примечательная особенность данного класса материалов состоит в прямой зависимости свойства материала от свойств фрагментов, образующих их структуру. Так, наличие в структуре полиядерных комплексов металлов может приводить к возникновению магнитных свойств у всего координационного полимера [144]. Если органические лиганды являются оптически активными, оптически активным становится весь координационный полимер [145]. Кроме того, возможность использования в качестве связующего звена между вторичными строительными блоками органических мостиковых лигандов позволяет варьировать расстояние между металлическими центрами и, следовательно, регулировать размеры пустот в целевом материале.

1.6.2. Металлоорганический каркас $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4] \cdot 5DMF \cdot H_2O$

В нашей работе использовался металлоорганический каркас $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4] \cdot 5DMF \cdot H_2O$ [146], синтезированный в лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных соединений ИХХ СО РАН (Рисунок 24). Ниже описан процесс его синтеза и физико-химические свойства.

Синтез $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]\cdot 5\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$. Смесь $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,300 г, 1,00 ммоль), H_2ndc (0,216 г, 1,00 ммоль) и уротропина (0,070 г, 0,50 ммоль) растворяли в DMF (25 мл) и нагревали в тefлоновом автоклаве при 100°C в течение 10 ч. Полученные бесцветные кристаллы отфильтровывали, промывали DMF (дважды порциями по 5 мл), диэтиловым эфиром (дважды порциями по 2,5 мл) и сушили на воздухе в течение суток. Выход 0,434 г (28 %) [9].

Строение и свойства $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]\cdot 5\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]$ (MOF-1) и соединений включения на их основе. Соединение $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]\cdot 5\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P 2_1/n$. Ассиметричная часть MOF содержит четыре кристаллографически независимых атома цинка, входящих в состав двух вторичных строительных блоков $\{\text{Zn}_2(\text{COO})_4\}^{2-}$ различного строения (Рисунок 23) [147]. $\text{Zn}(1)$ и $\text{Zn}(2)$ находятся в тетрагонально-пирамидальном окружении из 4 атомов O четырех фрагментов ndc^{2-} и одного атома N уротропина. Длины связей $\text{Zn}-\text{O}$ (2,010(5)–2,070(6) Å) и $\text{Zn}-\text{N}$ (2,063(7)–2,068(7) Å) укладываются в нормальное распределение для длин связей комплексов $\text{Zn}(\text{II})$ с КЧ 5. Атомы $\text{Zn}(1)$ связаны с $\text{Zn}(2)$ посредством 4 мостиковых бидентатных карбоксильных групп $\mu_2\text{-RCOO}-\text{O},\text{O}'$ с образованием вторичного строительного блока $\{\text{Zn}_2(\text{COO})_4\}^{2-}$, известного как «китайский фонарик» (Рисунок 23, а) [147]. $\text{Zn}(3)$ находится в искаженном тетраэдрическом окружении из трех атомов O трех фрагментов ndc^{2-} и одного атома N уротропина. Длины связей $\text{Zn}(3)-\text{O}$ (1,897(10)–1,960(7) Å) и $\text{Zn}(3)-\text{N}$ (2,108(7) Å) укладываются в нормальное распределение для длин связей в тетраэдрических комплексах $\text{Zn}(\text{II})$. $\text{Zn}(4)$ находится в октаэдрическом окружении из пяти атомов O четырех фрагментов ndc^{2-} и координированной молекулы DMF и одного атома N уротропина. Длины связей $\text{Zn}(4)-\text{O}$ (1,981(7)–2,371(15) Å) и $\text{Zn}(4)-\text{N}$ (2,144(7) Å) укладываются в нормальное распределение длин связей в октаэдрических комплексах $\text{Zn}(\text{II})$. $\text{Zn}(3)$ связан с $\text{Zn}(4)$ с помощью четырех мостиковых бидентатных карбоксильных групп $\mu_2\text{-RCOO}-\text{O},\text{O}'$ с образованием вторичного строительного блока $\{\text{Zn}_2(\text{COO})_4\}^{2-}$. Главные отличия геометрии этого вторичного строительного блока от стандартного «китайского фонарика» состоят в следующем: 1) имеет место координация молекулы DMF к одному из атомов Zn; 2) в отличие от строительного блока первого типа, в котором молекулы уротропина располагаются в *транс*-положении (Рис.23, а), в строительном блоке второго типа молекулы уротропина располагаются в *цис*-положении (Рис.23, б). Карбоксилатные вторичные строительные блоки связаны друг с другом за счет мостиковых лигандов ur, образуя каркас с системой каналов, расположенных вдоль оси *a* (см. Рис. 24). Поперечное сечение каналов, имеющих форму искаженного шестиугольника, составляет $9,5\times 11$

Å. В каналах располагаются гостевые молекулы DMF и H₂O. Доступный объем, рассчитанный по программе PLATON [148] (заполнение пустот шарами радиусом 1,2 Å с шагом 0,2 Å в отсутствие гостевых молекул DMF), составляет 43 %.

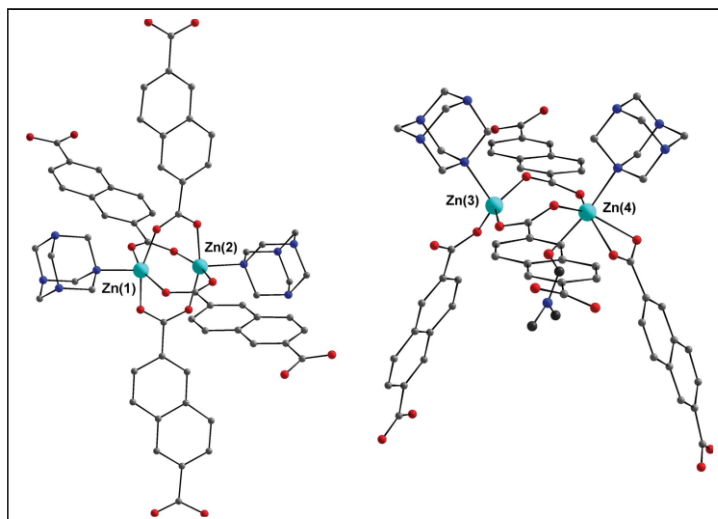


Рисунок 23. Две вторичные единицы соединения. Слева вид китайского фонарика $\{Zn_2(COO)_4\}$, справа- вид типа В $\{Zn_2(DMF)(COO)_4\}$. Атомы Zn показаны голубым цветом, O – красным, N – синим, C - (ур, NDC) - серый, C (DMF) - темно-серый, атомы водорода опущены для ясности [9].

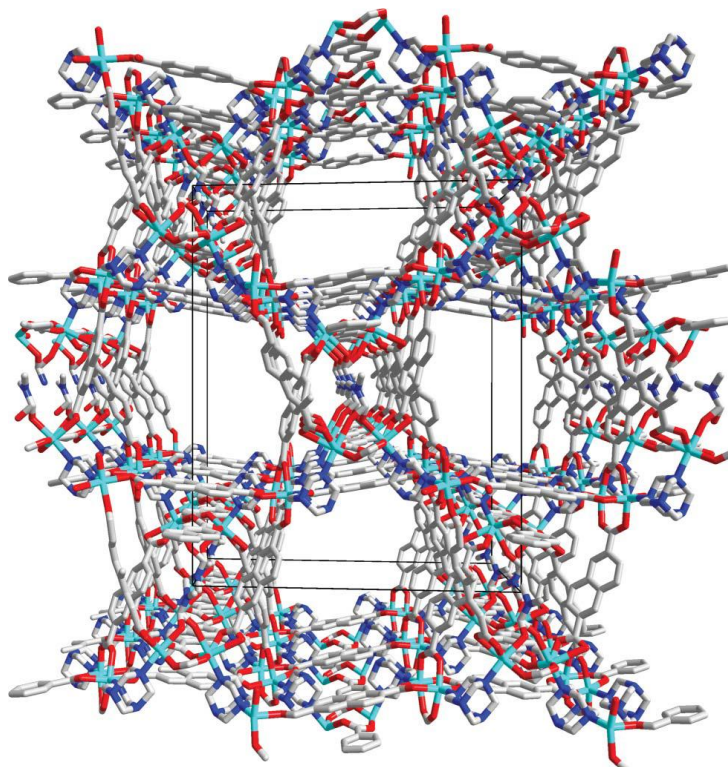


Рисунок 24. Фрагмент каркаса MOF-1. Смотреть вдоль оси *a*. Атомы водорода опущены для ясности.

Данные элементного анализа (С, Н, N) хорошо согласуются с данными ТГА, что позволило приписать [9] соединению MOF-1 следующую формулу $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4] \cdot 5\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

1.7. Супрамолекулярные аддукты органическим фотохромов с MOF

1.7.1. Металл-органические каркасы - хозяева для фотохромных гостевых молекул

Описываемые в этом разделе (а также в п. 1.7.2) работы по включению органических фотохромов в MOF проводились параллельно работам авторов и публиковались практически одновременно с нашими. Во время выполнения наших работ по созданию аддуктов фотохром + MOF мы не знали об этих исследованиях.

В рамках такого подхода авторы [149] недавно начали внедрять фотопереключаемые комплексы [150] и азокрасители [151] в различные MOF для получения новых материалов с интересными оптическими свойствами. Из-за хорошо известного фотохромного поведения, то есть хорошо разделенных полос поглощения в УФ / видимом спектре для *транс*- и *цис*-изомеров [152], азобензол (AZB) может действовать как молекулярный переключатель при освещении

светом. Этот процесс хорошо изучен в растворе [153]. Для пористых координационных полимеров (MOF) было обнаружено, что переключение азогрупп, ковалентно связанных с линкерными молекулами в качестве боковой цепи, возможно, [154 - 157], тогда как при включении в основную цепь MOF переключение азогрупп не было достигнуто до настоящего времени [158, 159]. Молекулы азобензола, слабо связанные посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий с хозяином, уже включены в цеолиты (ZSM-5) и алюмофосфаты, где было обнаружено, что время жизни метастабильного цис-изомера зависит от выбранной матрицы-хозяина [160]. Наиболее примечательно, что в примере с $[\text{Zn}_2(\text{terephthalate})_2(\text{triethylenediamine})]_n$ [161] было показано, что переключение AZB приводит к обратимому структурному превращению гибкого координационного полимера и, таким образом, к резким изменениям свойств адсорбции газа. Авторы [149] продемонстрировали *транс* / *цис*-изомеризацию AZB, включенного в MOF-5 [151]. (Рисунок 25)

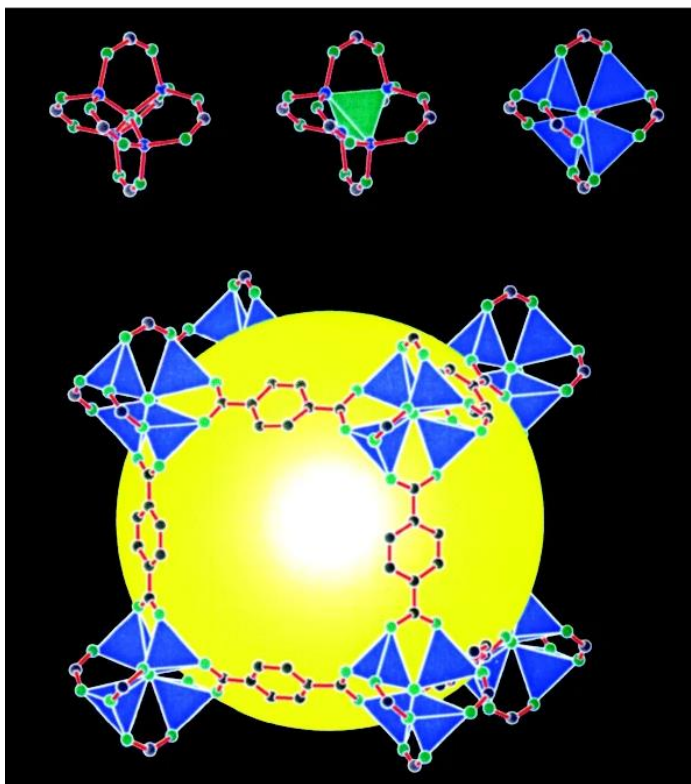


Рисунок 25. Вверху кластер $\text{Zn}_4(\text{O})\text{O}_{12}\text{C}_6$ (Zn - синий; O - зеленый; C - серый). Посередине, то же самое с тетраэдром $\text{Zn}_4(\text{O})$, обозначенным зеленым. Точно так же, но теперь с тетраэдром ZnO_4 , обозначенным синим. Внизу одна из полостей в $\text{Zn}_4(\text{O})(\text{BDC})_3$, MOF-5, каркас (BDC = бензенидикарбоксилат). Восемь кластеров (только семь видимых) составляют элементарную ячейку и охватывают большую полость, обозначенную желтой сферой диаметром 18,5 Å в контакте с 72 атомами C (серого цвета) [151].

Авторы также встраивали фотохромный азобензол в различные MOF и показали, что *транс* / *цис*-изомеризация также может происходить в ограниченных каналах или порах хозяев и даже улучшается по сравнению с чистым твердым азобензолом. Однако для MIL-53 (Al) (Рисунок 26) *транс* / *цис*-изомеризация не обнаружена.

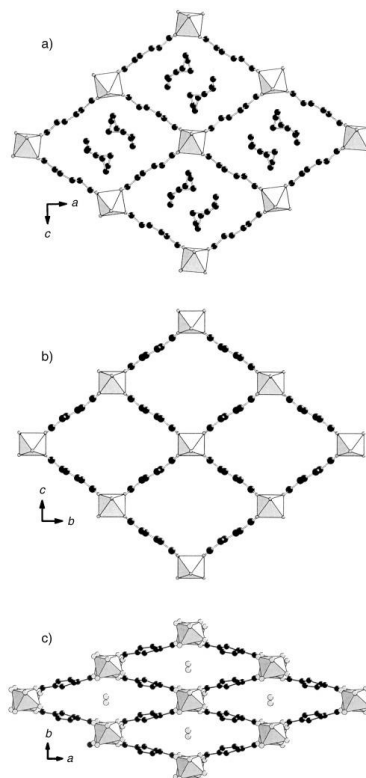


Рисунок 26. Пористый тетрафталат алюминия (MIL-53). Вид трехмерной структуры MIL-53 (Al), показывающий систему каналов: а) $\text{Al}(\text{OH}) [\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2] \cdot [\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}]_{0.70}$ или MIL-53 как (Al), в какие каналы заняты свободными неупорядоченными молекулами 1,4-бензолдикарбоновой кислоты; б) кальцинированная форма, MIL-53 *ht* (Al) или $\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]$ с пустыми каналами; в) форма при комнатной температуре, MIL-53 *lt* (Al) или $\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, в которой молекула воды находится в центре каналов. Серые октаэдры: $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$; черные круги - C; серые круги – O [151].

Анализ кристаллических структур аддуктов AZB с MOF-5 и MIL-53 (Al) показал, что различное поведение обусловлено размером и формой каналов хозяина, а также ориентацией AZB в этих каналах [149].

Авторы [149] взяли бесцветные MOF для своих экспериментов, чтобы минимизировать влияние хозяина в оптических исследованиях. Кроме того, с помощью простых геометрических

соображений ими было проверено, что AZB должен внедряться в поры или каналы структур MOF. AZB встраивали в различные координационные полимеры, посредством газофазного процесса, чтобы исключить попадание в поры молекул растворителя.

Успешное включение гостевых молекул было подтверждено рентгеноструктурным анализом, элементным анализом и УФ-излучением.

1.7.2. Фоточувствительные MOF: светоиндуцированное переключение пористых монокристаллов, содержащих фотохромный диарилэтен

Уолтон и Кокс [162] синтезировали светочувствительные монокристаллы металл-органического каркаса (MOF), содержащие фотохромный диарилэтен 1,2-бис (2,5-диметилтиен-3-ил) перфторциклопентен (далее – DTE, схема 1). В работе использовался популярный каркас DMOF-1 $[Zn_2(\text{терефталат})_2(\text{триэтилендиамин})]_n$ [163], который нековалентно связывается с DTE [164,165].

Кристаллы DMOF-1 с DTE проявляют фотохромные свойства: при облучении ультрафиолетовым светом наблюдается изменение поглощения, а наличие линейного дихроизма в облученных кристаллах подтверждает, что молекулы DTE ориентированы в полостях каркаса. Облучение видимым светом меняет цвет обратно (схема 18).

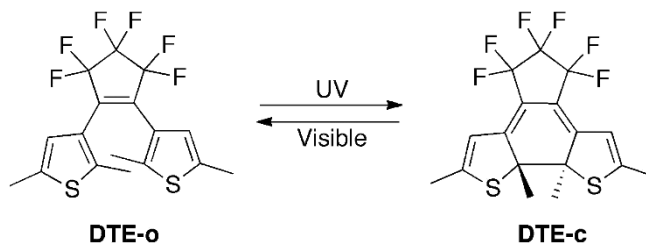


Схема 18. Фотохромная реакция и молекулярная структура DTE в открытой (DTE-o, бесцветной) и закрытой (DTE-c, красной) форме [162].

До облучения ультрафиолетом кристаллы DMOF-1 с DTE оптически неотличимы от кристаллов DMOF-1 без него. При воздействии ультрафиолетового излучения (365 нм) кристаллы DMOF-1 с DTE-o сразу становятся темно-красными.

Кристаллы могут быть возвращены в их бесцветное состояние путем прекращения УФ-облучения с последующим облучением видимым светом. Результаты циклического эксперимента, в котором один кристалл DMOF-1 с DTE неоднократно включался и выключался,

показаны на рисунке 27. Широкополосный источник света в видимом микроскопе одновременно обеспечивает свет для измерения поглощения и видимый свет, используемый для возбуждения обратной реакции. Данные показывают, что переход кристаллов в темно-красные происходит быстрее, чем последующая обратная реакция в бесцветную форму. Хотя цикл можно повторять много раз, очевидно, что часть фотохромных молекул не возвращается в исходное бесцветное состояние даже после длительного воздействия видимым светом.

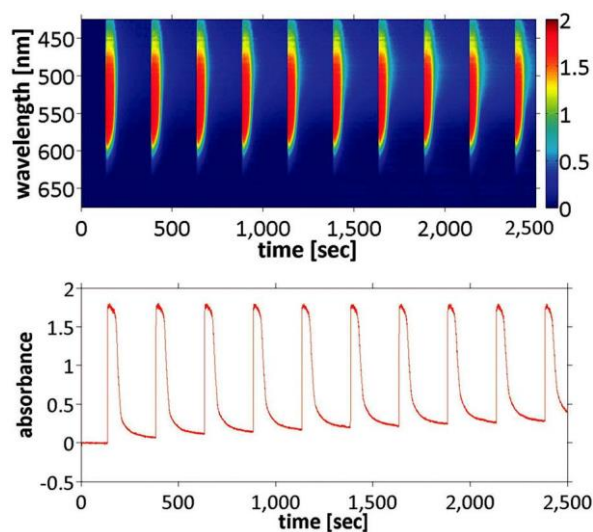


Рисунок 27. Зависимый от времени спектр поглощения (вверху) и график поглощения на длине волны 525 нм (внизу) в эксперименте по циклическому облучению монокристаллов DMOF-1 с DTE, как описано в тексте [162].

Красные (облученные) кристаллы DMOF-1 с DTE-с, завернутые в фольгу и помещенные в темный ящик, не проявляют видимого обесцвечивания через один месяц, что указывает на то, что термическая стабильность DTE не зависит от включения в MOF.

Таким образом, авторы [162] сообщают о синтезе и характеристике MOF, содержащего DTE, фотохромной системе хозяин-гость с отчетливым спектральным откликом и отличной термостабильностью. Линейный дихроизм, присутствующий в облученных кристаллах, подтверждает что молекулы гостя встроены в MOF. Нековалентное включение расплавленного фотохромного гостя в нанопоры хозяина, по-видимому, является общим механизмом создания светочувствительных MOF, при условии, что гость стабилен в расплаве.

Необходимо отметить, что цитируемые работы по созданию аддуктов органических фотохромов с MOF носят качественный характер. В них не делаются попытки количественных измерений (квантовых выходов и фотостабильности), что не позволяет сравнивать свойств аддуктов и исходных соединений.

1.8. Общие выводы по литературному обзору

1. Органические фотохромные соединения, сохраняющие свойства в твердом состоянии, представляют особый интерес в плане применения в молекулярной электронике.
2. Супрамолекулярная химия предстает собой перспективный подход для улучшения характеристик твердофазных фотохромных соединений.
3. Имеется ограниченное количество работ по включению органических фотохромов в полости MOF; эти работы носят качественный характер.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Приборы

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали с использованием спектрофотометров Agilent 8453 (Agilent Technologies) и Varian Cary 50.

Спектры люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Hitachi MFP-4.

Элементный анализ на С, Н и N проводили в ИНХ СО РАН на элементном анализаторе Euro EA 3000 CHN (EuroVector Instruments).

ИК-спектры (в таблетках KBr) регистрировались в диапазоне 4000-400 см⁻¹ на ИК-Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000.

Интенсивность света измерялась с помощью измерителя мощности и энергии SOLO 2 (Gentec EO, Канада).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) порошковых образцов проводился сотрудником лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН С.А Сапченко в Республике Корея. РСА монокристаллов соединения проведен на четырехкружном автодифрактометре Bruker Nonius X8 Apex CCD (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, двухкоординатный детектор). Поглощение учтено по интенсивностям эквивалентных рефлексов (SADABS) [166]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов (SHELX 97) [167]. Позиции атомов водорода ndc^{2-} , ur и транс-стильбена рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”.

Данные по порошковой рентгеновской дифракции (PXRD) получены С.А. Сапченко в ИНХ СО РАН с использованием излучения $\text{Cu-K}\alpha$ на дифрактометре Philips PW 1830, оснащенный порошковым гониометром PW 1820 и контрольным модулем PW 1710.

2.2. Исследуемые соединения и приготовление образцов

Транс- и *цис*-стильбены (Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Металлоорганический координационный полимер $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4] \times 5\text{dmf} \times \text{H}_2\text{O}$, где dmf – N,N'-диметилфлорамид, ur – уротропин, ndc – 2,6-нафталиндикарбоксилат, (далее – MOF-1) был синтезирован и охарактеризован С.А. Сапченко (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН) по методике [144]. Его молекулярная формула – $\text{C}_{63}\text{H}_{55}\text{N}_9\text{O}_{17}\text{Zn}_4$.

Соединение 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-он) (диарилциклопентенон **1A**, схема 19) был синтезирован и охарактеризован методами элементного анализа и ЯМР нашими коллегами из Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва) по методике [86].

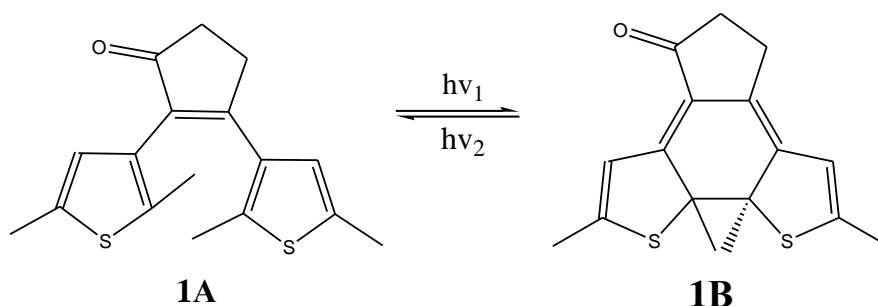


Схема 19. 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-он) в бесцветной (**1A**) и окрашенной (**1B**) формах как представитель диарилэтенон [86].

В жидкофазных экспериментах в качестве растворителя использовался ацетонитрил высокой чистоты («Криохром», Россия). В случае необходимости образцы для экспериментов по лазерно-импульсному фотолизу обескислороживались 20-минутным барботированием аргоном. Обескислороживание образцов для стационарного фотолиза в случае необходимости проводилось посредством 5-6 циклов замораживание (до 77 К) – откачка – размораживание.

КВг класса FT-IR (Aldrich) использовался для приготовления таблеток для твердотельных экспериментов. В ряде экспериментов в качестве подложки для органических фотохромов использовались пористые стеклянные пластины PS-2 (Государственный оптический институт им. В.И. Вавилова, Россия) со средним размером пор 7 нм [168].

Твердотельные образцы двух типов использовались для регистрации спектров УФ-поглощения и люминесценции. Образцами первого типа были таблетки КВг, содержащие диспергированный целевой материал, полученный с помощью стандартной процедуры, используемой в ИК-спектроскопии. Для получения оптически прозрачных таблеток взвешенное количество КВг измельчали в агатовой ступке, сушили при температуре 130 °С в течение 12 часов и вакуумировали в течение 24 часов. Затем взвешенное количество целевого вещества тонко измельчали с предварительно приготовленным КВг и прессовали при давлении 200 атм. Готовые таблетки хранили в вакуумированном эксикаторе. Типичный пример УФ-спектра таблетки КВг показан на рисунке 28 (кривая 1). Спектр обусловлен рассеянием, а не поглощением света. Несмотря на значительное светорассеяние, таблетки были достаточно прозрачными для использования в УФ-спектроскопии.

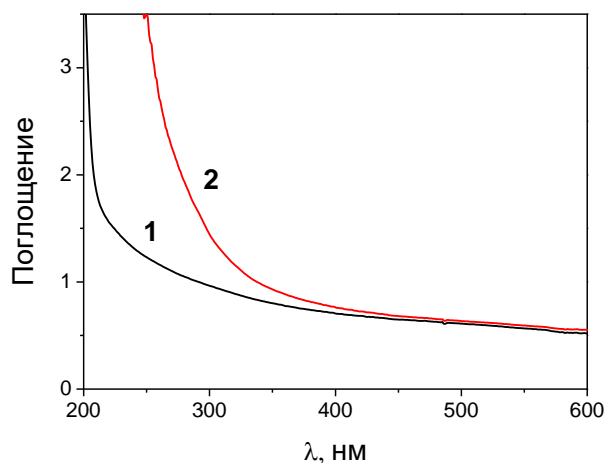


Рисунок 28. УФ-спектры таблеток KBγ толщиной 0.045 см (кривая 1) и пористых стекол PS-2 (кривая 2).

Образцы второго типа получали путем пропитки пористой стеклянной пластины раствором транс-стильбена в ацетонитриле с последующим вакуумированием. УФ-спектр заготовки из пористого стекла показан на рисунке 28 (кривая 2). Для измерений доступна область $\lambda > 260$ нм.

2.3. Стационарный фотолиз

Стационарное облучение проводили с использованием ртутной лампы высокого давления ДРШ-500 с набором стеклянных фильтров для выделения света с необходимыми длинами волн.

Квантовые выходы реакций циклизации (**1A**→**1B**) и раскрытия кольца (**1B**→**1A**) в растворах определялись спектрофотометрически посредством обработки фотокинетических кривых по методике, разработанной Ж.К. Мишо с сотр. [169] (ее сущность будет подробно объяснена при описании экспериментов, см. п. 4.3.). При измерении квантового выхода прямой реакции возбуждение осуществлялось в области изобестической точки, обусловленной равенством коэффициентов экстинкции закрытой и открытой форм. Это позволило свести к минимуму влияние изменения доли поглощенного образцом света. В фотокинетических экспериментах возбуждающий свет распространялся под прямым углом к направлению распространения зондирующего света в кюветном отделении спектрофотометра Cary 50. Перемешивание растворов в ходе облучения осуществлялось посредством магнитной мешалки. Типичные концентрации вещества в фотокинетических экспериментах составляли 5×10^{-5} М.

Мощность светового потока, необходимая для вычисления квантового выхода, измерялась посредством измерителя мощности SOLO 2 (Gentec, Канада).

Измерение квантовых выходов для поликристаллических образцов проводили с использованием таблеток KBr, приготовленных как описано в п. 2.2.

Предполагая, что распределение поглощающего вещества в образце однородно, можно вычислить квантовый выход фотолиза в твердых образцах по уравнению 1. Характерной особенностью образцов, использованных в этой работе, была значительная оптическая плотность на длине волны возбуждения, вызванная свойствами носителя (либо рассеяние света таблетками KBr, либо комбинация рассеяния и поглощения пористым стеклом, рисунок 28). В этом случае необходимо учитывать, что только часть падающего света поглощается целевым веществом. Эта поправка была сделана с использованием уравнения 2.

$$\varphi = \frac{\frac{dD_{\lambda}}{dt} \times V \times N_A}{\Delta \varepsilon_{\lambda} \times L \times I_{Compound}^{Abs}} \quad (1)$$

$$I_{Compound}^{Abs} = I_0 \times (1 - 10^{-(D_{Compound} + D_{Support})}) \times \frac{D_{Compound}}{D_{Compound} + D_{Support}} \quad (2)$$

где $\frac{dD_{\lambda}}{dt}$ - скорость изменения поглощения (на длине волны зондирования λ) в процессе фотолиза при низких степенях превращения, V - объем облученной части образца; L - толщина образца; N_A - число Авогадро; $I_{Compound}^{Abs}$ - интенсивность света, поглощаемого целевым соединением, I_0 - интенсивность падающего света (10^{15} - 10^{16} квантов/с в наших экспериментах), $D_{Compound}$ и $D_{Support}$ - оптические плотности поглощения целевого соединения и подложки на длине волны возбуждения (313 нм в наших экспериментах); и $\Delta \varepsilon_{\lambda}$ - разность молярных коэффициентов поглощения исходного соединения и продукта на длине волны зондирования λ . Значение $\Delta \varepsilon_{\lambda}$ для твердого состояния принималось равным значению, измеренному в растворах. Все измеренные значения квантовых выходов являются средними для экспериментов с четырьмя образцами.

2.4. Лазерный импульсный фотолиз

Для определения спектральных и кинетических характеристик короткоживущих промежуточных продуктов фотохимических реакций использовалась установка лазерного

импульсного фотолиза с возбуждением третьей гармоники YAG-лазера (355 нм). Принципиальная схема установки показана на рисунке 29.

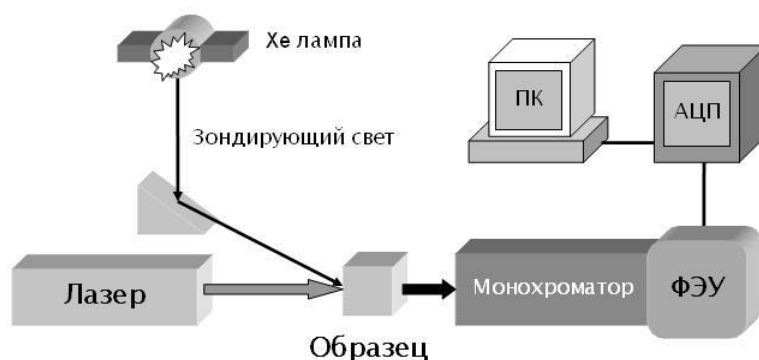


Рисунок 29. Принципиальная схема установки лазерного импульсного фотолиза

Параметры установки: длины волн возбуждения 532, 355, 266 нм (соответственно вторая, третья и четвертая гармоники неодимового лазера); длительность импульса 5-6 нс; энергия в импульсе (варьируемая) ~ 10 мДж (355 нм). Временное разрешение регистрирующей системы определяется электроникой и составляет 50 нс. Снятие спектра промежуточного поглощения осуществляется по точкам при изменении длины волны зондирующего света. Минимальная регистрируемая оптическая плотность составляет 0.001. В ходе эксперимента при накоплении сигнала сохраняются все реализации, что позволяет выбраковывать заведомо артефактные кинетические кривые.

Способ зондирования выбирается в зависимости от эксперимента. Для снятия спектров на временах меньше 1 мс использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-150 с дополнительным импульсом тока ~ 100 А для увеличения светимости. В этом случае для стабилизации светового потока используется схема с отрицательной обратной связью.

На временах от 1 мс до секунд зондирование осуществлялось лампой накаливания. Лампа питается от источника тока ТЭС-15 без дополнительной стабилизации светового потока. В настоящее время в качестве зондирующего источника света используются светодиоды фирмы ProLight Opto. Основным преимуществом светодиодов по сравнению с лампой накаливания является существенно более высокая стабильность светового потока, что весьма существенно при проведении измерений, связанных с небольшими изменениями промежуточного поглощения. В частности, для точного изучения кинетического поведения систем в качестве

источника зондирующего света использовали светодиод PGIN-5LBS (рабочий диапазон излучения – 460-480 нм).

Установка состоит из электронных блоков (АЦП, усилитель и др.), объединенных в системе КАМАК. Рабочие параметры установки: минимальное измеряемое время реакции 300-500 нс, минимальная измеряемая оптическая плотность 0.001.

Все используемое программное обеспечение позволяет записывать выходные данные в формате ASCII, что делает возможным их импорт и дальнейшую обработку в других программах (Origin 7.5).

2.5. Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия

Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии были проведены к.х.н. И.П. Поздняковым на установке Института спектроскопии РАН (Троицк, Москва) [170], созданной в лаборатории проф. С.В. Чекалина.

Самым распространенным в сверхбыстрой кинетической спектроскопии является метод с регистрацией промежуточного поглощения в видимом и УФ-диапазоне (ultrafast pump-probe transient absorption spectroscopy) [171]. Первый фемтосекундный импульс (“pump”, возбуждающий) возбуждает систему в момент времени $t = 0$. После возбуждения система зондируется вторым (“probe”, зондирующим) импульсом света, время задержки которого от возбуждающего импульса может меняться с помощью оптической линии задержки. Сверхкороткие световые импульсы для зондирования генерируются с помощью нелинейных оптических технологий, обеспечивающих широкий диапазон зондирования, включая диапазон длин волн короче 300 нм [172]. Сигнал промежуточного поглощения определяется несколькими вкладками: а) уменьшением концентрации исходного соединения в основном состоянии (просветление); б) вынужденным излучением из возбужденного состояния, возникающим в случае, если зондирующий импульс попадает в полосу флуоресценции; с) поглощением зондирующего света возбужденным состоянием.

Схема установки сверхбыстрой кинетической спектроскопии представлена на рисунке 30. Первоначальный импульс разбивается на два пучка, пучок накачки и зондирующий, причем пучок накачки больше по мощности, чем импульс зондирующего пучка. Временная задержка τ зондирующего импульса осуществляется за счет оптической линии задержки, управляемой

шаговым двигателем. Линия задержки представляет собой кубический уголкового отражатель на передвижном столике.

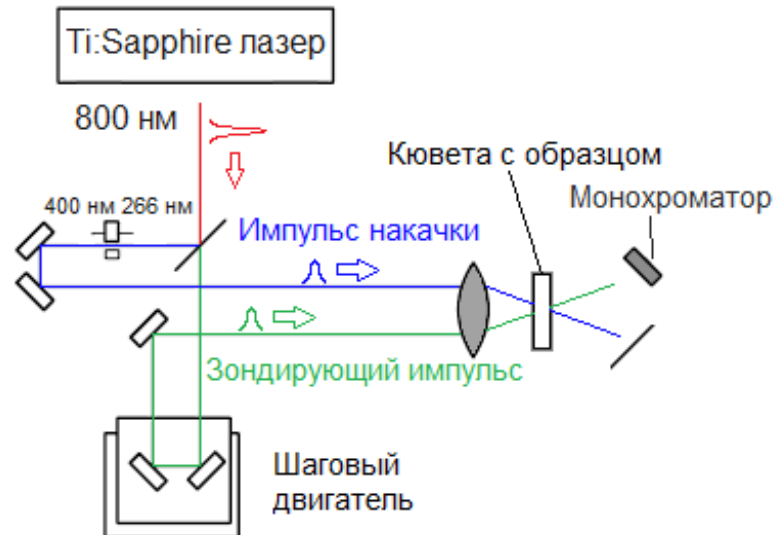


Рисунок 30. Схема экспериментальной установки по сверхбыстрой кинетической спектроскопии.

Малая часть лазерного излучения направляется на кювету с тяжелой водой для создания зондирующего пучка света. За счет нелинейных оптических эффектов при прохождении фемтосекундного лазерного импульса через однородную среду образуется так называемый суперконтинуум, представляющий собой пучок белого света. Суперконтинуум используется для зондирования.

Зондирующий пучок и суперконтинуум направляются на одну и ту же область 1 мм кюветы с образцом. Зондирующий импульс равномерно освещает образец, когда мощный импульс накачки проходит через кювету. В случае малых длительностей импульсов пучок накачки фактически «замораживается» в кювете с образцом. По поглощению образца определяется весь временной ход события, включая время до, в течение и после прохождения первого импульса. После прохождения через кювету пучок накачки перекрывается, а зондирующий пучок попадает в монохроматор, где фиксируется изменение в оптическом поглощении в зависимости от времени. Усреднение результатов происходит при повторном прохождении при тех же значениях t .

Лазерная часть установки (Рисунок 31) состоит из генератора фемтосекундных импульсов «Tsunami» и регенеративного усилителя «Spitfire» фирмы «Spectra Physics». Образцы

возбуждались импульсами длительностью ~ 60 фс на длине волны 400 нм (вторая гармоника генератора на Ti:sapphire) и ~ 100 фс импульсами на ~ 320 нм (четвертая гармоника параметрического усилителя «Топаз»). Энергия возбуждения в обоих случаях была около 1 мкДж/импульс, частота повторения импульсов составляла 1 кГц. Для записи одиночного разрешенного спектра использовалось 200 импульсов. Для того чтобы уменьшить амплитуду сигнала так называемого «когерентного артефакта», задавался угол между векторами электрического поля зондирующего и опорного пучка в $54,7^\circ$ («магический угол»). Каждая кинетическая кривая содержала 110 точек (60 точек шагом 100 фс, 20 точек с 500 фс шагом, и 30 точек с 3 пс шагом). Исследуемые растворы, объемом 20 мл, прокачивались через 1 мм кварцевую кювету при комнатной температуре, чтобы обеспечить равномерное облучение, а также избежать возможной деградации раствора за счет фотохимических реакций.

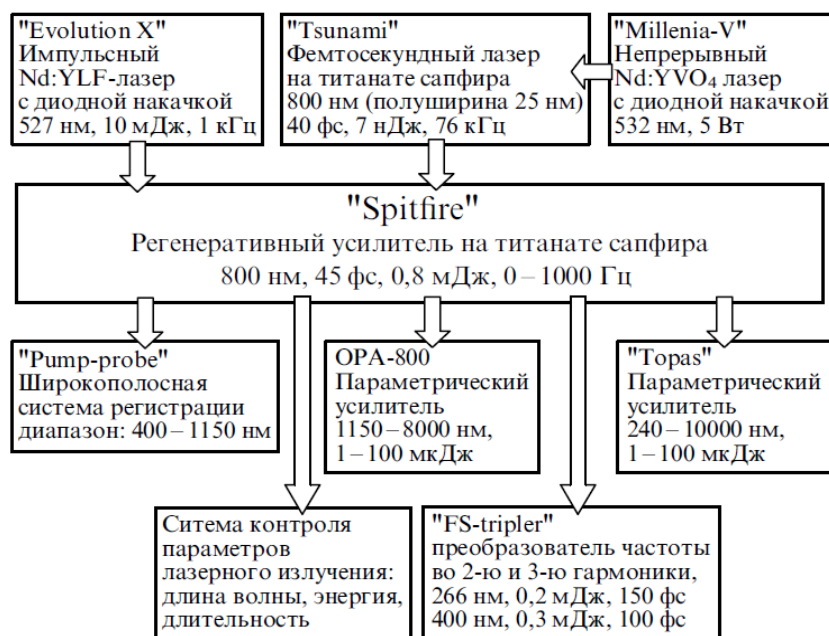


Рисунок 31. Блок-схема основных лазерных компонентов комплекса ЦКП «оптико-спектральные исследования» ИСАНа.

Для обработки данных по сверхбыстрой кинетической спектроскопии использовалась программа PyGSpec, написанная Н.В. Ткаченко (Технологический Университет Тампере, Финляндия). Экспериментальные данные аппроксимировались с помощью процедуры обработки всего массива кинетических кривых (около 60 кинетик) одним набором параметров (global fit). Программа обработки осуществляла коррекцию дисперсии групповой скорости (chirp correction)

и вычисляла аппаратную функцию установки (response function). Экспериментальные данные обычно аппроксимировались трехэкспоненциальной функцией.

ГЛАВА 3. ФОТОХИМИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗОВАННОГО *ТРАНС*-СТИЛЬБЕНОМ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМ КООРДИНАЦИОННЫМ ПОЛИМЕРОМ

3.1. Фотохимия стильбена в растворах

Фотохимия стильбена в растворах хорошо изучена [173, 174]. Возможные фотохимические реакции стильбена показаны на Схеме 20. Стильбен является фотохромом за счет обратимой фотохимической реакции *транс-цис*-изомеризации (соединения 1 и 2 на Схеме 20). Отметим большую разницу в физических свойствах *транс*- и *цис*-изомеров: при нормальных условиях *транс*-стильбен – твердое соединение, в то время как *цис*-стильбен – жидкость.

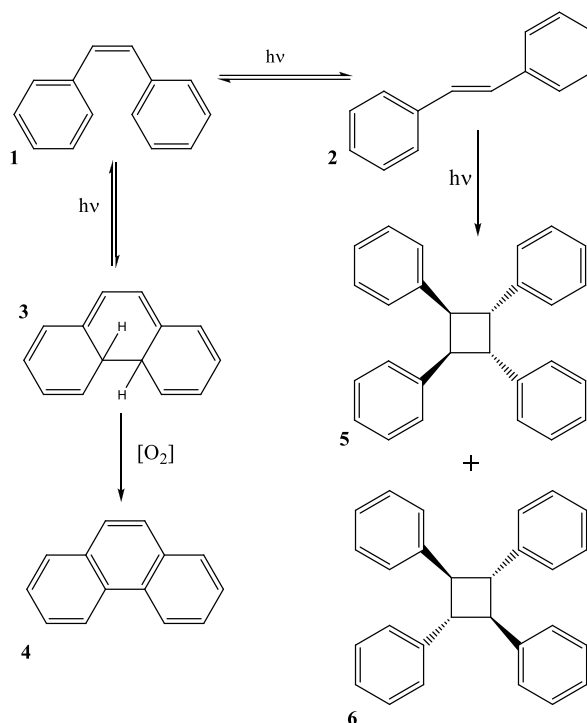


Схема 20. Фотохимические превращения стильбена [173, 174].

Спектры поглощения и люминесценции изомеров стильбена приведены на рисунке 32. Спектральные изменения в ходе *транс-цис* фотоизомеризации стильбена при облучении в области 313 нм приведены на рисунке 33. В ходе реакции происходит уменьшение поглощения в области 270-330 нм с сохранением изобестической точкой на длине волны 264 нм. Другим проявлением *транс-цис*-изомеризации является уменьшение интенсивности люминесценции (рисунок 32). Взаимные *транс-цис* и *цис-транс*-переходы приводят к установлению фотостационарного состояния (равновесия между *транс*- и *цис*-изомерами) [175]. Необходимо

отметить, что из-за сильного перекрытия спектров поглощения *транс*- и *цис*-изомеров наблюдать светоиндуцированные переходы между ними достаточно сложно. Подходящими длинами волн для решения этой задачи являются, например, 313 нм (*транс* → *цис*) и 245 нм (*цис* → *транс*), см. Рис. 32.

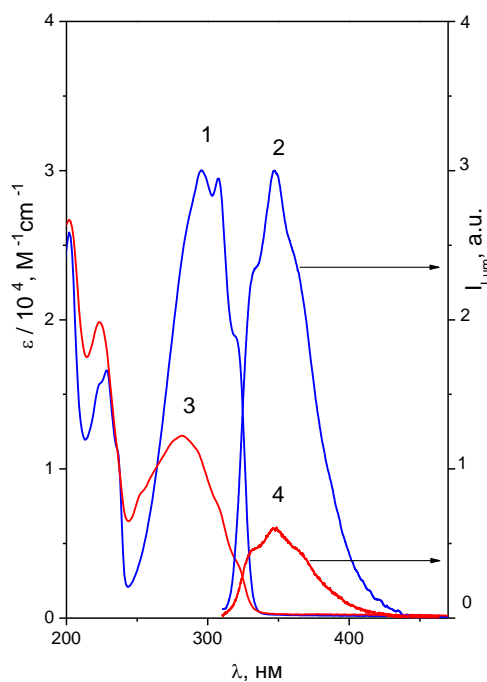


Рисунок 32. Спектры поглощения и люминесценции *транс*-стильбена (кривые 1 и 2) и *цис*-стильбена (кривые 3 и 4) в ацетонитриле.

При продолжительном облучении фотохромизм стильбена довольно быстро исчезает за счет сторонних фотохимических реакций. В органических растворителях такой реакцией является фотоциклизация *цис*-стильбена до дигидрофенантрена (3, Схема 20) с последующим окислением до фенантрена (4, Схема 20) [175, 176-180]. В спектре поглощения при длительном облучении возникают характерные полосы фенантрена с максимумами при 251, 274, 281 и 293 нм (рис. 33b).

В водных растворах побочной фотохимической реакцией является Дильс-Альдеровская димеризация *транс*-стильбена с образованием тетрафенилциклобутана (соединения 5 и 6 на Схеме 20) [174]. Фотодимеризация в водных растворах наблюдается даже при очень низких концентрациях стильбена ($\sim 10^{-6}$ М [181]).

Фактически фотодимеризация представляет собой специфический для водных растворов канал фотодеградации фотохромной системы, дополнительный к образованию фенантрена (в органических растворителях фотодимеризация не наблюдалась [182-185]). Необходимо отметить, что ввиду очень низкой растворимости *транс*-стильбена в воде эксперименты в водных растворах всегда начинаются с *цис*-стильбена. Помимо водных растворов, образование фотодимеров наблюдалось для комплексов включения *транс*-стильбена в γ -циклодекстрин [186] и в нанокapsулы, образованные двумя молекулами каликсарена [173].

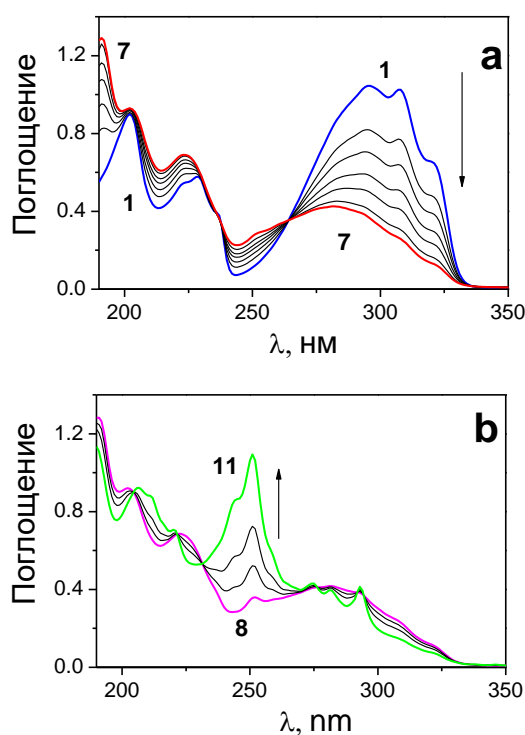


Рисунок 33. Изменения в УФ-спектре, вызванные фотолизом (313 нм) *транс*-стильбена в CH₃CN. 1 см кювета, начальная концентрация 3.5×10^{-5} М. (а) – начальная стадия фотолиза, интерпретируется как *транс-цис*-изомеризация. Кривые 1-7 соответствуют 0; 7; 13; 20; 30; 45; 70 секундам излучения. (б) – длительный фотолиз, интерпретируется как переход *цис*-стильбена в фенантрен. Кривые 8-11 соответствуют 230; 650; 1300; 2400 секундам излучения.

Во всех описанных случаях фотодимеры детектировались хроматографически или по ЯМР-спектрам. В нашем случае это было неприемлемо. Поэтому, рассчитывая на применение метода УФ-спектроскопии, мы провели предварительные эксперименты по фотохимии *цис*-

стильбена в водном растворе с регистрацией ЭСП. Результаты представлены на рисунке 34. Продолжительный фотолиз приводит к образованию поглощения в виде плато в области 350 – 450 нм (кривая 3 на рисунке 34). Для сравнения на рисунке 34 представлены спектры *цис*-стильбена и фенантрена. Образование плато в области 350 – 450 нм характерно только для фотолиза стильбена в водных растворах; в органических растворителях оно не наблюдается. Таким образом, мы заключаем, что образование поглощения в области 350 – 450 нм является характерным признаком фотодимеризации по Дильсу-Альдеру (Схема 20).

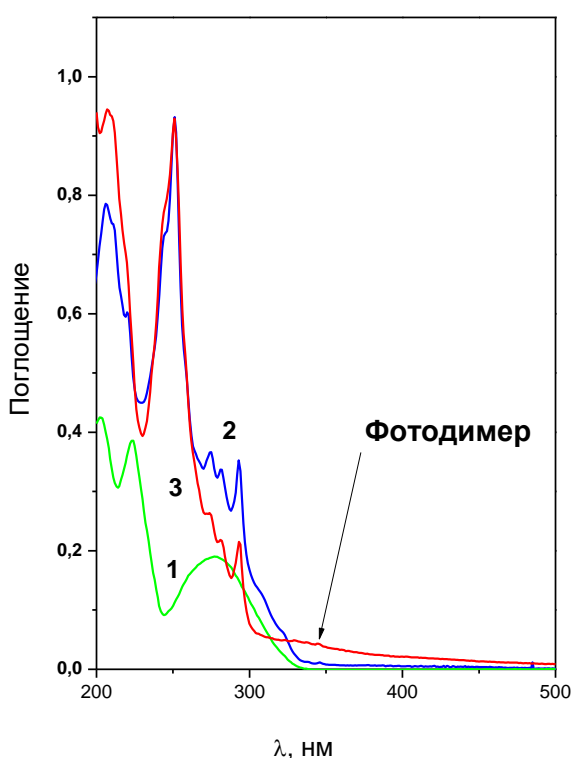


Рисунок 34. Спектры УФ-поглощения в водных растворах: *цис*-стильбен (1), фенантрен (2) и продукт длительного (2 часа) фотолиза (313 нм) *цис*-стильбена (3). 1 см кювета естественное содержание кислорода.

3.2. Фотохимия стильбена в поликристаллическом состоянии

До нашей работы в литературе отсутствовала информация о фотолизе *транс*-стильбена в кристаллическом состоянии. Это связано с низкими квантовыми выходами соответствующих процессов. Нам удалось получить количественную информацию о фотохимии твердого *транс*-

стильбена. Для этого готовились, образцы, подобные используемым в ИК-спектроскопии: целевое соединение диспергировалось в КВг (см. Экспериментальную часть, п. 2.2.). Приготовленные таблетки исследовали с помощью люминесцентной и УФ-спектроскопии.

Оба метода продемонстрировали протекание фотохимической реакции. Типичные результаты представлены на рисунке 35.

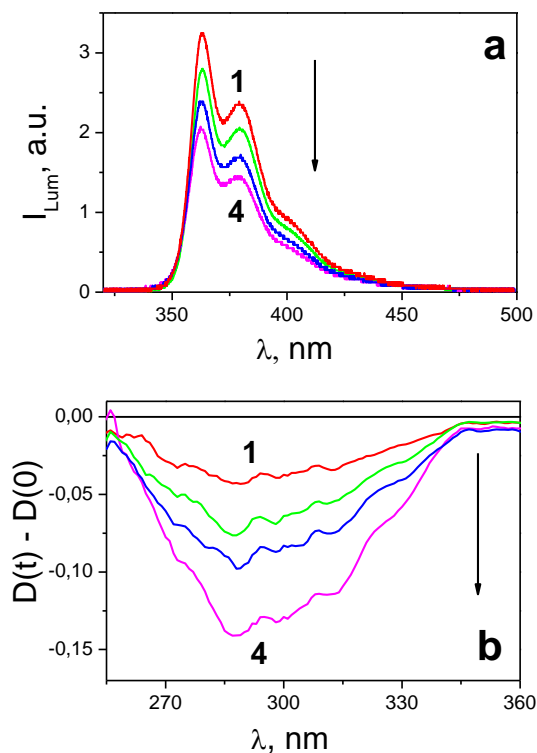


Рисунок 35. Фотолиз (313 nm) транс-стильбена в таблетках КВг. (а) – изменения в спектрах люминесценции. Кривые 1-4 соответствуют 0; 300; 900; 2100 секундам излучения. (б) – дифференциальные изменения в УФ-спектрах. Кривые 1-4 соответствуют 20; 50; 100; 1400 секундам излучения (образцы для а и б были разные).

Исходный спектр люминесценции транс-стильбена (кривая 1 на рис.35а) содержит разрешенные пики с максимумами при 363 и 379 нм и плечо в области 400 нм, тогда как в спектре, записанном в растворе (кривая 3 на рисунке 32) полосы не разрешаются. Как интенсивность люминесценции (рисунок 35а), так и УФ-поглощение (рисунок 35б; приведен дифференциальный спектр поглощения) образцов уменьшались в процессе облучения. Наблюдаемые спектральные изменения соответствуют транс-цис-изомеризации и установлению равновесия между транс- и цис-изомерами. Спектральные изменения, характерные для

фотоциклизации или фотодимеризации (см. рисунки 33b и 34 для сравнения), не наблюдались. Поэтому мы заключаем, что реакция *транс-цис*-фотоизомеризации является единственной реакцией, протекающей в кристаллическом *транс*-стильбене.

Таблица 3. Квантовые выходы (ϕ) *транс-цис*-изомеризации стильбена в разных условиях.

Образец	Раствор в CH ₃ CN	Таблетки KBr	Пористые стекла PS2	Аддукт-1
ϕ	0.5 ^b	0.008	0.2	0.2
D _{поре} ^a , нм			7	1
% активных молекул	100	2	40	40

^aD_{поре} - средний диаметр пор для пористых структур

^b взят из [27].

Квантовый выход *транс-цис*-фотоизомеризации оценивали по формулам 1, 2 (п. 2.3.). Значения квантовых выходов для всех систем, описанных в этой работе, собраны в Таблице 3. Квантовый выход фотоизомеризации поликристаллического *транс*-стильбена довольно мал (примерно на два порядка ниже, чем в растворе). Уменьшение квантового выхода в твердой фазе можно объяснить особенностями механизма фотолиза. Фотоизомеризация стильбенов происходит через короткоживущее промежуточное состояние (так называемое «90° (скрученное) состояние» [182-185]), в котором бензольные кольца расположены в перпендикулярных плоскостях. Достижение этого состояния требует наличия большого свободного объема. Поэтому в случае кристаллического *транс*-стильбена могут вступать в реакцию только молекулы, расположенные на поверхности небольших поликристаллов, диспергированных в таблетку KBr. Сделав простое предположение о том, что квантовый выход пропорционален числу молекул, которые имеют достаточно свободного пространства для протекания реакции, можно оценить, что число «активных» молекул составляет около 2%.

3.3. Синтез аддукта MOF-1 с транс-стильбеном (Аддукт-1)

Синтез и характеристика супрамолекулярного аддукта MOF-1 с *транс*-стильбеном (далее – Аддукт-1) проведены С.А. Сапченко при участии Д.Г. Самсоненко (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН).

Методика синтеза. Для синтеза Аддукта-1 MOF-1 (0.1 г) и *транс*-стильбен (C₁₄H₁₂) в 10-кратном молярном избытке (0.13 г) помещали в ампулу, откачивали воздух и нагревали до 105 °С в течение 24 часов. Ацетонитрил, в котором MOF-1 не растворяется, использовали для промывки аддукта от остаточного *транс*-стильбена. Затем образовавшийся аддукт отжимали между двумя листами фильтровальной бумаги и высушивали под воздухом. Полученный Аддукт-1 представляет собой бледно-желтые кристаллы.

Физические свойства Аддукта-2. Элементный анализ Аддукта-1 показал, что на одну формульную единицу MOF-1 приходится три молекулы стильбена. Предполагаемая формула аддукта [Zn₄(DMF)(ur)₂(NDC)₄]×5DMF×H₂O×3(C₁₄H₁₂). Рассчитано. С 62.7, Н 4.6, N 6.3; найдено С 62.4, Н 4.5, N 6.2.

Отсутствие остаточного растворителя (ацетонитрила) в порах MOF-1 подтверждали с помощью ИК-спектроскопии. Полоса колебания тройной связи ацетонитрила (2240-2260 см⁻¹) не проявлялась в ИК-спектре Аддукта-1, что свидетельствовало об отсутствии CH₃CN.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла Аддукта-1 показывает, что три независимые молекулы *транс*-стильбена расположены в одной большой элементарной ячейке каркаса (рисунок 36).

Рентгеновская кристаллография. Для установления структуры Аддукта-1 был использован CCD-дифрактометр Bruker – Nonius X8Apeх с излучением Mo-Kα (λ = 0,71073 Å). Коррекция поглощения на основе интенсивностей эквивалентных отражений проводилась с использованием программы SADABS [176-180]. Структуры были решены с использованием пакета программ SHELX-97 [175]. Положения атомов водорода 2,6-нафталиндикарбоксилата, лигандов уротропина и гостевого *транс*-стильбена были рассчитаны геометрически и уточнены с помощью жесткой модели. Кристаллические данные для [Zn₄(dmf)(ur)₂(ndc)₄]·3C₁₄H₁₂: моноклинная, P 2₁/n, a = 12.2950 (4), b = 30.7547 (10), c = 24.7649 (9) Å, β = 97.530 (1)°, V = 9283.6 (5) Å³, Z = 4, T = 100 (2) К, ρ_{calc} = 1.440 г см⁻³, R₁ = 0.1089 (для отражений с I > 2σ (I)). Атомы двух карбоксилатных групп фрагментов ndc²⁻ и координированного лиганда dmf разупорядочены по двум наполовину занятым положениям. Кристаллографические данные и детали уточнения структуры приведены в таблице S1 (Приложение). Некоторые межатомные расстояния и

валентные углы приведены в таблице S2 (Приложение). Монокристаллическая рентгеновская кристаллография показывает, что структура каркаса в Аддукте-1 аналогична исходной структуре MOF-1. 1D-каналы заполнены молекулами транс-стильбена (3 молекулы на формульную единицу, рисунок 36). Не существует специфических взаимодействий ни между гостевыми молекулами, ни между гостевыми молекулами и каркасом.

Отсутствие остаточного растворителя (ацетонитрила) в порах MOF-1 подтверждали с помощью ИК-спектроскопии. Полоса валентных колебаний тройной связи C–N ($2240\text{--}2260\text{ см}^{-1}$) не проявилась в ИК-спектре Аддукта-1.

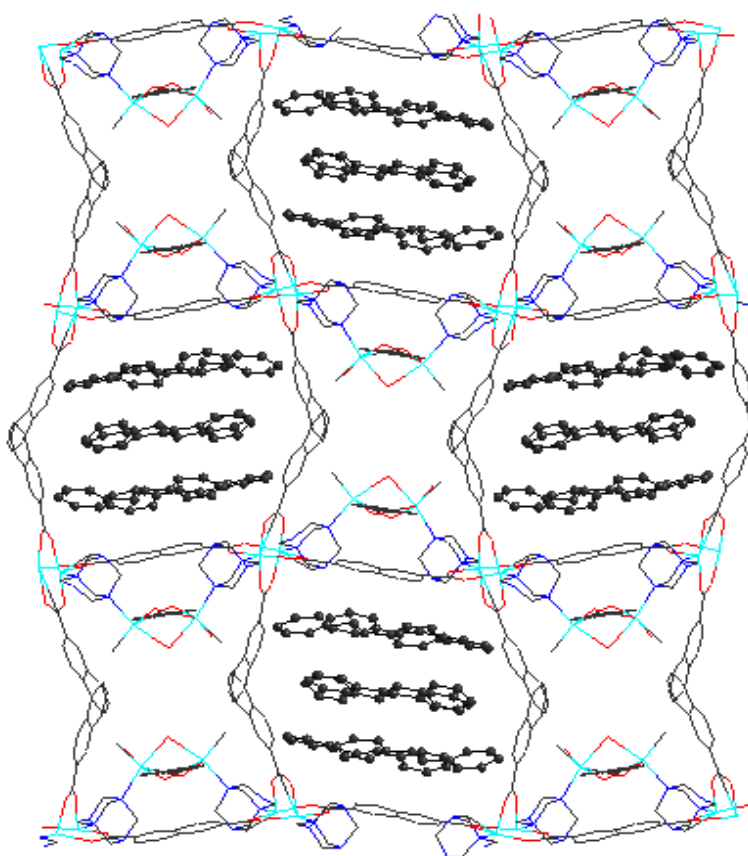


Рисунок 36. Фрагмент структуры Аддукта-1. Вид вдоль кристаллографической оси *a*. Для улучшения восприятия атомы водорода не показаны.

3.4. Фотохимия Аддукта-1

Фотофизические и фотохимические свойства MOF-1 и Аддукта-1 изучались аналогично случаю свободного *транс*-стильбена, т.е. с использованием образцов, полученных диспергированием целевых веществ в таблетки KBr. Координационный полимер имеет свою собственную люминесценцию (кривая 2 на рисунке 37) с максимумом на 422 нм [146]. Спектр

люминесценции MOF-1 частично накладывается на спектр *транс*-стильбена (кривая 1 на рисунке 37). Спектр эмиссии Аддукта-1 (кривая 3 на рисунке 37) имеет вид асимметричной полосы с максимумом на 405 нм и плечом в области 390 нм. Спектр аддукта не является суммой спектров MOF-1 и *транс*-стильбена, что указывает на существенное взаимодействие между координационным полимером и гостевыми молекулами. Поскольку спектры излучения всех веществ накладываются друг на друга, мониторинг фотохимической реакции с использованием спектроскопии люминесценции представляется невозможным.

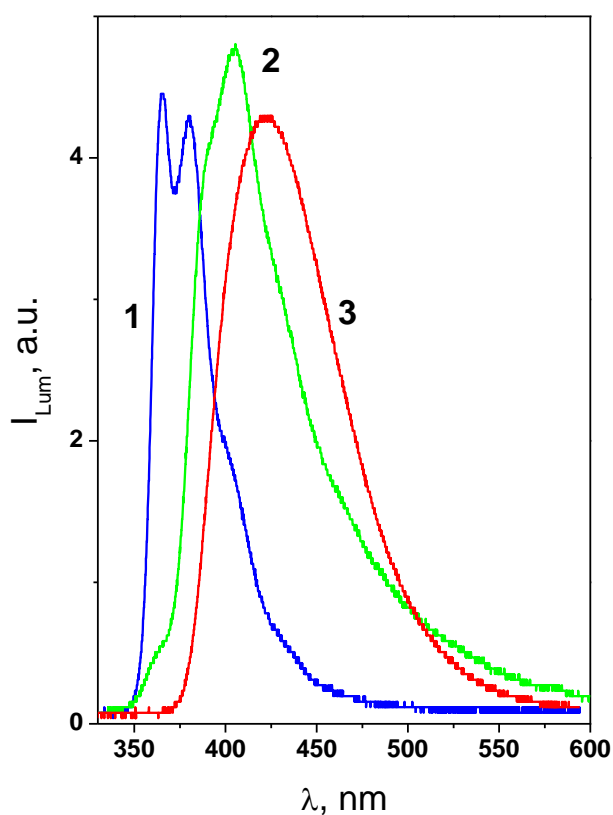


Рисунок 37. Спектры люминесценции *транс*-стильбена (1), MOF-1 (2) and Adduct-1 (3) в таблетках KBr.

MOF-1 не проявляет фотохимических свойств даже при длительном облучении, тогда как Аддукт-1 является фотохимически активным. Изменения в УФ-спектрах таблеток KBr с диспергированным Аддуктом-1 в процессе облучения показаны на рисунке 38 (приведен дифференциальный спектр). Как и в случае фотолиза *транс*-стильбена в кристаллическом состоянии (рисунок 35), наблюдается только уменьшение поглощения в диапазоне 260 -340 нм.

Спектральные изменения соответствуют *транс-цис*-изомеризации стильбена, включенного в структуру аддукта. В результате устанавливается равновесие между *транс*- и *цис*-изомерами при облучении. Никаких проявлений дальнейших фотореакций (фотоциклизации *цис*-стильбена или фотодимеризации *транс*-стильбена, см. Схему 20), характерных для растворов, не обнаружено.

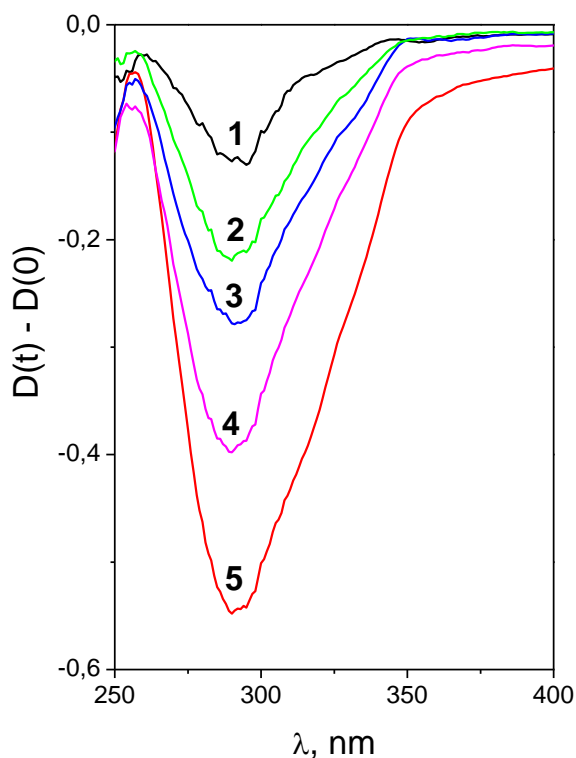


Рисунок 38. Дифференциальные изменения в УФ-спектре, вызванные облучением (313 нм) аддукта-1. Кривые 1 - 5 соответствуют 5; 10; 40; 100; 700 с облучения.

Квантовый выход *транс-цис*-изомеризации стильбена, входящего в состав Аддукта-1, оценивался на начальной стадии фотолиза (т.е. когда еще не произошло накопления достаточного количества *цис*-стильбена). Он оказался равным 0.2. Эта величина на порядок выше, чем для поликристаллического *транс*-стильбена (таблица 3).

Для сравнения был проведен фотолиз *транс*-стильбена, помещенного в поры пористого стекла (использовался метод пропитки). Средний размер пор составлял 7 нм. Дифференциальные спектры поглощения для этого случая приведены на рисунок 39. Как и в случае поликристаллического *транс*-стильбена и Аддукта-1, наблюдалось уменьшение поглощения полос стильбена, интерпретированное как проявление обратимой *транс-цис*-фотоизомеризации и

установление фотостационарного состояния. Квантовый выход *транс-цис*-фотоизомеризации был оценен по начальном участке фотолиза величиной 0.2, что совпадает со случаем Аддукта-1.

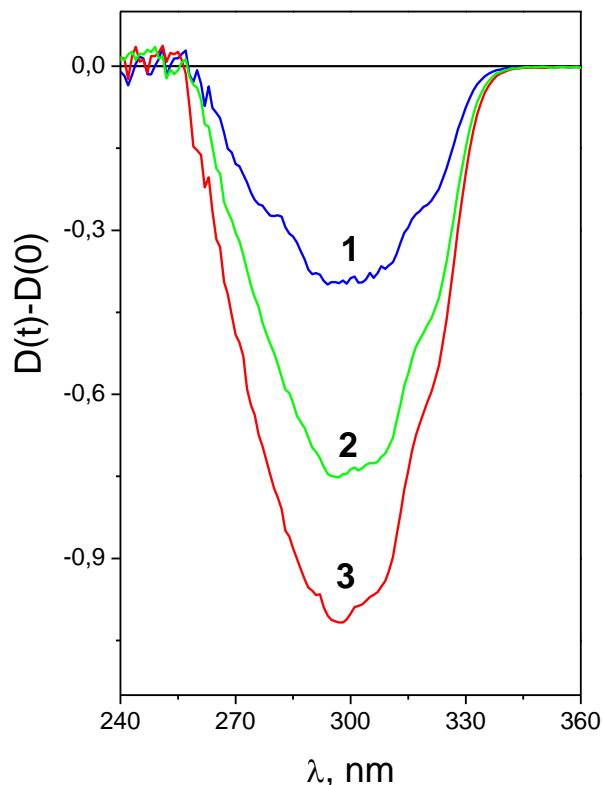


Рисунок 39. Дифференциальные изменения в УФ-спектре вызванные облучением (313 нм) *транс*-стильбена в пористом стекле PS-2. Кривые 1 - 3 соответствуют 5; 40; 700 с облучения.

Таким образом, квантовые выходы *транс-цис*-фотоизомеризации стильбена (Табл. 3) уменьшаются в ряду:

(Растворитель) > (Пористое стекло) ~ (Аддукт-1) > (Поликристалл).

Этот ряд значений имеет простое объяснение. Как уже упоминалось ранее, фотоизомеризация стилбена требует значительного свободного объема. Поэтому самый низкий квантовый выход наблюдается в случае кристаллических образцов, для которых возможны только поверхностные реакции. В случае Аддукта-1 и пористых стекол мы имеем 2.5-кратное падение квантового выхода по сравнению с растворителем. Это может объясняться двумя причинами.

Первая возможная причина - геометрическая. Можно предположить, что падение квантового выхода связано с невозможностью достичь того, чтобы все возбужденные молекулы

транс-стильбена достигли «скрученного» промежуточного состояния. Исходя из этого предположения, мы можем заключить, что только 40% молекул стильбена являются «активными». В случае пористого стекла средний диаметр пор достаточно большой (7 нм [168], а размер молекулы *транс*-стильбена составляет $11 \times 5 \text{ \AA}$). Однако структура пористого стекла не является регулярной. Из-за этого не все молекулы *транс*-стильбена, внедренные в поры, могут занимать позиции, которые благоприятны для образования «скрученного» состояния. В случае Аддукта-1 структура соединения является регулярной (рисунок 36). Возможно, что только молекула *транс*-стильбена, расположенная между двумя другими, имеет благоприятную возможность для реакции.

Второй возможной причиной падения квантового выхода является взаимодействие между молекулами гостя и хозяина, которое изменяет скорости фотофизических процессов (например, ускоряет внутреннюю конверсию). На наш взгляд, для случая Аддукта-1 более вероятным является объяснение, основанное на геометрическом факторе.

Как для Аддукта-1, так и для стильбена в пористом стекле мы не обнаружили признаков фотодеградаци (образования фенантрена или фотодимера) в ходе продолжительного фотолиза. Таким образом, фотостабильность стильбена, входящего в состав аддукта, намного выше, чем в растворе.

3.5. Заключение по разделу

Создан фотохромный аддукт *транс*-стильбена с металл-органическим каркасом. Выбор *транс*-стильбена для первых экспериментов по созданию фотохромных супрамолекулярных аддуктов был обусловлен его доступностью, дешевизной и хорошей изученностью фотохимии. Синтезированный аддукт проявил высокую фотохимическую активность: квантовый выход *транс-цис* изомеризации оказался довольно близок к величине для растворов и на порядок выше, чем для поликристаллического состояния исходного фотохрома. Вторым полезным свойством аддукта оказалось отсутствие побочных фотохимических реакций, приводящих к фотодеградаци. Таким образом, мы продемонстрировали перспективность избранного подхода к созданию гибридных фотохромных материалов. Ясно, однако, что стильбен не перспективен в качестве фотохрома для практического использования ввиду отсутствия окраски фотоиндуцированной формы. Поэтому в качестве следующего шага мы попытались создать фотохромный аддукт металл-органического каркаса с диарилэтенем.

ГЛАВА 4. ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА 2,3-ДИАРИЛЦИКЛОПЕНТ-2-ЕН-1-ОНА

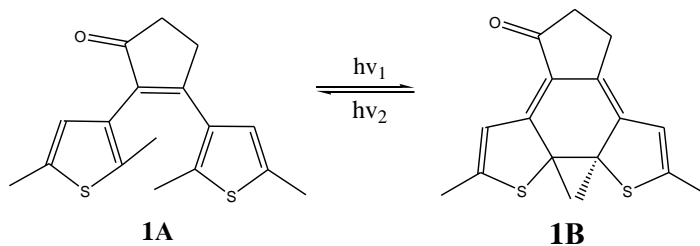


Схема 21. 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-он) в бесцветной (**1A**) и окрашенной (**1B**) формах.

4.1. Постановка задачи

Для второго эксперимента по созданию аддуктов органических фотохромов с MOF мы выбрали соединение из класса 2,3-диарилциклопентенонов (далее для обозначения этого класса соединений мы будем использовать английскую аббревиатуру DCP) - 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-он) (диарилциклопентенон **1A**, схема 21). DCP были впервые синтезированы в группе В.З. Шириняна (ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, см. соответствующий раздел Обзора литературы). Они обладают типичным для диарилэтенон фотохромизмом Р-типа, обусловленным фотохимически обратимой реакцией замыкания цикла (схема 21). DCP, как и большинство диарилэтенон, сохраняют фотохромные свойства в твердом состоянии. Преимуществом DCP является то, что они легко по сравнению с другими диарилэтенами вступают в реакции модификации циклопентенонового кольца. Это позволяет получать семейства соединений и исследовать корреляции «структура – свойства» [86]. Фотостабильность DCP в растворах как правило невысока. Для наших целей это представлялось положительным фактором – мы надеялись, что помещение **1A** в полость металл-органического координационного полимера повысит его фотостабильность.

Для того, чтобы сравнивать особенности фотохимии DCP в аддуктах и свободном состоянии, нам, как и в случае стильбена, было недостаточно имевшейся в литературе информации о механизме фотохромных и побочных реакций. Более того, количественные данные о фотохимии **1A** в растворах, полученные разными методами, сильно отличались между собой [85, 169], что никак не было прокомментировано авторами. Поэтому мы провели работу по изучению фотохимии **1A** в ацетонитриле, имея в виду три аспекта:

- а). воспроизведение количественных характеристик фотохромного процесса;
- б). исследование особенностей механизма методом лазерного импульсного фотолиза;

с). исследование фотодеградации.

4.2. Фотохромизм соединения 1A

Электронный спектр поглощения соединения **1A** в ацетонитриле, показанный на рисунке 40а (кривая 1), совпадает с приведенным в работе [85].

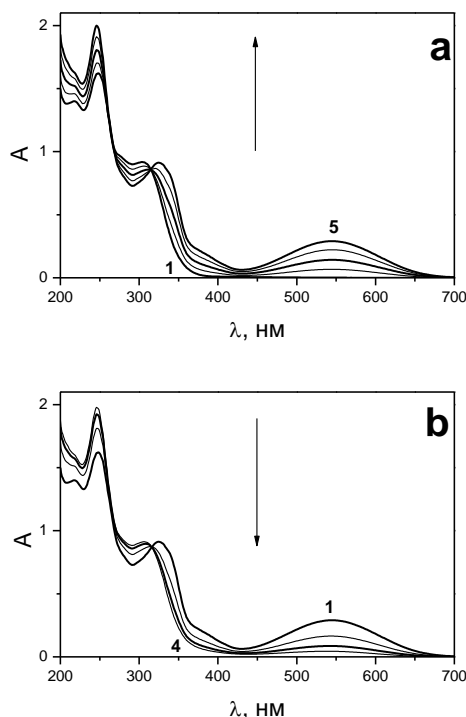


Рисунок 40. Изменения ЭСП 1.0×10^{-4} М раствора соединения **1** в CH_3CN в ходе облучения. Кювета 1 см, естественное содержание кислорода. **a** – фотоокрашивание в ходе облучения образца в области на 313 нм; кривые 1 - 5 соответствуют 0, 20, 60, 120, 200 с облучения. **b** – фотообесцвечивание в ходе фотолиза в области 546 нм; кривые 1 - 4 соответствуют 0, 20, 60, 120 с облучения.

Спектр состоит из двух полос с максимумами на 245 и 309 нм с молярными коэффициентами поглощения 1.9×10^4 и $8.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно. К фотоокрашиванию приводит облучение в области 313 нм. Исходный раствор соединения **1A** бесцветный, при облучении появляется фиолетовое окрашивание. При фотолизе формируется полоса с максимумом на 547 нм (рисунок 40а), при этом сохраняется изобестическая точка на длине волны 315 нм. Фотоокрашивание связано с образованием закрытой формы **1B** (схема 21) [85]. Как и для всех диарилэтенов, реакция **1A** \rightarrow **1B** протекает не полностью, а до достижения

фотостационарного состояния. Это объясняется поглощением УФ-излучения возникшей в ходе фотолиза закрытой формой **1В**, что приводит к обратной фотохимической реакции. Облучение окрашенного образца в видимой спектральной области (530 нм), где свет поглощается только закрытой формой, приводит к восстановлению спектра соединения **1А** с сохранением той же самой изобестической точки, что и в прямом процессе (рисунок 40b).

4.3. Квантовые выходы прямой и обратной реакций и молярный коэффициент поглощения закрытой формы соединения **1**

Квантовые выходы реакций закрытия (ϕ_{AB}) и раскрытия цикла (ϕ_{BA}) и молярный коэффициент поглощения (ϵ_B) закрытой формы в максимуме ее полосы поглощения (530 нм) для соединения **1** ранее были измерены в работах [85] и [169]. В работе [85] приведены следующие значения соответствующих величин: 0.27, 0.065 и $1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. В работе [169] были получены близкие значения квантовых выходов ϕ_{AB} и ϕ_{BA} (0.23 и 0.089), а значение ϵ_B сильно отличалось ($4600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). В работе [85] параметры определяли на основании спектрофотометрических данных с использованием формулы, фактически полученной в предположении о том, что закрытая форма не поглощает в УФ-области спектра (см. Приложение 2). В нашем случае это заведомо не так. В работе [169] величину ϵ_B находили методом, который включал испарение облученного раствора и получение оптических и ЯМР-спектров остатка. Чтобы произвести выбор между двумя приведенными выше наборами параметров, мы определили ϕ_{AB} , ϕ_{BA} и ϵ_B методом УФ-спектроскопии.

Для спектрофотометрического определения квантовых выходов и молярного коэффициента поглощения закрытой формы использовали фотокинетический метод, описанный в публикации [187]. Этот метод применяли, в частности, для исследования фотохромизма диарилциклопентенонов [188]. Анализ кинетических кривых фотоокрашивания и фотообесцвечивания (рисунок 38) производили, пользуясь следующими уравнениями [189]:

$$\frac{dA_{530}}{dt} = \phi_{AB} \epsilon_{313} L C_0 \epsilon_{530} L I_{313} F_{313} - (\phi_{AB} + \phi_{BA}) \epsilon_{313} L I_{313} F_{313} A_{530} \quad (3)$$

$$\frac{dA_{530}}{dt} = -\phi_{BA} \epsilon_{530} L I_{530} (1 - 10^{-A_{530}}) \quad (4)$$

где ϵ_{313} - молярный коэффициент поглощения в области изобестической точки (313 нм), ϵ_{530} - молярный коэффициент поглощения закрытой формы при длине волны 530 нм, L - длина

оптического пути, C_0 – начальная концентрация соединения 1, I_{313} интенсивность падающего излучения, A_{530} и $F_\lambda = (1-10^{-A_\lambda})/A_\lambda$ – поглощение и фотокинетический фактор на длине волны λ соответственно.

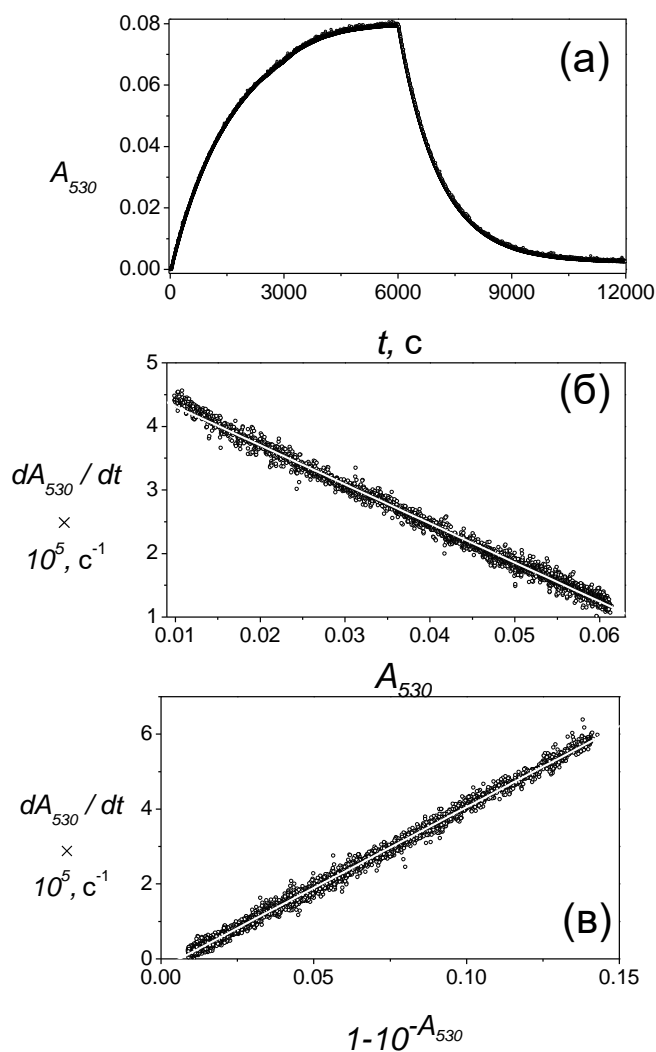


Рисунок 41. Кинетический анализ фотохромных превращений соединения 1: (а) – фотокинетические кривые (530 нм) окрашивания и обесцвечивания (участок возрастания поглощения соответствует фотоокрашиванию при облучении длиной волны 313 нм, участок снижения поглощения – фотообесцвечиванию при облучении длиной волны 530 нм; (б) и (в) – анализ данных согласно уравнениям (3) и (4) соответственно. Точки – экспериментальные данные, белые линии внутри массива экспериментальных точек – аппроксимирующие прямые.

Уравнение (3) описывает рост поглощения в максимуме полосы закрытой формы (530 нм) при облучении образца в области изобестической точки. Обесцвечивание регистрировали при

длине волны 530 нм при облучении образца светом с той же длиной волны. В видимой области спектра поглощает только закрытая форма. Фотообесцвечивание описывается уравнением (4). Уравнения (3) и (4) получены в предположении, что квантовый выход обратной реакции не зависит от длины волны облучения, что, как правило, выполняется в случае диарилэтенон.

Уравнения (3) и (4) линеаризовали путем построения зависимости производной $\frac{dA_{530}}{dt}$ от величины A_{530} при фотоокрашивании и от значения $(1 - 10^{A_{530}})$ при фотообесцвечивании (рисунок 41б, в). На основании параметров прямых находили величины Φ_{AB} , Φ_{BA} и ϵ_{530} . По тангенсу угла наклона прямой, полученной с помощью линеаризованной формы уравнения (3), и точке отсечения на оси ординат определяли сумму квантовых выходов $\Phi_{AB} + \Phi_{BA}$ и произведение $\epsilon_{530}\Phi_{AB}$ соответственно, а по тангенсу угла наклона прямой, отвечающей уравнению (4), находили произведение $\epsilon_{530}\Phi_{BA}$. Искомые величины рассчитывали, решая соответствующую систему уравнений. Результаты трех независимых экспериментов усредняли. Так были получены значения Φ_{AB} , Φ_{BA} и ϵ_{530} , равные соответственно 0.30 ± 0.03 , 0.07 ± 0.01 и $4300 \pm 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Полученные величины квантовых выходов согласуются с данными [85] и [169]. Молярный коэффициент поглощения закрытой формы ϵ_{530} хорошо согласуется с данными [169], но в 2.5 раза меньше значения, приведенного в работе [85]. Примененный нами фотокинетический метод по трудоемкости намного проще описанного в [169], поскольку последний требует проведения предварительной подготовки облученных образцов. Причины расхождения с данными работы [85] рассмотрены в Приложении 2.

4.4. Фотодеградация соединения 1

Соединение 1 не обладает высокой фотостабильностью. После нескольких циклов окрашивание-обесцвечивание (313 – 546 нм) происходят необратимые изменения спектра поглощения. На рисунке 42 показаны изменения спектра в ходе третьего фотохимического цикла окрашивание – обесцвечивание. Из рисунка видно, что восстановление исходного спектра формы 1А не является полным (кривая 4 на рисунке 42). Полоса с максимумом на длине волны 247 нм трансформируется в плечо, поглощение в области 270-330 нм существенно уменьшается, и начинает появляться новая полоса в области 400 нм. Видимым проявлением фотодеградации является слабое светло-коричневое окрашивание раствора. По результатам экспериментов с обескислороженными образцами было определено, что скорость фотодеградации не зависит от

содержания кислорода в растворе. Следовательно, механизм фотодеградации не связан с реакциям синглетного кислорода, образующегося при тушении растворенным кислородом триплетно-возбужденного состояния открытой формы (см. ниже – пункт 4.5.).

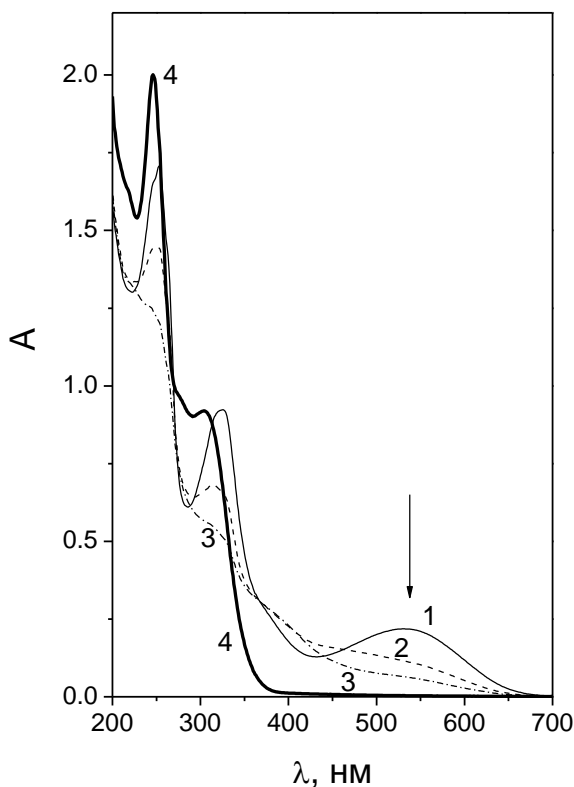


Рисунок 42. Фотодеградация соединения **1** в CH_3CN . Изменения УФ-спектра в ходе третьего фотохимического цикла. Кювета 1 см, естественное содержание кислорода, начальная концентрация соединения **1** 1.0×10^{-5} М. Облучение образца, содержащего закрытую форму (**1B**) в области 546 нм. Кривые 1 - 3 соответствуют 0, 60, 100 с облучения. Кривая 4 – начальный спектр открытой формы **1A**.

Ранее сообщалось, [190] что диарилэтены, содержащие тиофеновые кольца, могут терять фотоактивность за счет образования нескольких продуктов побочных реакций. Одним из них является так называемый «диатропный» побочный продукт (dyotropic by-product [191]). Предполагаемая структура этого побочного продукта для Соединения **1** показана на схеме 22. Образование этого продукта в ходе мономолекулярной реакции, по-видимому, является главным путем фотодеградации Соединения **1**. Образование других побочных продуктов, аналогичных зарегистрированным в [192] для случая диарилэтенев, содержащих атомы водорода в

положениях 2 и 2' тиофеновых колец, невозможно для случая Соединения **1**, содержащего метильные группы в этих положениях.

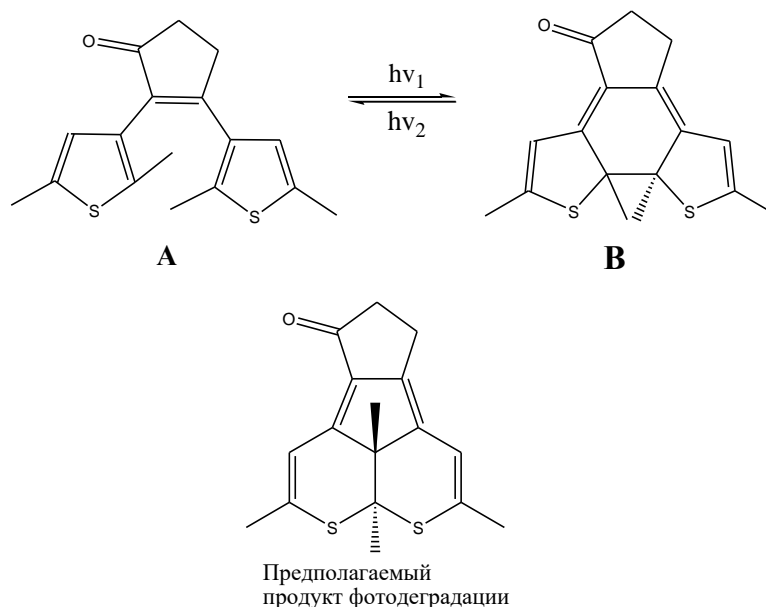


Схема 22. 2,3-диарилцклопентенон **1** (бесцветная форма **A** и окрашенная форма **B**) и предполагаемый продукт фотодegradации.

4.5. Лазерный импульсный фотолиз соединения 1A

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу 1A наблюдалось возникновение и гибель промежуточного поглощения. Характерное время образования промежуточного поглощения было меньше, чем временное разрешение установки (50 нс). Характерное время спада промежуточного поглощения зависело от наличия в образце растворенного кислорода (рисунок 43). Этот факт указывает на то, что промежуточное поглощение принадлежит триплетному состоянию открытой формы 1A.

В случае образцов с естественным содержанием кислорода (2.4×10^{-3} М в насыщенном воздухе CH_3CN при 298 К [193]) промежуточное поглощение исчезало по кинетическому закону первого порядка с константой скорости $(4.5 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ с}^{-1}$. В предположении, что время жизни определяется тушением триплетта **1A** кислородом, можно вычислить константу скорости тушения, равную $(1.9 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Это значение на порядок меньше константы диффузионно-контролируемой реакции в ацетонитриле при комнатной температуре ($k_D = 1.9 \times 10^{10} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [194]).

Константы скорости порядка $0.1k_D$ типичны для тушения триплетных состояний ароматических соединений кислородом [195].

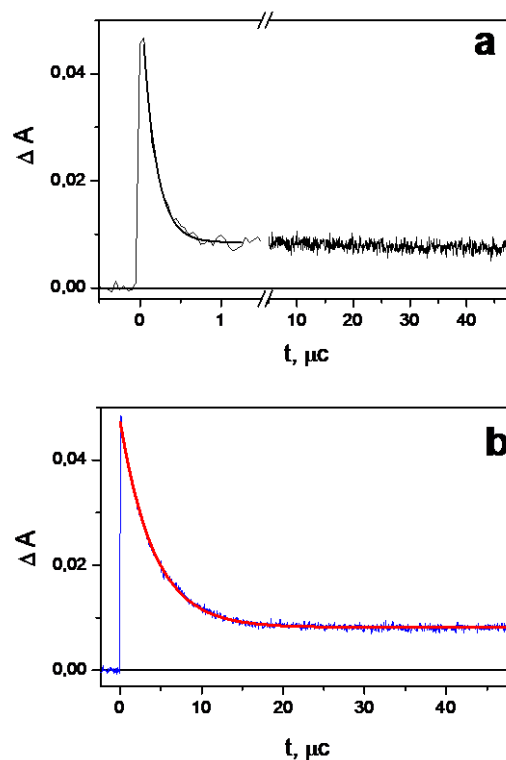


Рисунок 43. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) **1A** (2×10^{-4} М в CH_3CN , кювета 1 см). Кинетические кривые на длине волны 440 нм. **a** – раствор с естественным содержанием кислорода; **b** – Деаэрированный раствор. Кривые с шумом – эксперимент, кривые без шума – моноэкспоненциальная аппроксимация (в случае **b** аппроксимирующая кривая фактически совпадает с экспериментальной кривой).

Тушение триплетных состояний ароматических молекул кислородом приводит к образованию синглетного кислорода $\text{O}_2^*(^1\Delta_g)$ [196]. Вероятность образования синглетного кислорода лежит в интервале между 0.25 и 1 [194, 197]. Время жизни синглетного кислорода в ацетонитриле зависит от природы сенсбилизатора; его предельное значение при стремлении концентрации сенсбилизатора и интенсивности возбуждающего излучения к нулю составляет 80 мкс [198]. В нашем случае скорость фотодеструкции исходного соединения вообще не зависела от наличия кислорода в растворе. Это означает, что реакция между $\text{O}_2^*(^1\Delta_g)$ и **1A** (или **1B**) не вносит вклада в фотодеградацию.

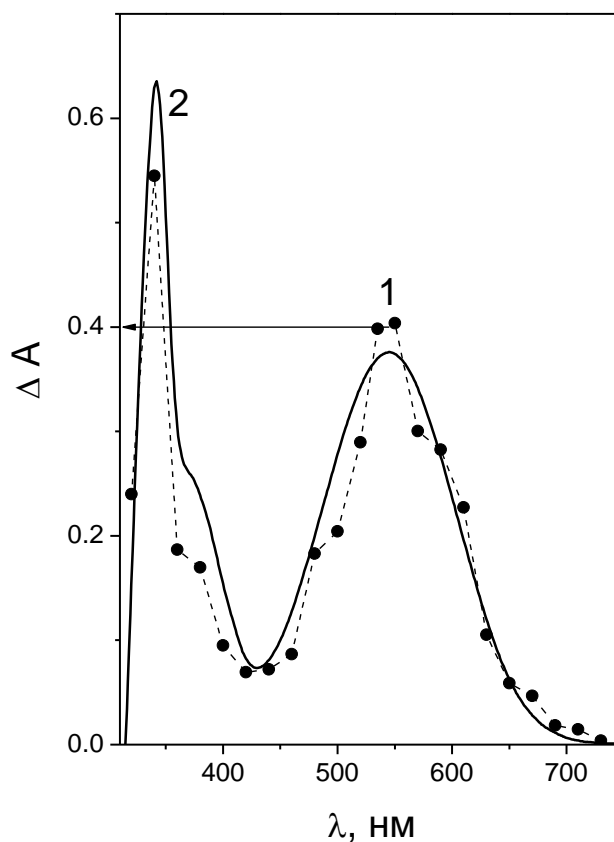


Рисунок 44. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) **1A** (2×10^{-4} М в CH_3CN , кювета 1 см, естественное содержание кислорода). Кривая 1 – спектр промежуточного поглощения (экспериментальные точки и В-сплайн), записанный через 10 мкс после лазерного импульса (после окончания быстрого процесса, показанного на рисунке 43а). Кривая 2 – нормированная разность спектров **1B** и **1A**, взятых из стационарных экспериментов.

После окончания быстрого процесса в кислородосодержащих растворах на кинетических кривых промежуточного поглощения оставалась не зависящая от времени компонента (рисунок 43а). Спектр этого остаточного поглощения приведен на рисунке 44 (кривая 1). Этот спектр содержит полосы с максимумами в области 340 и 440-450 нм; его форма удовлетворительно согласуется с разностью спектров поглощения закрытой и открытой форм соединения **1** (кривая 2 на рисунке 44).

Согласно полученным экспериментальным данным, концентрация кислорода в растворе не влияет на выход закрытой формы. Следовательно, триpletное состояние **1A** не может быть предшественником закрытой формы **1B**. Итак, открытая форма **1A** переходит в закрытую форму

1В с характерным временем, которое заведомо меньше временного разрешения экспериментальной установки (50 нс). Согласно данным экспериментов по сверхбыстрой кинетической спектроскопии времена процесса закрытия кольца для типичных диарилэтенон лежат в интервале 1-100 пс [199-202]. В нашем случае поглощение светового кванта открытой формой **1А** инициирует параллельные процессы циклизации в закрытую форму **1В** и интеркомбинационной конверсии.

В обескислороженных растворах триплетное состояние **1А** полностью исчезает за время 30 мкс (рисунок 43b). Спектры промежуточного поглощения на разных временах приведены на рисунке 45а. Спектр, соответствующий временной задержке, превышающей характерное время гибели триплетного состояния (кривая 6 на рисунок 45а), совпадает с конечным спектром в кислородсодержащих растворах; он соответствует закрытой форме **1В**. Вычитая кривую 6 из остальных спектров рисунок 45а, можно проследить временную эволюцию спектра Т-Т поглощения открытой формы **1А** (рисунок 45b). Спектр имеет максимум на длине волны 420 нм и плечо в области 550-650 нм.

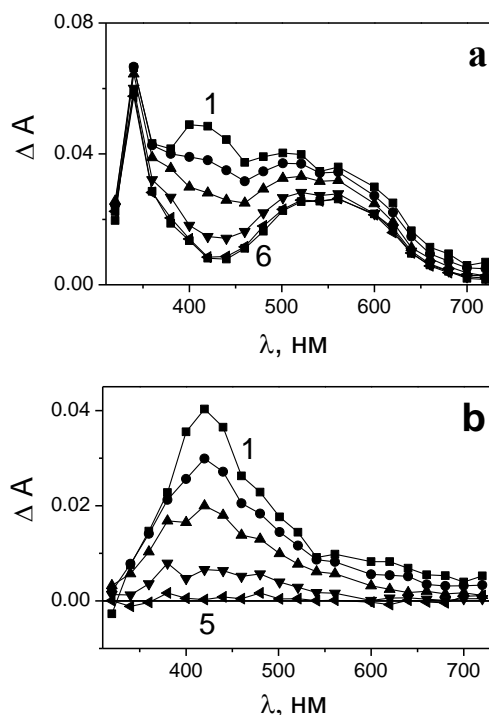


Рисунок 45. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) **1А** (2×10^{-4} М в CH_3CN , кювета 1 см, обескислороженный раствор). **а** – спектры промежуточного поглощения. Кривые 1-5 – спектры

через 0.4; 1.6; 3.2; 8, 18; 40 мкс после лазерного импульса. **b** – дифференциальные спектры, полученные из кривых 1-5 Рис. 45а вычитанием последнего спектра (кривая 6 на Рис. 45а).

T-T поглощение исчезает по кинетическому закону первого порядка (результат моноэкспоненциальной аппроксимации приведен на рисунок 43b). Следовательно, T-T аннигиляция не вносит заметного вклада в процесс гибели триплетного состояния. Времена гибели триплетов, определенные на разных длинах волн регистрации, совпадают в пределах экспериментальной точности. Эффективная константа скорости гибели (k_1) составляет $(2.4 \pm 0.4) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Гибель триплетного состояния по кинетическому закону первого порядка может определяться различными процессами. Одним из них является тушение остаточным кислородом. Константа скорости тушения триплетного состояния **1A** кислородом нами уже измерена; она равна $1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Принимая во внимание тот факт, что концентрация остаточного кислорода в ацетонитриле после продувки аргоном не превышает 1% [194], можно оценить, что эффективная константа скорости первого порядка для этого процесса не должна превышать $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. То есть, тушение остаточным кислородом может обеспечивать гибель примерно 20% триплетов. Другими процессами, ответственными за гибель триплетов **1A**, могут быть интеркомбинационная конверсия в исходное состояние и тушение примесями.

Как правило, фотоциклизация диарилэтиенов протекает через синглетное состояние [203]. Обычно в случае образования триплетного состояния диарилэтена оно не переходит в закрытую форму [203]. Однако известны (хотя и редкие) исключения. Так, в работе [204] зафиксировали триплетный путь фотоциклизации для 1,2-бис(2-метилбензотиофен-3-ил)малеимида. В работе [205] сообщалось о фотоциклизации 1,2-бис(2-метил-3-бензотиенил)перфторциклопентена с использованием ксантона в качестве триплетного сенсбилизатора. В нашем случае триплетный механизм фотоциклизации не наблюдался, равно как и фотодеградация, вызванная синглетным кислородом, возникшим при тушении триплетного состояния **1A**.

4.6. Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия соединения **1**

Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии проводились с возбуждением на длине волны 320 нм. В ходе импульсных экспериментов с фотохромными соединениями важно быть уверенным в том, что в ходе накопления сигнала не образуется заметного количества светоиндуцированной формы. В наших экспериментах использовалась

прокачка раствора через кювету, а незначительность количества образовавшейся закрытой формы контролировалась по ЭСП раствора после фотолиза.

На рисунке 46а представлены примеры спектров промежуточного поглощения, соответствующих различным временным задержкам между возбуждающим и зондирующим импульсами. Примеры кинетических кривых, полученных из этих спектров, показаны на рисунке 46б (весь массив данных содержит около 60 кинетических кривых).

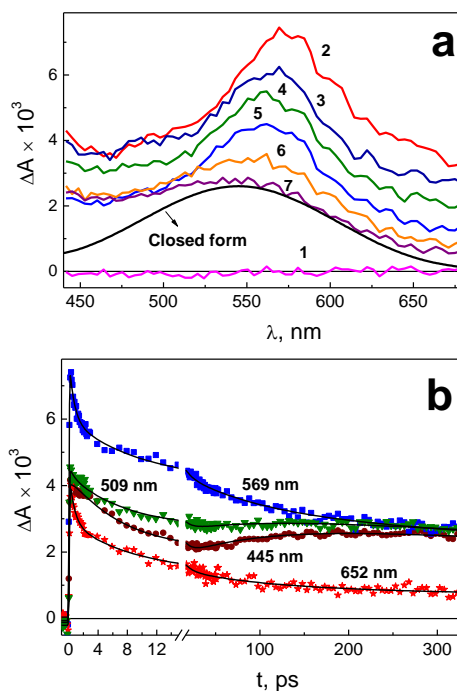


Рисунок 46. Результаты эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии (320 нм) **1A** (7.3×10^{-4} М, кювета 1 мм) в CH_3CN **а** - примеры спектров промежуточного поглощения. Кривые 1-7 соответствуют задержкам сверхбыстрой кинетической спектроскопии, равным -1,1; 0,3; 1,3; 4,8; 23; 130; 390 пс. Черная кривая - форма спектра **1B**. **б** - примеры кинетических кривых. Сплошные черные линии - наилучшие аппроксимации по уравнению 5.

Черная кривая на рисунке 46а представляет форму спектра фотоиндуцированного изомера **1B**, ее максимальное значение согласовано с экспериментальным спектром остаточного поглощения (кривая 7). Видно, что спектр остаточного поглощения соответствует длинноволновому крылу спектра **1B**. Остаточное поглощение превышает поглощение **1B** в области 440 - 520 нм. Это можно объяснить поглощением триплетного состояния открытой формы **1A** (**T**) (рисунок 47), время исчезновения которого в шкале времен сверхбыстрого эксперимента можно считать равным бесконечности. Таким образом, мы заключаем, что

остаточное поглощение, наблюдаемое в сверхбыстром эксперименте, является суммой поглощений **1B** и **1A (T)**.

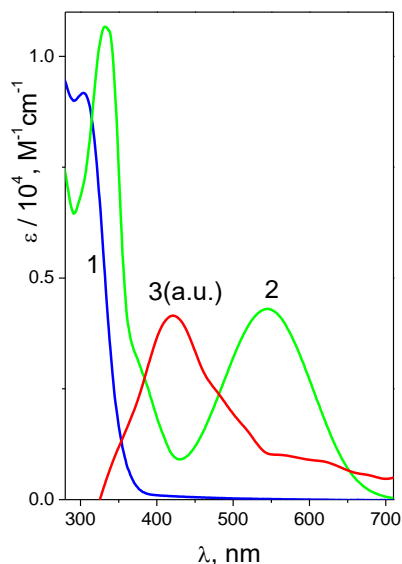


Рисунок 47. Кривые 1, 2 - электронные спектры поглощения соединений **1A** и **1B**, кривая 3 (условные единицы) - форма спектра T-T поглощения 1A, полученная в эксперименте по лазерному импульсному фотолизу (см. рисунок 45b).

Весь массив кинетических кривых (некоторые из которых приведены на рисунке 46b) аппроксимировался (посредством процедуры global fit) с использованием трехэкспоненциальной функции с остаточным поглощением (5) (биэкспоненциальная функция давала менее удовлетворительное описание). Спектры амплитуд $A_i(\lambda)$ показаны на рисунке 48.

$$\Delta A(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_3}} + A_4(\lambda) \quad (5)$$

Характерные времена спада экспонент, извлеченные посредством глобальной аппроксимации, составили $\tau_1 = 0.7 \pm 0.3$, $\tau_2 = 7.2 \pm 1.7$ и $\tau_3 = 130 \pm 50$ пс.

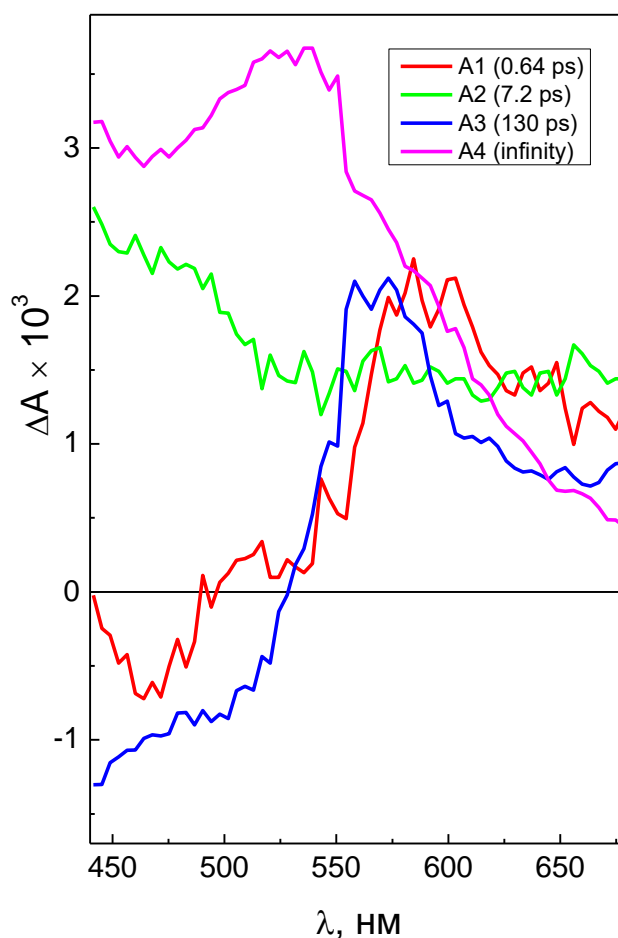


Рисунок 48. Результаты эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии (320 нм) **1A** ($7,3 \times 10^{-4}$ M, кювета 1 мм) в CH_3CN . Амплитуды, полученные в результате глобальной аппроксимации экспериментальных данных по уравнению 5.

Анализ данных и модель процесса. Дальнейший анализ полученных данных зависит от модели фотохимического процесса. Мы предположили, что фотохимические свойства DCP являются типичными для других диарилэтенов (DAE). Существуют две конформации (параллельная и антипараллельная) открытой формы DAE, которые свободно переходят друг в друга в растворах [206]. Для соединения **1A** эти конформации показаны на схеме 23. Фотоциклизация может происходить только из антипараллельной конформации [207].

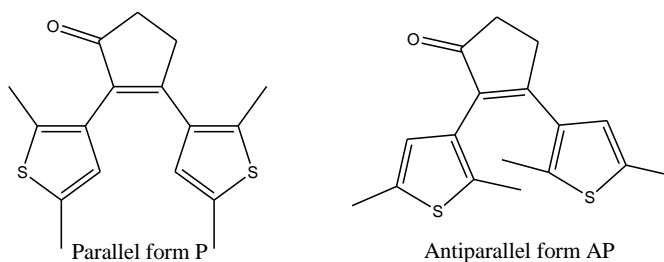
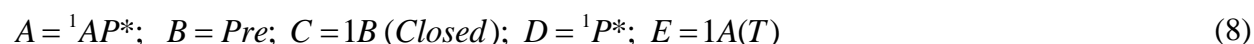


Схема 23. Параллельная и антипараллельная конформации соединения **1A**.

Для описания результатов экспериментов по сверхбыстрой спектроскопии мы предположили, что закрытая форма **1B** образуется только из синглетного возбужденного состояния антипараллельного конформера открытой формы ${}^1AP^*$ **1A**, а интеркомбинационная конверсия эффективна только для синглетного возбужденного состояния ${}^1P^*$. Аналогичная схема была предложена в работах [208, 209] для тиофен-замещенных DAE. Кроме того, она была использована для типичного DAE, 1,2-бис (2-метил-3-бензотиенил) перфторциклопентена [210]. Соответствующие последовательности реакций представлены уравнениями 6, 7. Для ясности мы будем использовать буквы (A, B, C, D, E) для обозначения пяти частиц, участвующих в процессе (уравнение 8; природа частицы B = Pre (предшественник) будет объяснена в дальнейшем). k_1 , k_2 , k_3 - эффективные константы скорости переходов между видами (заметим, что k_1 и k_3 включают в себя константы скорости внутренней конверсии в соответствующие основные состояния).



Чтобы рассчитать разностные спектры отдельных компонент (т.е. спектр разности поглощений компонента и исходного соединения; далее за неимением стандартной русской аббревиатуры мы будем использовать английскую аббревиатуру SADS – Species Associated Difference Spectra), необходимо знать соотношение поглощений триплетного состояния **1A** (T) (E) и закрытой формы **1B** формы (C), возникающих в ходе лазерного облучения при 320 нм $f(\lambda)$ (уравнение 9; заметим, что $f(\lambda)$ - это отношение поглощений, но не отношение молярных коэффициентов поглощения):

$$f(\lambda) = \frac{S_E(\lambda)}{S_C(\lambda)} = \frac{\varepsilon_E[D]_0}{\varepsilon_C[A]_0} \quad (9)$$

где ε_E , ε_C , $[A]_0$ и $[D]_0$ - молярные коэффициенты поглощения и начальные концентрации соответствующих частиц. Мы предположили, что отношение $f(\lambda)$ для **1A** одинаково для случаев сверхбыстрого (60 фс) лазерного облучения при 320 нм и 5 нс лазерного облучения при 355 нм (обе длины волн попадают в одну и ту же полосу поглощения, рисунок 47). Это предположение позволило нам извлечь функцию $f(\lambda)$ из результатов экспериментов по лазерному импульсному фотолизу, описанных выше (см, рисунок 45, п 4.5); график $f(\lambda)$ показан на рисунке 49. Зная функцию $f(\lambda)$, мы вычислили SADS, используя формулы 10 - 14 (их вывод можно найти в разделе «Вспомогательная информация»; обратим внимание на то, что формулы для SADS отличаются от формул для часто встречающегося случая последовательного образования промежуточных продуктов). Рассчитанные SADS показаны на рисунке 50.

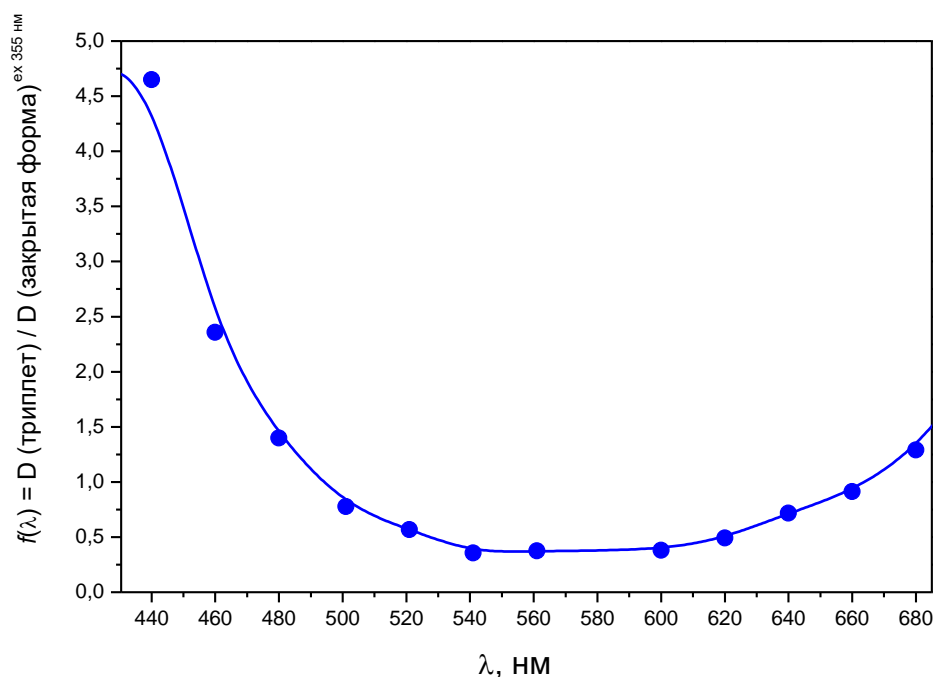


Рисунок 49. Отношение поглощений триплетного состояния 1A (Т) и замкнутой формы 1В, образованного 355 нм облучением 1А в CH_3CN . Обработка данных рисунка 46б. Экспериментальные точки и полиномиальная регрессия 4-го порядка):

$$f(\lambda) = 1212.24 - 8.925\lambda + 0.0213\lambda^2 - 2.42 \cdot 10^{-5}\lambda^3 + 1.03 \cdot 10^{-8}\lambda^4$$

$$S_A(\lambda) = A_1(\lambda) + A_2(\lambda) + A_4(\lambda) \frac{1}{1 + f(\lambda)} \quad (10)$$

$$S_B(\lambda) = A_2(\lambda) \frac{k_1 - k_2}{k_1} + A_4(\lambda) \frac{1}{1 + f(\lambda)} \quad (11)$$

$$S_C(\lambda) = A_4(\lambda) \frac{1}{1 + f(\lambda)} \quad (12)$$

$$S_D(\lambda) = A_3(\lambda) + A_4(\lambda) \frac{f(\lambda)}{1 + f(\lambda)} \quad (13)$$

$$S_E(\lambda) = A_4(\lambda) \frac{f(\lambda)}{1 + f(\lambda)} \quad (14)$$

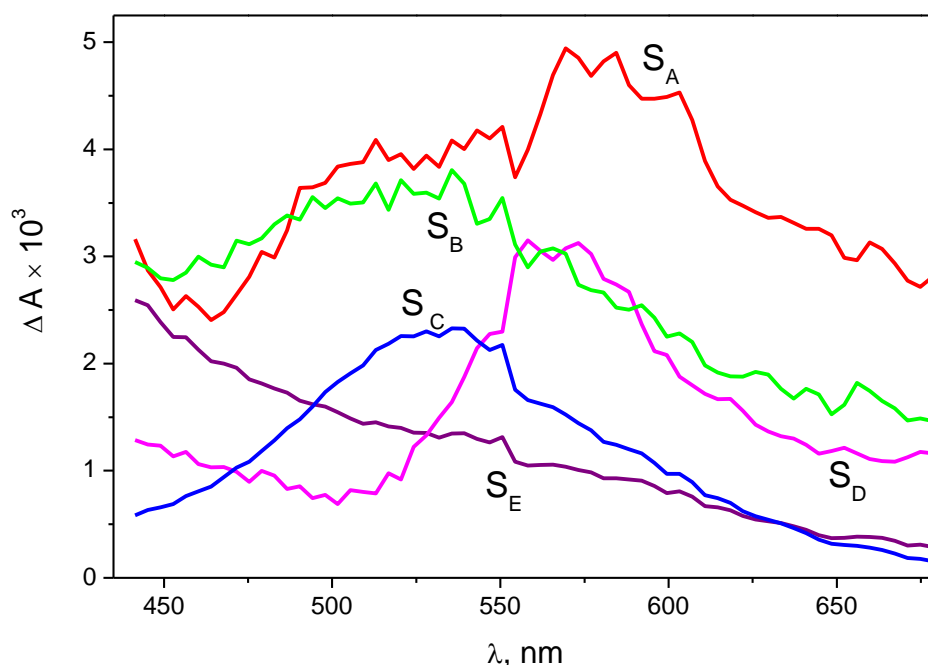


Рисунок 50. Результаты эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии (320 нм) **1A** в CH_3CN (7.3×10^{-4} М, кювета 1 мм). Дифференциальные спектры отдельных частиц (SADS). Обработка кинетических кривых (рис 46b): глобальная аппроксимация по формуле (5) и расчет SADS по формулам (10-14). Функция $f(\lambda)$, показана на рисунке 49.

Обсудим путь реакции (6-7). После возбуждения AP в состояние S_1 возбужденный изомер **1A** (${}^1\text{AP}^*$, SADS S_A на рисунке 50) испытывает быструю электронно-конформационную релаксацию с характерным временем 0.7 пс в состояние прекурсора (Pre) (SADS S_B на рисунке 50). Переход от ${}^1\text{AP}^*$ к Pre заключается в движении по реакционной координате, которая

представляет собой расстояние между углеродными атомами тиенильных групп, несущими метильную группу (см. рисунок 51). Мы не имеем в настоящее время возможности определить геометрию прекурсора. Возможно, что речь может идти о целом наборе состояний, отличающихся расстояниями между атомами углерода и углам поворота тиенильных групп. Нельзя также исключить возможность того, что представление о прекурсоре как об определенной частице есть результат экспоненциальной аппроксимации неэкспоненциальной кинетики процесса фотоциклизации. Прекурсор переходит в закрытую форму **1B** (SADS S_B на рисунке 50) с характерным временем 7.2 пс. Для типичных DAE этот переход происходит через коническое сечение между состоянием S_1 открытой формы и состоянием S_0 закрытой формы. Таким образом, реакция по существу является нисходящей по энергии и безбарьерной [208,211]

Возбужденное синглетное состояние S_1 P-изомера **1A** ($^1P^*$; SADS S_D на рисунке 50) переходит в триплет **1A** (**T**) (SADS S_E на рисунке 50); характерное время интеркомбинационной конверсии составляет 130 пс. Релаксационные процессы для $^1P^*$ (колебательное охлаждение и релаксацию растворителя) нам разрешить не удалось; вероятно, спектральные изменения, обусловленные этими процессами, малы. Время жизни **1A** (**T**) в насыщенном воздухе составляет около 0.5 мкс (см. п. 4.5).

Резюмируя сказанное в разделе, констатируем, что механизм сверхбыстрых фотохимических процессов для тиофенсодержащего DCP типичен для диарилэтенон.

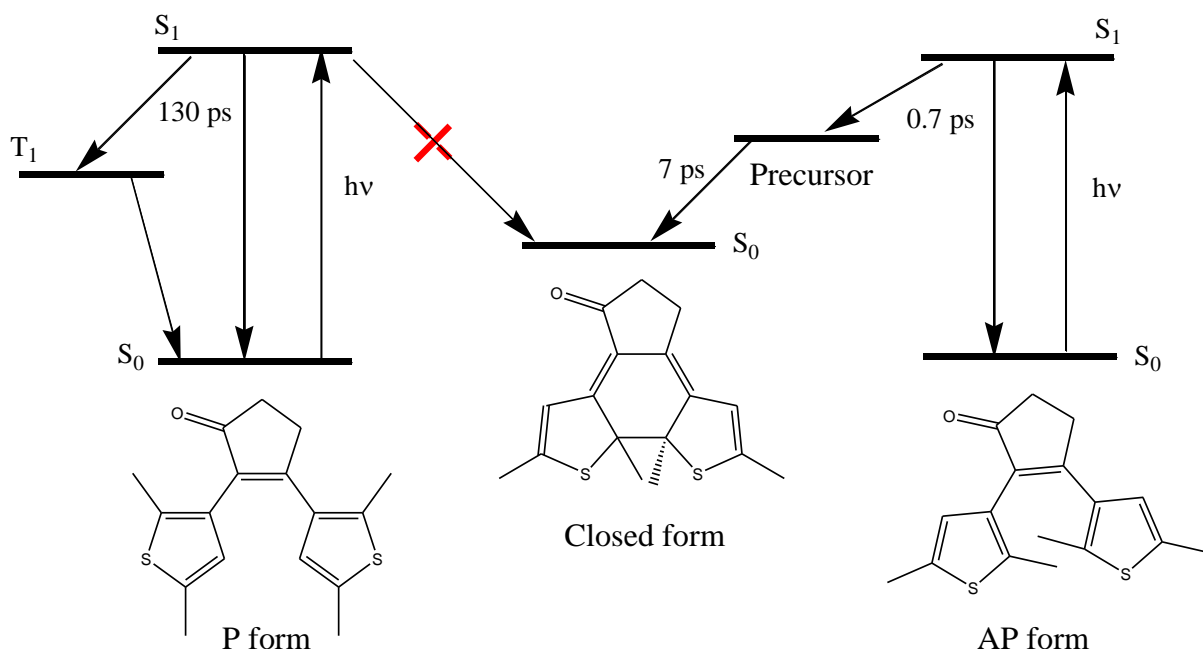


Рисунок 51. Энергетические состояния и переходы между ними, соответствующие открытой (параллельной и антипараллельной форм) и закрытой форм соединения **1**.

4.7. Заключение по разделу

Мы исследовали фотохимию диарилциклопентенона 1A методами стационарного и лазерного импульсного фотолиза. Решена проблема расхождения параметров фотохромного процесса, приведенных в работах [85] и [169]. Найден молярный коэффициент экстинкции закрытой формы, который существенно отличается от величины, приведенной в работе [85], но совпадает с данными [169], где была использована трудоемкая процедура выделения закрытой формы диарилэтенон из облученных растворов. В целом следует отметить, что методы определения фотокинетических параметров диарилэтенон, основанные на выделении тем или иным способом окрашенной формы [212], несомненно, позволяют получать надежные результаты, однако они весьма трудозатратны, особенно при проведении серийных измерений. Фотокинетический метод [187, 189] значительно проще аналитико-спектральной процедуры, описанной в публикации [169].

Соединение 1A, как и ряд других диарилциклопентенонов, описанных в работе [85], обладает достаточно низкой устойчивостью к фотодеградации. Скорость фотодеструкции 1A не зависит от наличия кислорода в растворителе. Это позволяет исключить механизм фотодеструкции с участием синглетного кислорода, образующегося при тушении триплетного состояния 1A, которое было зарегистрировано в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу. Фотодеструкция, по-видимому, обусловлена мономолекулярным процессом с образованием «диатропного» побочного продукта (Схема 22). Как мы увидим далее, этот процесс протекает не только в растворах, но и для соединения 1, находящегося в твердой фазе и в составе супрамолекулярного аддукта с MOF.

Механизм сверхбыстрых фотохимических процессов для тиофенсодержащего DCP, описывающий результаты экспериментов по сверхбыстрой кинетической спектроскопии, типичен для диарилэтенон.

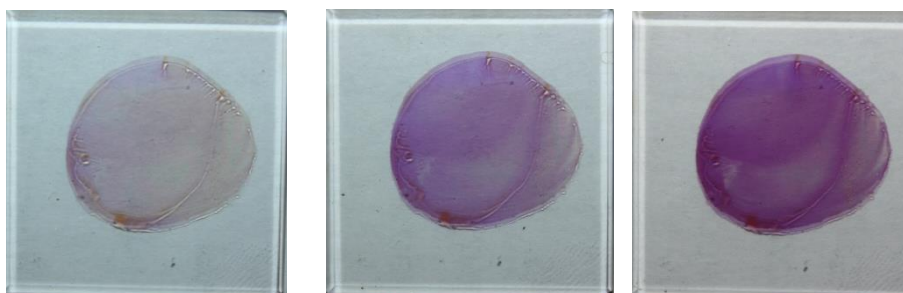
ГЛАВА 5. ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛОВ 2,3-ДИАРИЛЦИКЛОПЕНТЕНОНА **1** И ЕГО АДДУКТА С МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМ КООРДИНАЦИОННЫМ ПОЛИМЕРОМ

5.1. Фотохимия Соединения **1** в поликристаллических пленках

Поликристаллические пленки **1А** готовились испарением из растворов, как описано в Экспериментальной части. Положения максимумов в ЭСП Соединения **1** в пленке (248 и 316 нм для **1А** и 560 нм для **1В**) сдвинуты в длинноволновую область спектра по сравнению с растворами **1** в ацетонитриле. Соединение **1** является фотохромным в поликристаллическом состоянии, что типично для диарилэтенон (см. Обзор литературы п.1.4). На рисунке 52 представлены фотографии пленок соединения **1** в процессе фотолиза. Облучение открытой формы в УФ-диапазоне приводит к фиолетовому окрашиванию. Обратная реакция может быть проведена под действием облучения видимым светом.

На рисунке 53 показаны изменения ЭСП, обусловленные прямой (рисунок 53а) и обратной (рисунок 53b) фотохимическими реакциями. Отсутствие изобестических точек (наблюдавшихся в растворах), возможно, обусловлено сторонними реакциями. Квантовые выходы фотоокрашивания и фотообесцвечивания ($\varphi_{A \rightarrow B}$ и $\varphi_{B \rightarrow A}$) были оценены в предположении о том, что величина максимального коэффициента молярного поглощения закрытой формы в пленке такая же, как в растворе **1** в ацетонитриле (см.п. 4.2.). Все результаты измерений квантовых выходов представлены в таблице 4.

313 нм



546 нм



Рисунок 52. Фотохимическое окрашивание и обесцвечивание пленки соединения **1**.

Из таблицы 4 видно, что квантовые выходы в поликристаллическом состоянии падают на порядок величины по сравнению с раствором. Эта ситуация отличается от случая монокристаллов диарилэтиленов [213, 214], в которых квантовый выход реакции фотоциклизации может быть в два раза выше, чем в растворах.

Таблица 4. Квантовые выходы фотоокрашивания и фотообесцвечивания ($\Phi_{A \rightarrow B}$, 313 нм, и $\Phi_{B \rightarrow A}$, 546 нм) Соединения **1** в разных условиях.

Система	Раствор в CH_3CN	Поликристаллическая пленка	Аддукт-2
$\Phi_{A \rightarrow B}$	0.30 ± 0.03	0.019 ± 0.002	0.03 ± 0.01
$\Phi_{B \rightarrow A}$	0.07 ± 0.01	0.0025 ± 0.0003	0.007 ± 0.002

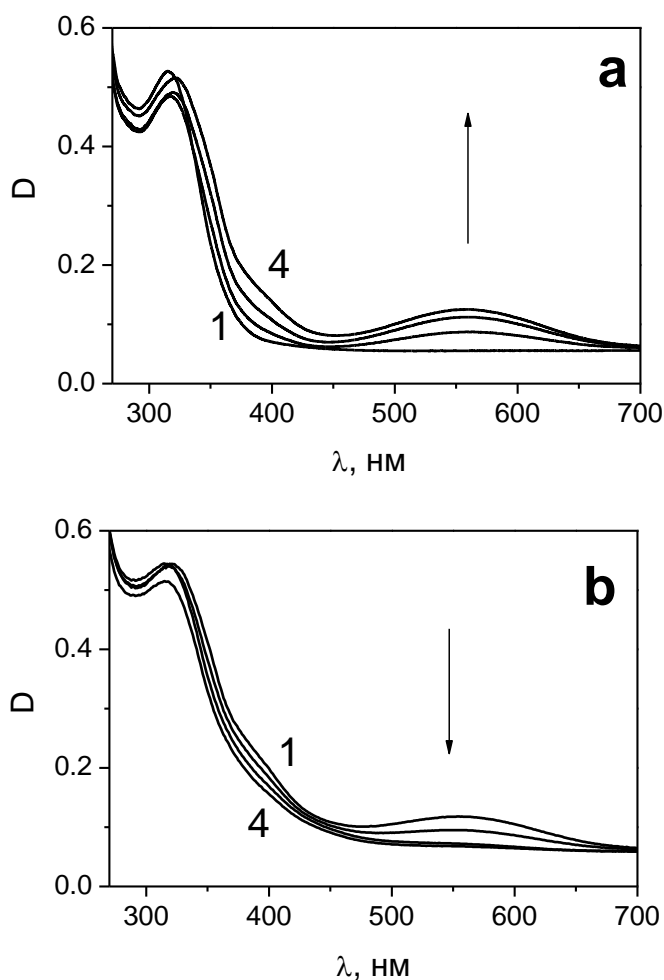


Рисунок 53. Изменения ЭСП в ходе фотолиза Соединения **1** в поликристаллической пленке. **a** – фотоокрашивание, кривые 1 - 4 соответствуют 0, 20, 60, 150 с облучения на 313 нм. **b** – фотообесцвечивание, кривые 1-4 соответствуют 0, 5, 20, 60 с облучения на 546 нм.

Объяснение этого удвоения, согласно [213], заключается в существовании двух упоминавшихся в п. 4.6 конформаций открытой формы, параллельной и антипараллельной, которые в растворе свободно переходят друг в друга (Схема 23 в п. 4.6). Реакция фотоциклизации может протекать только из антипараллельной конформации, поэтому квантовый выход фотоокрашивания диарилэтенон в растворах не может превышать значения 0.5 [213]. В монокристаллах для большинства диарилэтенон реализуется антипараллельная упаковка [215], поэтому квантовый выход фотоциклизации может достигать единицы [213, 216]. Однако такая ситуация реализуется далеко не всегда. В работе [214] было показано, что фотоциклизация в монокристаллах диарилэтенон может быть подавлена, если расстояние между двумя

реагирующими атомами углерода становится слишком малым. В нашем случае пленка является поликристаллической, и падение квантового выхода по сравнению с раствором может быть обусловлено двумя причинами: (а) отсутствием предпочтительной реализации антипараллельной конформации и (b) стерическими затруднениями, обусловленным близостью реагирующих атомов водорода.

Фотостабильность Соединения **1** в пленке находится на том же уровне, что и в растворе. После нескольких циклов окрашивание-обесцвечивание в области 400 нм начинает образовываться полоса поглощения побочного продукта. Это означает, что побочная фотохимическая реакция не требует участия растворителя и кислорода, что согласуется с предположением об образовании побочного продукта, показанного на Схеме 22.

5.2. Синтез и исследование характеристик аддукта соединения **1A с металлоорганическим каркасом (Аддукт-2)**

Синтез и характеристика супрамолекулярного аддукта металлоорганического координационного полимера MOF-1 (см. обзор литературы п. 6.2. рисунок 24) с соединением **1** (далее – Аддукт-2) проведены С.А. Сапченко (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН).

Кристаллы не содержащего гостевых молекул каркаса MOF-1 получали согласно методике [217]. Смесь кристаллического MOF-1 (0.050 г, 0.034 ммоль) и **1A** (0.010 г, 0.034 ммоль) помещалась в ампулу и в течение недели выдерживалась при температуре 100 °С. В результате смесь становилась гомогенной, и наблюдалось формирование светло-коричневых кристаллов. Результаты элементного анализа Аддукта-2 соответствуют отношению **1A**:MOF-1 = 1:1. Эмпирическая формула Аддукта-2 $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4] \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OS}_2$ ($\text{C}_{80}\text{H}_{73}\text{N}_9\text{O}_{18}\text{S}_2\text{Zn}_4$). Вычислено: С 54.2 Н 4.1 N 7.1 S 3.6; Найдено: С 54.0 Н 4.2 N 6.8 S 4.0. Стабильность координационного полимера при синтезе доказана методом порошковой рентгеновской дифракции. Дифрактограмма Аддукта-2 аналогична дифрактограмме исходного каркаса MOF-1 (рисунок 54).

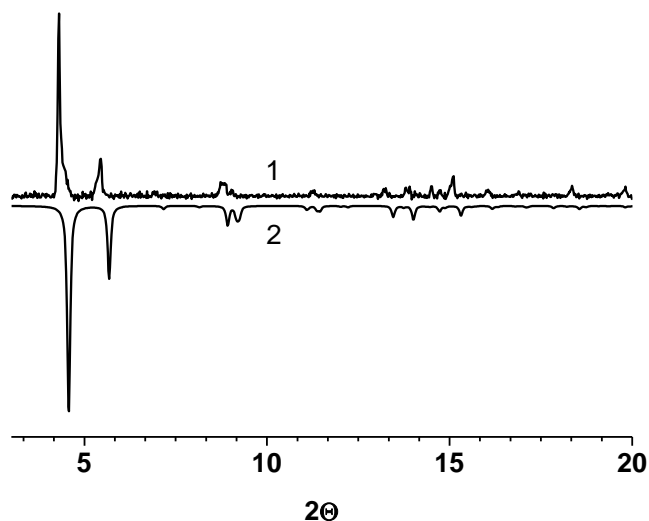


Рисунок 54. Сравнение дифрактограмм соединений $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]\cdot\text{DMTC}$ (1) и $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]$ (2).

5.3. Фотохимия Аддукта-2

Соединение **1**, инкапсулированное в координационный полимер MOF-1, сохраняет фотохромные свойства. На рисунке 55 показаны изменения ЭСП Аддукта-2, диспергированного в таблетку KBr, в ходе фотохимического цикла окрашивание – обесцвечивание. Квантовые выходы прямой и обратной фотохимических реакций оценивались в предположении о том, что молярный коэффициент поглощения закрытой формы **1B** совпадает со значениями для раствора в ацетонитриле и поликристаллической пленки. Величины квантовых выходов для Аддукта-2 (таблица 4) сравнимы со случаем поликристаллической пленки и на порядок величины ниже, чем в растворе. Таким образом, по сравнению с аддуктом MOF-1 с *транс*-стильбеном [9], введение диарилциклопентенона в полости каналов координационного полимера не приводит к большому росту квантового выхода. Однако и в случае Аддукта-2 увеличение квантовых выходов фотоокрашивания и фотообесцвечивания в 1.5 и 3 раза по сравнению с поликристаллами Соединения **1** представляет собой положительный результат.

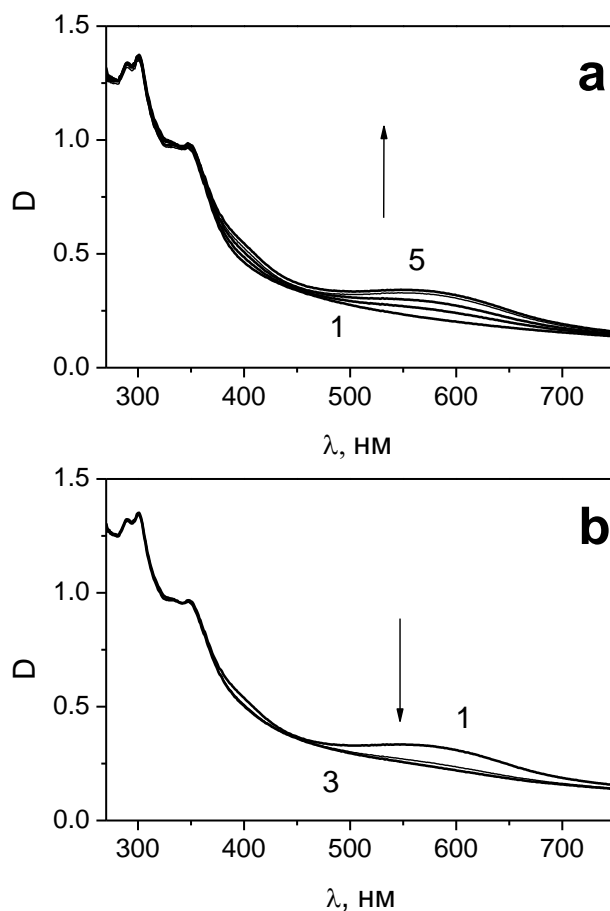


Рисунок 55. Изменения ЭСП в ходе фотолиза Аддукта-2, диспергированного в таблетку КВт. **а** – фотоокрашивание, кривые 1 - 5 соответствуют 0, 5, 20, 60, 400 с облучения на 313 нм. **б** – фотообесцвечивание, кривые 1-3 соответствуют 0, 5, 10 с облучения на 546 нм.

К сожалению, образование аддукта с MOF не привело к росту фотостабильности фотохромного соединения. После десяти циклов окрашивание – обесцвечивание поглощение закрытой формы в фотостационарном состоянии падает на 50%, и в ЭСП наблюдается образование характерной для побочного продукта полосы поглощения с максимумом в области 400 нм (рисунок 56). Отсутствие влияния инкапсулирования в координационный полимер на стабильность фотохрома, очевидно, обусловлено мономолекулярным характером побочной фотохимической реакции.

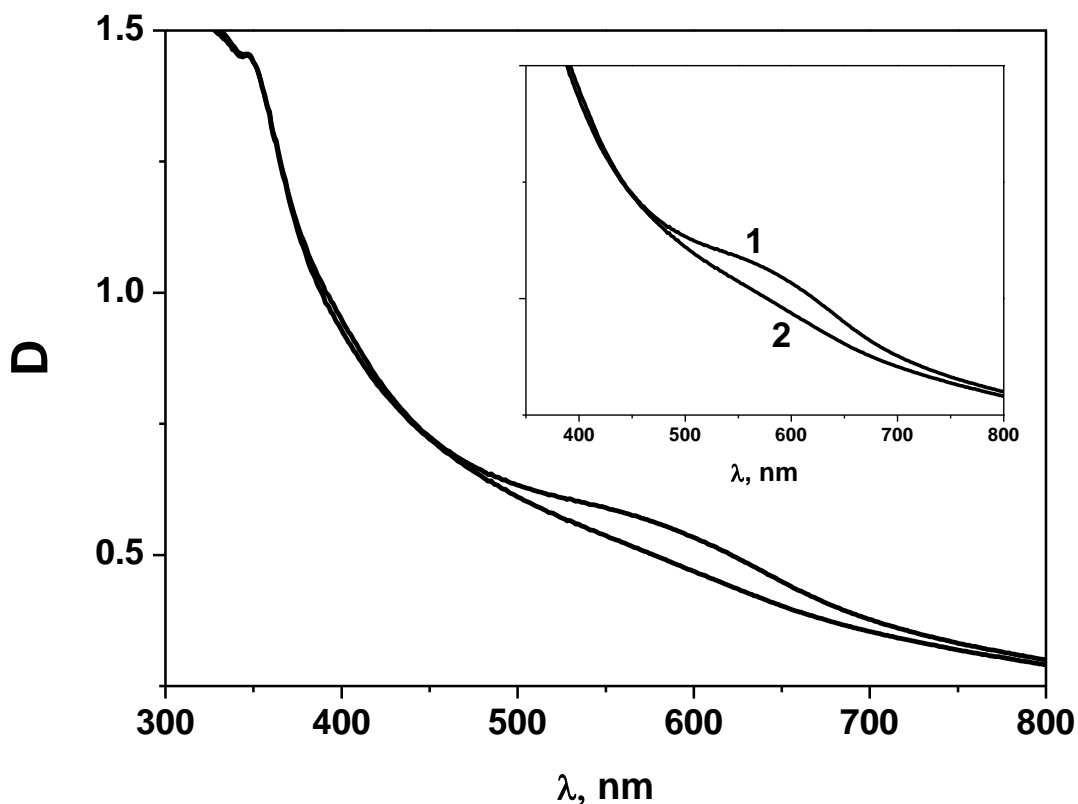


Рисунок 56. Фотодеградация аддукта №2 в таблетке KBr. Изменения УФ-спектров в ходе девятого цикла фотолиза. Кривые: 1 – прямая реакция, 300 с облучения открытой формы на длине волны 313 нм; 2 - обратная реакция, 100 с облучения образца, содержащего закрытую форму, на длине волны 546 нм. $T = 295 \text{ K}$.

5.4. Выводы по разделу

В случае *транс*-стильбена (глава 3) его аддукт с MOF-1 (Аддукт-1) продемонстрировал как существенный (на порядок величины) рост квантового выхода *транс-цис* изомеризации по сравнению с твердым соединением, так и улучшенную фотостабильность по сравнению со стильбеном в растворах. Для Соединения 1 квантовые выходы для аддукта оказались в 1.5 – 3 раза выше, чем для поликристаллического образца исходного фотохрома, но на порядок величины ниже, чем в растворах. Фотостабильность соединения 1 является практически одинаково низкой для случая растворов, поликристалла и аддукта с MOF.

Резюмируя результаты по созданию фотохромных аддуктов, следует сделать вывод о том, что инкапсулирование органических фотохромов в полости каналов металл-органического каркаса может сохранять их фотохромные свойства, а фотохимические характеристики полученных материалов могут быть лучше, чем у исходных соединений. С другой стороны, включение 2,3-диарилциклопентенона, содержащего тиофеновые кольца, в каналы координационного полимера MOF-1 не привело к увеличению фотостабильности. Это обусловлено специфической мономолекулярной побочной реакцией, характерной для данного типа диарилэтенон. Несмотря на это, выбранный подход к созданию гибридных фотохромных материалов представляется перспективным и требует дальнейшего изучения с привлечением органических фотохромов других классов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Для улучшения характеристик органических фотохромов в кристаллическом состоянии предложено инкапсулировать их в полости металл-органического координационного полимера (MOF). Синтезированы супрамолекулярные соединения, образованные MOF состава $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4] \cdot 5\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MOF-1; размер полости $9,5 \times 11 \text{ \AA}$) и двумя органическими фотохромами (транс-стильбен и 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-он), далее DCP-1, - соединение из подкласса 2,3-диарилциклопентенонов, относящихся к диарилэтенам), и исследована их фотохимия.

1. Для аддукта MOF-1 с транс-стильбеном квантовый выход транс-цис изомеризации (0.2) более чем на порядок величины выше, чем в поликристаллическом состоянии.

Аддукт является фотостабильным. Побочные реакции, характерные для стильбена в растворах, полностью отсутствуют.

2. Для аддукта MOF-1 с DCP-1 квантовые выходы прямой и обратной реакций фотоциклизации равны 0.03 и 0.007 соответственно, что в 1.5 и 3 раза выше, чем в поликристаллическом исходном соединении, но на порядок ниже, чем в растворе (ацетонитрил). DCP-1 подвержен фотодеградации в растворах, поликристаллическом состоянии и в составе аддукта с MOF-1.

3. Причиной фотодеградации DCP-1 является мономолекулярная фотохимическая реакция, не зависящая от наличия молекул растворителя и кислорода.

4. Исследована динамика образования и гибели триплетного состояния открытой формы DCP-1. Триплетное состояние открытой формы не участвует в фотохромных процессах и фотодеградации.

Приложение 1

**Фотохимия надмолекулярного комплекса, образованного транс-стильбеном и
металлоорганическим координационным полимером**

Таблица S1. Кристаллические данные и уточнение структуры для Аддукта-1.

Эмпирическая формула	$C_{105}H_{91}N_9O_{17}Zn_4$
M , g/mol	2012.35
T , К	100(2) К
λ , Å	0.71073 (MoK α)
Кристаллическая система	Моноклинная
Группа симметрии	$P 2_1/n$
a , Å	12.2950(4)
b , Å	30.7547(10)
c , Å	24.7649(9)
β , deg.	97.530(1)°.
V , Å ³	9283.6(5)
Z	4
D_{calcd} , g/cm ³	1.440
Размер кристалла, mm ³	0.12 × 0.08 × 0.06
θ диапазон, град.	1.06–30.89°.

Таблица S2. Выбранные длины и углы связи для Adduct-1.

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Zn(1)-N(11)	2.073(5)	Zn(3)-O(33')#2	2.07(3)
Zn(1)-O(11)	2.044(5)	Zn(3)-O(34')#2	2.36(3)
Zn(1)-O(21)	2.032(5)	Zn(3)-O(41)	1.963(5)
Zn(1)-O(24)#1	2.041(4)	Zn(3)-O(44)#3	1.971(4)
Zn(1)-O(31)	2.033(5)	Zn(4)-N(22)#4	2.163(5)
Zn(2)-N(21)	2.063(5)	Zn(4)-O(13)#5	1.98(2)
Zn(2)-O(12)	2.029(5)	Zn(4)-O(13')#5	2.25(3)
Zn(2)-O(22)	2.096(5)	Zn(4)-O(14')#5	1.99(3)
Zn(2)-O(23)#1	2.035(4)	Zn(4)-O(42)	1.975(5)
Zn(2)-O(32)	2.014(5)	Zn(4)-O(43)#3	1.982(5)
Zn(3)-N(12)	2.161(5)	Zn(4)-O(1D)	2.354(6)
Zn(3)-O(34)#2	1.968(9)		
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
O(11)-Zn(1)-N(11)	98.7(2)	O(41)-Zn(3)-O(34)#2	133.1(4)
O(21)-Zn(1)-N(11)	104.31(19)	O(41)-Zn(3)-O(33')#2	88.3(6)
O(21)-Zn(1)-O(11)	87.1(2)	O(41)-Zn(3)-O(34')#2	144.2(6)
O(21)-Zn(1)-O(24)#1	159.34(18)	O(41)-Zn(3)-O(44)#3	126.6(2)
O(21)-Zn(1)-O(31)	86.1(2)	O(44)#3-Zn(3)-N(12)	93.38(19)
O(24)#1-Zn(1)-N(11)	96.13(19)	O(44)#3-Zn(3)-O(33')#2	140.9(6)
O(24)#1-Zn(1)-O(11)	86.9(2)	O(44)#3-Zn(3)-O(34')#2	88.9(6)
O(31)-Zn(1)-N(11)	99.9(2)	N(22)#4-Zn(4)-O(13')#5	93.8(9)

O(31)-Zn(1)-O(11)	161.23(19)	N(22)#4-Zn(4)-O(1D)	167.2(2)
O(31)-Zn(1)-O(24)#1	93.4(2)	O(13)#5-Zn(4)-N(22)#4	101.8(6)
N(21)-Zn(2)-O(22)	95.91(19)	O(13)#5-Zn(4)-O(13')#5	12.2(8)
O(12)-Zn(2)-Zn(1)	83.80(14)	O(13)#5-Zn(4)-O(14')#5	46.6(8)
O(12)-Zn(2)-N(21)	97.7(2)	O(13)#5-Zn(4)-O(43)#3	137.0(8)
O(12)-Zn(2)-O(22)	88.7(2)	O(13)#5-Zn(4)-O(1D)	89.9(6)
O(12)-Zn(2)-O(23)#1	87.6(2)	O(13')#5-Zn(4)-O(1D)	97.0(9)
O(23)#1-Zn(2)-N(21)	102.6(2)	O(14')#5-Zn(4)-N(22)#4	107.6(6)
O(23)#1-Zn(2)-O(22)	161.41(18)	O(14')#5-Zn(4)-O(13')#5	57.7(8)
O(32)-Zn(2)-N(21)	101.6(2)	O(14')#5-Zn(4)-O(1D)	84.1(6)
O(32)-Zn(2)-O(12)	160.5(2)	O(42)-Zn(4)-N(22)#4	92.23(19)
O(32)-Zn(2)-O(22)	86.50(19)	O(42)-Zn(4)-O(13)#5	96.7(8)
O(32)-Zn(2)-O(23)#1	90.9(2)	O(42)-Zn(4)-O(13')#5	87.9(6)
N(12)-Zn(3)-O(34')#2	93.2(7)	O(42)-Zn(4)-O(14')#5	140.4(8)
O(34)#2-Zn(3)-N(12)	107.4(3)	O(42)-Zn(4)-O(43)#3	124.6(2)
O(34)#2-Zn(3)-O(33')#2	45.4(6)	O(42)-Zn(4)-O(1D)	81.2(2)
O(34)#2-Zn(3)-O(34')#2	16.6(6)	O(43)#3-Zn(4)-N(22)#4	88.93(19)
O(34)#2-Zn(3)-O(44)#3	96.5(4)	O(43)#3-Zn(4)-O(13')#5	147.3(6)
O(33')#2-Zn(3)-N(12)	105.3(5)	O(43)#3-Zn(4)-O(14')#5	90.5(8)
O(33')#2-Zn(3)-O(34')#2	56.6(7)	O(43)#3-Zn(4)-O(1D)	85.83(19)
O(41)-Zn(3)-N(12)	89.28(19)		

Преобразования симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов:

#1 $x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$; #2 $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$; #3 $x - 1, y, z$; #4 $x + 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$; #5 $-x + 1, -y, -z$.

Приложение 2

Критический анализ литературных данных по фотохимии 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-она) – соединение 1А

В этом дополнении мы анализируем причины расхождения наших данных по фотохимии соединения **1А** с литературными. Квантовые выходы реакции закрытия (ϕ_{AB}) и открытия цикла (ϕ_{AB}) и молярный коэффициент поглощения (ϵ_B) закрытой формы в максимуме ее полосы поглощения (530 нм) ранее определялись в работах [85] и [169].

В работе [85] квантовые выходы фотохромных реакций диарилциклопентенонов рассчитывали, используя следующее уравнение (П1) [218] (здесь исправлены две очевидные типографские ошибки, допущенные в уравнении (1) из работы [85])

$$\phi = \frac{6.022 \cdot 10^{20} \Delta D^{\text{ind}}}{\epsilon_{\text{ind}} \Delta t L I_0 (1 - 10^{-(D_1^{\text{ir}} + D_2^{\text{ir}})/2})} \quad (\text{П1})$$

Здесь ΔD^{ind} – изменение поглощения фотопродукта в ходе облучения (использовалась длина волны, соответствующая максимуму поглощения закрытой формы в видимой области спектра, где открытая форма заведомо не поглощает), Δt – время облучения (в с), I_0 – интенсивность падающего излучения (число фотонов в секунду на единицу площади, $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, D_1^{ir} и D_2^{ir} – поглощение на длине волны возбуждения до и после облучения соответственно, L – длина оптического пути (см), ϵ_{ind} – молярный коэффициент экстинкции продукта фотохимической реакции ($\text{л моль}^{-1} \text{см}^{-1}$). Величину ϵ_{ind} вычисляли по формулам (П2) и (П3) [219], в которых исправлена типографская ошибка, допущенная в уравнении (2) из работы [85]:

$$\epsilon_{\text{ind}} = \frac{D_2^{\text{ind}} + B D_1^{\text{in}}}{C_0 L} \quad (\text{П2})$$

где

$$B = \frac{D_2^{\text{ind}} - D_1^{\text{ind}}}{D_1^{\text{in}} - D_2^{\text{in}}} \quad (\text{П3})$$

Здесь D_1^{in} и D_2^{in} – величины поглощения в максимуме полосы исходной формы до и после облучения соответственно, D_1^{ind} и D_2^{ind} – величины поглощения в максимуме полосы продукта

до и после облучения соответственно, C_0 – начальная концентрация исследуемого вещества. Подставляя (П3) в (П2), получаем

$$\varepsilon_{\text{ind}} = \frac{D_2^{\text{ind}} D_1^{\text{in}} - D_2^{\text{in}} D_1^{\text{ind}}}{C_0 L (D_1^{\text{in}} - D_2^{\text{in}})} \quad (\text{П4})$$

Предположения, использованные при выводе уравнений (П2) и (П3), и не обсуждавшиеся в работе [85], сводятся к следующему:

до облучения в растворе существует только исходная (бесцветная) форма;

исходная форма может поглощать свет в полосе поглощения фотоиндуцированной формы ($D_1^{\text{ind}} \neq 0$);

фотоиндуцированная форма не поглощает свет в максимуме полосы поглощения исходной формы.

Используя эти допущения, можно легко вывести уравнение (П4). Если же продукт фотохимической реакции поглощает в области максимума полосы исходной формы, в задаче появляется новый параметр $\varepsilon_{\text{ind}}(\lambda_{\text{max}}^{\text{in}})$, который представляет собой молярный коэффициент экстинкции фотоиндуцированной формы на длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения исходной формы. В случае диарилциклопентенонов этот параметр не является малым (см. рисунок 37 в настоящей работе и рис. 1 в работе [85]). Более того, максимум полосы поглощения исходной формы в ближней УФ-области находится вблизи изобестической точки, обусловленной равенством молярных коэффициентов поглощения открытой и закрытой форм.

Исходя из приведенных соображений, мы использовали для вычисления квантовых выходов и молярного коэффициента поглощения закрытой формы фотокинетический метод, предложенный в работах [169, 189].

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность Глебову Евгению Михайловичу за научное руководство, обучение, поддержку и помощь.

Автор глубоко благодарен коллективу лаборатории фотохимии, в особенности Королеву Валерию Владимировичу, Позднякову Ивану Павловичу и Смоленцеву Артему Борисовичу за обучение, участие в работе и помощь обсуждении результатов.

Автор также выражает благодарность лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных соединений Института неорганической химии им. А.В. Николаева, в особенности Сергею Александровичу Сапченко.

Также автор признателен Матвеевой Светлане Геннадьевне.

И, конечно, автор выражает особую признательность своей семье, которая поддерживала на всем периоде написания диссертации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bouas-Laurent, H. Organic Photochromism / H. Bouas-Laurent, H. Durr, // *Pure Appl. Chem.* – 2001. - V. 73. - N 4. - P. 639-665.
2. Щербакова, О. Органические фотохромные линзы // *Веко.* – 2002. – N 7. – С. 62.
3. Щербакова, О. Фотохромные линзы в медицине. // *Спрос.* – 2008. - N 9. - С. 23-25.
4. Crano, J.C. Organic Photochromic and thermochromic Compounds. V. 1: Main Photochromic families. Plenum Press / J.C. Crano, E.J. Guglielmetti, Eds. // New York and London. – 1998. - P. 2 – 9.
5. Alfimov, M.V. Photoswitchable molecular receptors / M.V. Alfimov, O.A. Fedorova, S.P. Gromov // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2003. – V. 158. – N 2-3. - P. 183-198.
6. Dvornikov, A.S. Optical Computing Hardware / A.S. Dvornikov, S. Esener, P.M. Rentzepis // *Jahns J., Lee S.H. Eds. Acad. Press.* - 1993. - P. 287.
7. Dvornikov, A.S. Molecular and Biomolecular Electronics, Advances in Chemistry Series. / A.S. Dvornikov, P.M. Rentzepis // *Bridge R.R. Ed. Washington: Am. Chem. Soc.* - 1994. - V. 240. - P. 161.
8. Плюснин, В.Ф. Фотохромные свойства фенантролинсодержащего спирооксазина в твердом состоянии / В.Ф. Плюснин, Е.М. Глебов, В.П. Гривин, В.В. Королев, А.В. Метелица, Н.А. Волошин, В.И. Минкин // *Изв. АН. Сер. хим.* - 2011. - N 1. - С. 119-126.
9. Sapchenko, S.A. Microporous sensor: gas sorption, guest exchange and guest-dependant luminescence of metal-organic framework / S.A. Sapchenko, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, M.S. Melgunov, V.P. Fedin // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. - P. 2196-2203.
10. Semionova V.V. Photochemistry of Supramolecular Complex Formed by *Trans*-Stilbene and the Metal-Organic Coordination Polymer / V.V. Semionova, E.M. Glebov, V.V. Korolev, S.A. Sapchenko, D.G. Samsonenko, V.P. Fedin // *Inorg. Chim. Acta.*- 2014. - V. 409. - Part B. - P. 342-348.
11. Семионова В.В. Кинетика и механизм фотохромных превращений 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-она / В.В. Семионова, Е.М. Глебов, А.Б. Смоленцев, В.В. Королев, В.П. Гривин, В.Ф. Плюснин, В.З. Ширинян // *Кинетика и катализ.* – 2015. -V. 56. - № 3. - С. 318-325.
12. Семионова В.В. Фотохромные свойства поликристаллов: 2,3-диарилциклопентенон и его аддукт с металл-органическим координационным полимером / В.В. Семионова, В.В. Королев, Е.М. Глебов, В.З. Ширинян, С.А. Сапченко // *Журн. Структ. Химии.*- 2016. - Т. 57. - № 6. - С. 1279-1287.

13. Glebov E.M. Primary Processes in Photochemistry of 2,3-bis(2,5-dimethylthiophen-3-yl)cyclopent-2-enone / E.M. Glebov, I.P. Pozdnyakov, V.V. Semionova, D.V. Lonshakov, A.G. Lvov, V.Z. Shirinian, A.A. Melnikov, S.V. Chekalin // *Mendeleev Commun.* - 2020. – V. 30. - P. 61-63.
14. Fritzsche, J. Note sur les carbures d'hydrogene solides, lire`s du goudron de houille // *Comptes Rendus Acad. Sci.* – Paris – 1867. – V. 69. – P. 1035.
15. Meer, E. Ueber Dinitroverbindungen der Fettreihe // *Ann. Chem.* – 1876. – V. 181. – P. 1-22.
16. Marcwald, W. // *Z. Phys. Chem.* – 1899. – V. 30. – P. 140.
17. Hirshberg, Y. Photochromie dans la se`rie de la bianthrone // *Compt. Rend. Acad. Sci.* – Paris – 1950. – V. 231. – P. 903-904.
18. Gemert, B.V. Benzo and naphthopyrans (chromenes) // *Organic Photochromic and thermochromic Compounds* / Ed. J.C. Crano, E.J. Guglielmetti. - New York and London: Plenum Press. - 1998. - V. 1: Main Photochromic families. – P. 111-137.
19. Crano, J.C. *Organic Photochromic and thermochromic Compounds* / J.C. Crano, E.J. Guglielmetti, Eds. // V. 1: Main Photochromic families. Plenum Press, New York and London. – 1998.
20. Meer, E. Ueber Dinitroverbindungen der Fettreihe // *Ann. Chem.* – 1876. – V. 181. – P. 1-22.
21. Marcwald, W. // *Z. Phys. Chem.* – 1899. – V. 30. – P. 140.
22. Hirshberg, Y. Photochromie dans la se`rie de la bianthrone // *Compt. Rend. Acad. Sci.* – Paris – 1950. – V. 231. – P. 903-904.
23. Kobatake, S. Photochromism of 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluoro-cyclopentene in a Single Crystalline Phase / S. Kobatake, Y. Tamada, K. Uchida, N. Kato, M. Irie // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. - V. 121. - P. 2380-2386.
24. Hadjoudis, E. Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects / E. Hadjoudis, I.M. Mavridis // *Chem. Soc. Rev.* – 2004. - V. 33. - P.579-588.
25. Kobatake, S. Photochromism of Furylfulgide in a Single-crystalline Phase / S. Kobatake, M. Irie // *Chem. Lett.* – 2004. – V. 33. – P. 904-905.
26. Hobley, J. Photochromism of chromene crystals; a new property of old chromenes / J. Hobley, V. Malatesta, R. Millini, W. Giroladini, L. Wis, M. Goto, M. Kishimoto, H. Fukumura // *Chem. Commun.* – 2000. - N 14. – P. 1339-1340.

27. Плюснин, В.Ф. Фотохромные свойства фенантролинсодержащего спирооксазина в твердом состоянии / В.Ф. Плюснин, Е.М. Глебов, В.П. Гривин, В.В. Королев, А.В. Метелица, Н.А. Волошин, В.И. Минкин // *Изв. АН. Сер. хим.* - 2011. - N 1. - С. 119-126.
28. Глебов, Е.М. Фотохромизм 6 ϕ -цианозамещенных спиронафтооксазинов в твердой фазе / Е.М. Глебов, А.Б. Смоленцев, В.В. Королев, В.Ф. Плюснин, А.В. Метелица, Н.А. Волошин, В.И. Минкин // *Химия в интересах устойчивого развития.* - 2011. - Т. 19. - N 6. - С. 643-647.
29. Алдошин, С.М. Структура и фотохромные свойства монокристаллов соли спиро[индолинпиранопиридиния] / С.М. Алдошин, Л.А. Никонова, В.А. Смирнов, Г.В. Шилов, Н.К. Нагаева // *Изв. АН. Сер. Хим.* - 2005. - N 9. - С. 2050-2055.
30. Benard, S. New Spiropyrans Showing Crystalline-State Photochromism / S. Benard, P. Yu // *Adv. Mater.* - 2000. - V. 12. - N 1. - P. 48-50.
31. Benard, S. A spirooxazine showing crystalline state photochromism / S. Benard, P. Yu // *Chem. Commun.* - 2000. - N 1. - P. 65-66.
32. Patel, D.G. Photochromism of a spirooxazine in the single crystalline phase / D.G. Patel, J.B. Benedict, R.A. Kopelman, N.L. Frank // *Chem. Commun.* - 2005. - N 17. - P. 2208-2210.
33. Di Nunzio, M.R. Photochromism and Thermochromism of some Spirooxazines and Naphthopyrans in the Solid State and in Polymeric Film / M.R. Di Nunzio, P.L. Gentili, A. Romani, G. Favaro // *J. Phys. Chem.* - 2010. - V. 114. - N 13. - P. 6123-6131.
34. Metelitsa A.V. Photochromic properties of six 5-O-*n*-alkyl, 6'-CN substituted spironaphthoxazines / A.V. Metelitsa, J.C. Micheau, S.O. Besugliy, E.B. Gaeva, N.A. Voloshin, E.N. Voloshina, A. Samat, V.I. Minkin // *Intern. J. Photoenergy.* - 2004. - V. 6. - № 4. - P. 199-204.
35. Белов, Д.Г. Фотохимия арилгидразидов в растворах / Д.Г. Белов, Б.Г. Рогачев, Л.И. Ткаченко, В.А. Смирнов, С.М. Алдошин // *Изв. АН. Сер. Хим.* - 2000. - С. 662.
36. Семенов, Ю.Е. Фотохромизм монокристаллов арилгидразидов / Ю.Е. Семенов, В.А. Смирнов, С.М. Алдошин, Б.Г. Рогачев // *Изв. АН. Сер. Хим.* - 2001. - N 12. - С. 2359-2361.
37. Gaylord, T.K. // *Opt. Spectra.* - 1972. - V. 6. - P. 25.
38. Dvornikov, A.S. Optical Computing Hardware / A.S. Dvornikov, S. Esener, P.M. Rentzepis // *Jahns J., Lee S.H. Eds. Acad. Press.* - 1993. - P. 287.

39. Dvornikov, A.S. *Molecular and Biomolecular Electronics, Advances in Chemistry Series.* / A.S. Dvornikov, P.M. Rentzepis // *Bridge R.R. Ed. Washington: Am. Chem. Soc.* - 1994. - V. 240. - P. 161.
40. Дворников, А.С. Фотохимия трехмерных оптических ячеек памяти / А.С. Дворников, П.М. Рентцелис // *Кинетика и катализ.* – 1996. – Т. 37. – N 5. – С. 646-651.
41. Heat-Assisted Magnetic Recording. – 2010.-
<http://www.ciol.com/Technology/Storage/Feature/HAMR-tech-to-bring-over-100TB-storage-space/139962/0/>.
42. Соколовский, А. Перспективы развития устройств хранения информации на магнитных носителях / А. Соколовский, А. Митягин, Б. Хлопов, А. Кузьминых // *Информационно-аналитический бюллетень МГТУ.* - 2008. - Вып. 1. - С. 1-6.
43. Вениаминов, А.В. Оптические системы записи, хранения и отображения информации / А.В. Вениаминов, В.Н. Михайлов // *СПбГУ ИТМО.* - 2009. – 94 с.
44. Bertelson, R.C. *Techniques of Chemistry: Photochromism* / R.C. Bertelson // *Brown G.M. - Ed. N.Y.: Wiley,* - 1971.
45. Tomlinson, W.J. Reversible Photodimerization: a New Type of Photochromism / W.J. Tomlinson, E.A. Chandross, R.L. Fork, C.A. Pryde, A.A. Lamola // *Appl. Opt.* - 1972. - V. 11. - P. 533-538.
46. Irie, M. Diarylethenes with heterocyclic Aryl Groups / M. Irie // *Organic Photochromic and thermochromic Compounds* / Ed. J.C. Crano, E.J. Guglielmetti. - New York and London: Plenum Press, 1998. - V. 1: Main Photochromic families. – P. 207-222.
47. Smakula, A. // *Ztschr. Physik. Chem. Abt. B.* – 1934. – V. 25. – P. 90-98.
48. Buckles, R.E. Illumination of cis- and trans-Stilbenes in Dilute Solutions / R.E. Buckles // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – V. 77. – P. 1040-1041.
49. Еремин, В.В. Управление фотохимическими реакциями: квантовые методы / В.В. Еремин // *Природа.* - 2005. - N 11. - С.9-13.
50. Abrash, S. The viscosity dependence and reaction coordinate for isomerization of cis-stilbene / S. Abrash, S. Repinec, R. M. Hochstrasser // *J. Chem. Phys.* – 1990. – V. 93. – P. 1041-1053.
51. Bearpark, M. J. Cooperating Rings in cis-Stilbene Lead to an S₀/S₁ Conical Intersection / M. J. Bearpark, F. Bernardi, S. Clifford, M. Olivucci, M. A. Robb, T. Vreven // *J. Phys. Chem.* – 1997. – V. 101. – P. 3841.

52. Gooden, R. Photodissociation of Stilbene Radical Cation / R. Gooden, J. Brauman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – V. 104. – P. 1483-1486.
53. Greene, B. I. Subpicosecond time resolved multiphoton ionization: Excited state dynamics of cis-stilbene under collision free conditions / B. I. Greene, R. C. Farrow // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 76. – P. 3336-3338.
54. Mallory, F.B. Photochemistry of Stilbenes. I. / F.B. Mallory, C.S. Wood, J.T. Gordon, L.L. Lindquist, M.L. Savitz // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – V. 84. – P. 4361-4362.
55. Mallory, F.B. Photochemistry of Stilbenes. II. Substituent Effects on the Rates of Phenanthrene Formation / F.B. Mallory, J.T. Gordon, C.S. Wood // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. 85. – P. 828-829.
56. Mallory, F.B. Photochemistry of Stilbenes. III. Some Aspects of the Mechanism of Phocyclization to Phenanthrenes / F.B. Mallory, C.S. Wood, J.T. Gordon // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – V. 86 – P. 3094-3102.
57. Hugelshofer, P. Photochemische Reaktionen. 8. Mitteilung. Lichtkatalysierte Cyclodehydrierung von 1,2-Diaryläthylenen und Azobenzol / P. Hugelshofer, J. Kalvoda, K. Schaffner // *Helv. Chim. Acta.* – 1960. – V. 43. – P. 1322-1332.
58. Stegemeyer, H. Zum Mechanismus der photochemischen Dehydrocyclisierung von Stilben / H. Stegemeyer // *Naturforsch.* – 1962. – V. 17b. – P. 153-156.
59. Moore, W.M. The Photochemical Conversion of Stilbene to Phenanthrene. The Nature of the Intermediate / W.M. Moore, D.D. Morgan, F.R. Stermitz // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. 85. P. 830.
60. Hohstrasser, R.M. Picosecond processes in the isomerism of stilbenes / R.M. Hohstrasser // *Pure Appl. Chem.* – 1980. – V. 52. – P. 2682-2691.
61. Troe, J. MNDO calculations of stilbene potential energy properties relevant for the photoisomerization dynamics / J. Troe, K.-M. Weitzel // *J. Chem. Phys.* – 1988. – V. 88. – P. 7030-7039.
62. Waldeck, D.H. Photoisomerization Dynamics of Stilbenes / D.H. Waldeck // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91. – P. 415-436.
63. Теренин, А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А.Н. Теренин // *Изд. Наука.* – 1967. – 670 с.
64. Bouas-Laurent, H. Organic Photochromism / H. Bouas-Laurent, H. Durr // *Pure Appl. Chem.* – 2001. – V. 73. – № 4. – P. 639-665.

65. Irie, M. Diarylethenes for Memories and Switches / M. Irie // *Chem. Rev.* - 2000. - V. 100. - № 5. - P. 1685-1716.
66. Tian, H. Recent progresses on diarylethene based photochromic switches / H. Tian, S. Yang // *Chem. Soc. Rev.* - 2004. - V. 33. - № 2. - P. 85.
67. Irie, M. Photochromism of diarylethene molecules and crystals // *Proc. Jpn. Acad. Ser. B.* - 2010. - V. 86. - № 5. - P. 472-483.
68. Yun, C. Photochromic fluorescence switching from diarylethenes and its applications / C. Yun, J. You, J. Kim, J. Huh, E. Kim // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* - 2009. - V. 10. - № 3. - P. 111-129.
69. Будыка, М.Ф. Механизмы фотоизомеризации и фотоциклизации диарилэтиленов / М.Ф. Будыка // *Успехи Химии.* - 2012. - Т. 81. - № 6. - С. 477-493.
70. Krayushkin, M.M. Syntheses of Photochromic Diarylethenes / M.M. Krayushkin, M.A. Kalik // In: Katritzky A. (Ed.). *Advances in Heterocyclic Chemistry. Oxford: Academic Press.* - 2011. - V. 103. - P. 1.
71. Krayushkin, M.M. Synthesis of photochromic derivatives of cyclobuten-1,2-dione. / M.M. Krayushkin, V.Z. Shirinian, L.I. Belen'kii, A.Yu. Shadronov, A.Y. Martynkin, B.M. Uzhinov // *Mendeleev Commun.* - 2002. - V. 12. - № 4. - P. 141.
72. Краюшкин, М.М. Фотохромные дигетарилэтены. Сообщение 15. Синтез симметричных и несимметричных дигетарилциклобутен-1,2-диононов. / М.М. Краюшкин, В.З. Ширинян, Л.И. Беленький, А.Ю. Шадронов. // *Изв. АН, Сер. Хим.* - 2002. - № 8. - С. 1396.
73. Shimkin, A.A. Isomerization of 3H- to 2H-[1]benzothieno[3,2- b]pyrroles and synthesis of the first merocyanine dyes based on them / A.A. Shimkin, V.Z. Shirinian, D.M. Nikalin, M.M. Krayushkin, T.S. Pivina, N.A. Troitsky, L.G. Vorontsova, Z.A. Starikova // *Eur. J. Org. Chem.* - 2006. - № 9. - P. 2087.
74. Shirinian, V.Z. Novel photochromic spirocyclic compounds of thienopyrroline series: 1 Spiropyrans / V.Z. Shirinian, S.O. Bezugliy, A.V. Metelitsa, M.M. Krayushkin, D.M. Nikalin, V.I. Minkin // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2007. - V. 189. - № 2-3. - P. 161.
75. Bezugliy, S.O. Novel photochromic spirocyclic compounds of thienopyrroline series: 2 Spirooxazines / S.O. Bezugliy, A.V. Metelitsa, V.Z. Shirinian, M.M. Krayushkin, D.M. Nikalin, V.I. Minkin // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2009. - V. 206. - № 2-3. - P. 116.

76. Shirinian, V.Z. 7-Nitro- and 7-aminosubstituted spiropyrans of 1-benzothieno[3,2-b]pyrrole / V.Z. Shirinian, A.A. Shimkin, A.K. Mailian, D.V. Tsyganov, L.D. Popov, M.M. Krayushkin // *Dyes Pigm.* - 2009. - V. 84. - № 1. - P. 19.
77. Shirinian, V.Z. Synthesis and spectral properties of a novel family of photochromic diarylethenes-2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones / V.Z. Shirinian, A.A. Shimkin, D.V. Lonshakov, A.G. Lvov, M.M. Krayushkin // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2012. - V. 233. - № 1. - P. 1.
78. Lonshakov, D.V. New fluorescent switches based on photochromic 2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones and 6-ethoxy-3-methyl-1*H*-phenalen-1-one / D.V. Lonshakov, V.Z. Shirinian, A.G. Lvov, B.V. Nabatov, M.M. Krayushkin // *Dyes Pigm.* - 2013. - V. 97. - № 2. - P. 311.
79. Micheau J.-C. Quantitative study of photochromic transformations of diarylethene derivatives with either perhydrocyclopentene or oxazolone or lactone units / J.-C. Micheau, C. Coudret, O.I. Kobeleva, V.A. Barachevsky, V.N. Yarovenko, S.N. Ivanov, B.V. Lichitsky, M.M. Krayushkin // *Dyes Pigments.* - 2014. - V. 106. - № 1. - P. 32.
80. Irie, M. Diarylethenes for Memories and Switches / M. Irie // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. - P. 1685–1716.
81. Warford, C. C. Multifunctional diarylethenes. / C. C. Warford, V. Lemieux, N. R. Branda // *In Molecular Switches*; Feringa, B. L., Brown, W. R., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany. - 2011. - P. 3–35.
82. Yildiz, I. Fluorescence modulation with photochromic switches in nanostructured constructs / I. Yildiz, E. Deniz, F. M. Raymo // *Chem. Soc. Rev.* - 2009. - V. 38. - P. 1859–1867.
83. Shirinian, V. Z. Fluorescent photochromes of diarylethene series: synthesis and properties / V. Z. Shirinian, D. V. Lonshakov, A. G. Lvov, M.M. Krayushkin // *Russ. Chem. Rev.* – 2013. – 82. - P. 511–537.
84. Irie, M. Photochromism of diarylethene molecules and crystals / M. Irie // *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* – 2010. - 86. - P. 472–483.
85. Nakamura, S. Thermally irreversible photochromic systems. A theoretical study / S. Nakamura, M. Irie // *J. Org. Chem.* - 1988, - 53, - P. 36–6138.
86. Shirinian, V. Z. Synthesis and spectral properties of a novel family of photochromic diarylethenes-2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones / V. Z. Shirinian, A. A. Shimkin, D. V. Lonshakov, A. G. Lvov, M. M. Krayushkin // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2012. - V. 233. - № 1. - P. 1–14.

87. Shirinian, V. Z. Regio- and Chemoselective Bromination of 2,3-Diarylcyclopent-2-en-1-ones / V. Z. Shirinian, D. V. Lonshakov, V. V. Kachala, I. V. Zavarzin, A. A. Shimkin, A. G. Lvov, M. M. Krayushkin // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77, – P. 8112–8123.
88. Lonshakov, D. V. New fluorescent switches based on photochromic 2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones and 6-ethoxy-3-methyl-1*H*-phenalen-1-one / D. V. Lonshakov, V. Z. Shirinian, A. G. Lvov, B. V. Nabatov, M. M. Krayushkin // *Dyes Pigm.* – 2013. – V. 97. – № 2. – P. 311–317.
89. Shirinian, V. Z. Synthesis and photochromic properties of oxime derivatives of 2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones / V. Z. Shirinian, D. V. Lonshakov, A. G. Lvov, A. A. Shimkin, M. M. Krayushkin // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2013. – 12, – P. 1717–1725.
90. Lonshakov, D. V. Synthesis and spectral properties of photochromic cyclopentenone diarylethenes with an additional π system in the ethene bridge / D. V. Lonshakov, V. Z. Shirinian, A. G. Lvov, M. M. Krayushkin // *Mendeleev Commun.* – 2013. – V. 23. – P. 268–270.
91. Shirinian, V.Z. Synthesis and Comparative Photoswitching Studies of Unsymmetrical 2,3-Diarylcyclopent-2-en-1-ones / V.Z. Shirinian, A.G. Lvov, M.M. Krayushkin, E.D. Lubuzh, B.V. Nabatov // *J. Org. Chem.* – 2004. – V. 79. – P. 34440 – 3451.
92. Liu, G. Photochromism of Asymmetrical Diarylethenes with a Pyrrole Unit: Effects of Aromatic Stabilization Energies of Aryl Rings / G. Liu, S. Pu, R. Wang // *Org. Lett.* – 2013. – V. 15. – P. 980–983.
93. Krayushkin, M. M. Photochromic dihetarylethenes. 14. Synthesis of symmetrical and unsymmetrical dihetarylcyclobutene-1,2-diones / M. M. Krayushkin, V. Z. Shirinian, L. I. Belen'kii, A. Yu. Shadronov // *Russ. Chem. Bull.* – 2002. – V. 51. – P. 1515–1518.
94. Singer, M. Reversibly photoswitchable nucleosides: synthesis and photochromic properties of diarylethene-functionalized 7-deazaadenosine derivatives / M. Singer, A. Jaschke // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 8372-8377.
95. Shirinian, V. Z. Synthesis of photochromic 2,3-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-3-cyanoacrylates by the Beckmann rearrangement of a cyclobutenedione derivative / V. Z. Shirinian, M. M. Krayushkin, V. A. Barachevskii, L. I. Belen'kii, A. A. Shimkin, Y. P. Strokach // *Mendeleev Commun.* – 2004. – V. 14. – P. 202–204.
96. Liu, H. Surface Phase Diagram and Oxygen Coupling Kinetics on Flat and Stepped Pt Surfaces under Electrochemical Potentials / H. Li, Y. J. Chen // *Phys. Chem. A* – 2009. – V. 113. – P. 5550–5553.

97. Migulin, V. A.. Synthesis and Characterization of Nonsymmetric Cyclopentene-Based Dithienylethenes / V. A. Miguli, M. M. Krayushkin, V. A. Barachevsky, O. I. Kobeleva, T. M. Valova, K. A. Lyssenko // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77 – P. 332–340.
98. Nakashima, T. Photochromism of Thiazole-Containing Triangle Terarylenes / T. Nakashima, K. Atsumi, S. Kawai, T. Nakagawa, Y. Hasegawa, T. Kawai // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007. – P. 3212–3218.
99. Nakamura, S. Potential Energy Surfaces and Quantum Yields for Photochromic Diarylethene Reactions / S. Nakamura, K. Uchida, M. Hatakeyama // *Molecules.* – 2013. – V. 18. P. 5091–5103.
100. Uchida, K. Substitution Effect on the Coloration Quantum Yield of a Photochromic Bisbenzothienylethene / K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi, S. Nakamura, M. Irie // *Chem. Lett.* – 1999. – V. 28. - № 1. – P. 63–64.
101. Morimitsu, K. Control of Cycloreversion Quantum Yields of Diarylethenes by Introduction of Substituents at the Reactive Carbons / K. Morimitsu, S. Kobatake, M. Irie // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2005. – V. 431. – P. 151–154.
102. Yamaguchi, T. Photochromic properties of 1,2-bis(6-substitute-2-methyl-1-benzofuran-3-yl)ethene derivatives / T. Yamaguchi, S. Takami, M. Irie // *J. Photochem. Photobiol., A.* - 2008. – V. 193. – P. 146–152.
103. Irie, M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives / M. Irie, M. Mohri // *J. Org. Chem.* – 1988. – V. 53. – P. 803–808.
104. Uchida, K. Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 1,2-Bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)ethene Derivatives / K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1990. – V. 63. – P. 1311–1315.
105. Woodward, R. B. The Conservation of Orbital Symmetry / R. B. Woodward, R. Hoffmann // Verlag Chemie: Weinheim, Germany. - 1970.
106. Takeshita, M. Enhancement of the photocyclization quantum yield of 2,2'-dimethyl-3,3'-(perfluorocyclopentene-1,2-diyl)bis(benzo[*b*]thiophene-6-sulfonate) by inclusion in a cyclodextrin cavity / M. Takeshita, C. N. Choi, M. Irie // *Chem. Commun.* – 1997. – P. 2265–2266.
107. Takeshita, M. A photochromic thiophenophan-1-ene / M. Takeshita, M. Nagai, T. Yamato // *Chem. Commun.* - 2003. – P. 1496–1497.

108. Göstl, R. Sterically Crowding the Bridge of Dithienylcyclopentenes for Enhanced Photoswitching Performance / R. Göstl, B. Kobin, L. Grubert, M. Paßzel, S. Hecht // *Chem. Eur. J.* 2012. –V. 18. – P. 14282–14285.
109. Kobatake, S. Single-Crystalline Photochromism of Diarylethenes / S. Kobatake, M. Irie // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2004. – V. 77. - P. 195–210.
110. Uchida, K. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 1,2-bis(benzo[b]thiophen-3-yl)ethane derivatives / K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1990. – V. 63. – P. 1311–1315.
111. Irie, M. Blocked photochromism of diarylethenes / M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. –V. 114. – P. 8715–8716.
112. Shibata, K. Photocyclization/cycloreversion quantum yields of diarylethenes in single crystals / K. Shibata, K. Muto, , S. Kobatake, M. Irie // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – V. 106. – P. 209–214.
113. Yamada, T. Crystal Structure–Reactivity Correlation in Single-Crystalline Photochromism of 1,2-Bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene / T. Yamada, K. Muto, S. Kobatake, M. Irie // *J. Org. Chem.* – 2001. – V. 66. – P. 6164–6168.
114. Kobatake, S. Single-crystalline photochromism of diarylethenes: reactivity–structure relationship / S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie // *Chem. Commun.* – 2002. – P. 2804–2805.
115. Irie, M. Photochromism of 1,2-Bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in a Single-Crystalline Phase / M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. Kato // *J. Am. Chem. Soc.* - 2000. – V. 122. – P. 4871–4876.
116. Miyasaka, H. Picosecond laser photolysis studies on a photochromic dithienylethene in solution and in crystalline phases / H. Miyasaka, T. Nobuto, A. Itaya, N. Tamai, M. Irie // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 269. – P. 281–285.
117. Yamada, T. X-ray Crystallographic Study on Single-Crystalline Photochromism of Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene / T. Yamada, S. Kobatake, K. Muto, M. Irie // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 1589–1592.
118. Yamada, T. X-ray crystallographic study on single-crystalline photochromism of 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene / T. Yamada, S. Kobatake, M. Irie // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2000. –V. 73. – P. 2179–2184.

119. Morimoto, M. Photochromism of diarylethene single crystals: crystal structure and photochromic performance / M. Morimoto, M. Irie // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 3895-3905.
120. Desiraju, G. R. Supramolecular Synthons in Crystal Engineering—A New Organic Synthesis / G. R. Desiraju // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – V. 34. – P. 2311–2327.
121. Etter, M. C. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds / M. C. Etter // *Acc. Chem. Res.* – 1990. – V. 23. – P. 120–126.
122. Aakeroy, C. B. The hydrogen bond and crystal engineering / C. B. Aakeroy, K. R. Seddon // *Chem. Soc. Rev.* – 1993. – V. 22. – P. 397–407.
123. Takeda, N. A nanometre-sized hexahedral coordination capsule assembled from 24 components / N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita // *Nature.* – 1999. – V. 398. – P. 794–796.
124. Leininger, S. Self-assembly of discrete cyclic nanostructures mediated by transition metals / S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – P. 853–908.
125. Moulton, B. From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids / B. Moulton, M. J. Zaworotko // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – P. 1629–1658.
126. Hunter, C. A. The nature of π - π interactions / C. A. Hunter, J. K. M. Sanders // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 5525–5534.
127. Meyer, E. A. Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition / E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – P. 1210–1250.
128. Desiraju, G. R. From molecular to crystal structure; polynuclear aromatic hydrocarbons / G. R. Desiraju, A. Gavezzotti // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1989. – P. 621–623.
129. Yamamoto, S. Photochromism of Diarylethenes Linked by Hydrogen Bonds in the Single-Crystalline Phase / S. Yamamoto, K. Matsuda, M. Irie // *Chem. Eur. J.* – 2003. – V. 9. – P. 4878–4886.
130. Matsuda, K. Single-crystalline photochromism of a linear coordination polymer composed of 1,2-bis[2-methyl-5-(4-pyridyl)-3-thienyl]perfluorocyclopentene and bis(hexafluoroacetylacetonato)zinc(II) / K. Matsuda, K. Takayama, M. Irie // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 363–364.
131. Pardo, R. Photochromic organic–inorganic hybrid materials / R. Pardo, M. Zayat, D. Levy // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40 – P. 672-687.

132. Герасименко, А.В. Структура гибридных органических-неорганических фтороцирконатов и фторогафнатов / А.В. Герасименко, Р.Л. Давидович // *Вестник ДВО РАН* – 2006. - N 5. - С. 17-27.
133. Cheetham, A.K. Open-Framework Inorganic Materials / A.K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1999. - V. 38. - N 22. - P. 3268–3292.
134. Chesnut, D.J. Organic/inorganic composite materials: the roles of organoamine ligands in the design of inorganic solids / D.J. Chesnut, D. Hagrman, P.J. Zapf, R.P. Hammond, R. Jr. LaDuca, R.C. Haushalter, J. Zubieta // *Coord. Chem. Rev.* - 1999. - V. 190–192. P. 737–769.
135. He, T. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates / T. He, J. Yao // *Prog. Mater. Sci.* – 2006. – V. 51. - P. 810.
136. Wang, M.-S. Photochromic inorganic–organic hybrid: a new approach for switchable photoluminescence in the solid state and partial photochromic phenomenon / M.-S. Wang, G. Xu, Z.-J. Zhang, G.-C. Guo // *Chem. Commun.* – 2010. - V. 46. –P. 361.
137. Bousseksou, A. Observation of a thermal hysteresis loop in the dielectric constant of spin crossover complexes: towards molecular memory devices / A. Bousseksou, G. Milnar, P. Demont, J. Menegotto // *J. Mater. Chem.* – 2003. – V. 13. – P. 2069-2071.
138. Huang, Y. Synthesis and photochromism of a novel organic–inorganic hybrid film embedded with polyoxometalates / Y. Huang, Q. Y. Pan, X. W. Dong, Z. X. Cheng // *Mater. Chem. Phys.* – 2006. – V. 97. – P. 431-436.
139. Bercovik, G. Spiropyrans and Spirooxazines for Memories and Switches / G. Bercovik, V. Krongauz, V. Weiss // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – P. 1741-1754.
140. Andersson, N. Photochromic mesostructured silica pigments dispersed in latex films / N. Andersson, P. Alberius, J. Ortegren, M. Lindgren, L. Bergstrom // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15. – P. 3507-3513.
141. Andersson, N. Photochromic mesostructured silica pigments dispersed in latex films / N. Andersson, P. Alberius, J. Ortegren, M. Lindgren, L. Bergstrom // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15. – P. 3507-3513.
142. Rouquerol, J. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) / J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everet, J.M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger // *Pure Appl. Chem.* – 1994. – V. 66. – N 8. – P. 1739–1758.

143. Rowsell, J.L.C. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials / J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2004. – V. 73. – N 1 – P. 3–14.
144. Kurmoo, M. Magnetic meta-organic frameworks / M. Kurmoo // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – N 5. – P. 1353–1379.
145. Kesanli, B. Chiral porous coordination networks: rational design and applications in enantioselective processes / B. Kesanli, W. Lin // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 246. – N 1–2. – P. 305–326.
146. Greene, B. I. Subpicosecond time resolved multiphoton ionization: Excited state dynamics of cis-stilbene under collision free conditions / B. I. Greene, R. C. Farrow // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 76. – P. 3336-3338.
147. Férey, G. Microporous solids: from organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks... Ecumenism in chemistry / G. Férey // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – N 10. – P. 3084–3098.
148. Biemmi, E. Synthesis and characterization of a new metal organic framework structure with 2D porous system: $(\text{H}_2\text{NEt}_2)_2[\text{Zn}_3(\text{BDC})_4]\cdot 3\text{DEF}$ / E. Biemmi, T. Bein, N. Stock // *Solid State Sciences* – 2006. – V. 8. – NN 3–4. – P. 363–370.
149. Hermann, D. Metal-Organic Frameworks as Hosts for Photochromic Guest Molecules / D. Hermann, H. Emerich, R. Lepski, D. Schaniel, U. Ruschewitz // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 2744-2749.
150. Seidel, C. Metal Organic Framework Compounds (MOFs) as Host Materials for Optically Switchable Complexes / C. Seidel, U. Ruschewitz, A. Schuy, T. Woike, D. Z. Schaniel // *Anorg. Allg. Chem.* – 2008. – V. 634. – P. 2018.
151. Ruschewitz, U. Photochromic Hybrid Materials / U. Ruschewitz, D. Z. Hermann // *Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – V. 636. – P. 2068.
152. Nagele, T. Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene / T. Nagele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 272. – P. 489-495.
153. Kojima, M. Effect of metal cation on photoisomerization of azobenzenes in zeolite nanocavities / M. Kojima, M. Nakajoh, S. Nebashi, N. Kurita // *Res. Chem. Intermed.* - 2004. – V. 30. – P. 181-190.
154. Modrow, A. The first porous MOF with photoswitchable linker molecules / A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 4217-4222.

155. Bernt, S. $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{-N=N-C}_6\text{H}_5)]$, a Mixed-Linker ZIF Containing a Photo-switchable Phenylazo Group / S. Bernt, M. Feyand, A. Modrow, J. Wack, J. Senker, N. Stock // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – P. 5378-5383.
156. Modrow, A. Introducing a photo-switchable azo-functionality inside Cr-MIL-101-NH₂ by covalent post-synthetic modification / A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 8690-8696.
157. Park, J. Reversible alteration of CO₂ adsorption upon photochemical or thermal treatment in a metal-organic framework / J. Park, D. Yuan, K. T. Pham, J.-R. Li, A. Yakovenko, H.-C. Zhou // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 99-102.
158. Burke, N. J. Incorporation of Dyes into Hydrogen-Bond Networks: The Structures and Properties of Guanidinium Sulfonate Derivatives Containing Ethyl Orange and 4-Aminoazobenzene-4'-sulfonate / N. J. Burke, A. D. Burrows, M. F. Mahon, J. E. Warren // *Cryst. Growth Des.* – 2006. – V. 6. – P. 546-554.
159. Schaate, A. Novel Zr-Based Porous Coordination Polymer Containing Azobenzenedicarboxylate as a Linker / A. Schaate, S. Dühren, G. Platz, S. Lilienthal, A. M. Schneider, P. A. Behrens // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – P. 790-796.
160. Hoffmann, K. Photoinduced switching of nanocomposites consisting of azobenzene and molecular sieves: investigation of the switching states / K. Hoffmann, U. Resch-Genger, F. Marlow // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2000. – V. 41. - P. 99-106.
161. Yanai, N. Guest-to-Host Transmission of Structural Changes for Stimuli-Responsive Adsorption Property / N. Yanai, T. Uemura, M. Inoue, R. Matsuda, T. Fukushima, M. Tsujimoto, S. Isoda, S. Kitagawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 4501-4504.
162. Walton, I. M. Photo-responsive MOFs: light-induced switching of porous single crystals containing a photochromic diarylethene / I. M. Walton, J. M. Cox, J. A. Coppin // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 8012-8014.
163. Dybtsev, D. N. Rigid and flexible: a highly porous metal-organic framework with unusual guest-dependent dynamic behavior / D. N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 5033–5036.
164. Kobatake, S. Photochromism of 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluoro-cyclopentene in a Single Crystalline Phase / S. Kobatake, T. Yamada, K. Uchida, N. Kato, M. Irie // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 2380–2386.

165. Yamada, T. X-Ray Crystallographic Study on Single-Crystalline Photochromism of 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene / T. Yamada, S. Kobatake, M. Irie // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2000. – V. 73. – P. 2179–2184.
166. Bruker Advanced X Ray Solutions. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc.- 2004.
167. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. A.* - 2008. - V. 64. - P. 112-122.
168. http://nsl.npkgoi.ru/r_1251/developments/opt_materials/p_glass.htm.
169. Cipolloni, M. New Thermally Irreversible and Fluorescent Photochromic Diarylethenes / M. Cipolloni, F. Ortica, L. Bougdid, C. Moustrou, U. Mazzucato, G. Favaro // *J. Phys. Chem. A.* - 2008. - V. 112. - № 21. - P. 4765-4771.
170. Чекалин, С.В. Уникальный фемтосекунный спектрометрический комплекс как инструмент для ультрабыстрой спектроскопии, фемтохимии и нанооптики / С.В. Чекалин // *Усп. Физ. Наук.* – 2006. – V. 176 – P. 657-664.
171. Damrauer, N.H. Femtosecond Dynamics of Excited-State Evolution in [Ru(bpy)₃]²⁺ / N.H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T.R. Boussie, C.V. Shank, J.K. McCusker // *Science.* – 1997. – V. 275. – P. 54-57.
172. Consani, C. Vibrational Coherences and Relaxation in the High-Spin State of Aqueous [FeII(bpy)₃]²⁺ / C. Consani, M. Premont-Schwarz, A. ElNahhas, C. Bressler, F. van Mourik, A. Cannizzo, M. Chergui // *Angew. Chem. Int Edit.* – 2009. - V. 48. – P. 7184-7187.
173. Ananchenko, G.S. Phototransformation of Stilbene in van der Waals Nanocapsules / G.S. Ananchenko, K.A. Udachin, J.A. Ripmeester, T. Perrier, A.W. Coleman // *Chem. Eur. J.* - 2006. – V. 12. – P. 2441-2447 .
174. Meier, H. The Photochemistry of Stilbenoid Compounds and Their Role in Materials Technology / H. Meier // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1992. – V. 31. – P. 1399-1420.
175. Waldeck, D.H. Photoisomerization dynamics of stilbenes / D.H. Waldeck // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91. – P. 415-436.
176. Mallory, F.B. Photochemistry of Stilbenes. I. / F.B. Mallory, C.S. Wood, J.T. Gordon, L.L. Lindquist, M.L. Savitz // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – V. 84. – P. 4361-4362.
177. Mallory, F.B. Photochemistry of Stilbenes. II. Substituent Effects on the Rates of Phenanthrene Formation / F.B. Mallory, J.T. Gordon, C.S. Wood // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. 85. – P. 828-829.

178. Mallory, F.B. Photochemistry of Stilbenes. III. Some Aspects of the Mechanism of Photocyclization to Phenanthrenes / F.B. Mallory, C.S. Wood, J.T. Gordon // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – V. 86. – P. 3094-3102.
179. Moore, W.M. The Photochemical Conversion of Stilbene to Phenanthrene. The Nature of the Intermediate / W.M. Moore, D.D. Morgan, F.R. Stermitz // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. 85. – P. 829-830.
180. Hochstrasser, R. M. Picosecond processes in the isomerism of stilbenes / R. M. Hochstrasser // *Pure Appl. Chem.* – 1980. – V. 52. – P. 2683-2691.
181. Syamala, M.S. Consequences of hydrophobic association in photoreactions: photodimerization of stilbenes in water / M.S. Syamala, V. Ramamurthy // *J. Org. Chem.* – 1986. – V. 51. – P. 3712-3715.
182. Saltiel, J. Perdeuteriostilbene. The Role of Phantom States in the *cis-trans* Photoisomerization of Stilbenes / J. Saltiel // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89. – P. 1036-1037.
183. Saltiel, J. Perdeuteriostilbene. The triplet and singlet paths for stilbene photoisomerization / J. Saltiel // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90. – P. 6394-6400.
184. Lee, M. Observation of the kramers turnover region in the isomerism of trans-stilbene in fluid ethane / M. Lee, G.R. Holtom, R.M. Hohstrasser // *Chem. Phys. Lett.* – 1985. – V. 118. – P. 359-363.
185. Abrash, S. The viscosity dependence and reaction coordinate for isomerization of cis-stilbene / S. Abrash, S. Repinec, R.M. Hohstrasser // *J. Chem. Phys.* – 1990. – V. 93. – P. 1041.
186. Rao, K.S.S.P. Stereoselective Photodimerization of (*E*)-Stilbenes in Crystalline γ -Cyclodextrin Inclusion Complexes / K.S.S.P. Rao, S.M. Hubig, J.N. Moorthy, J.K. Kochi // *J. Org. Chem.* – 1999. – V. 64. – P. 8098-8104.
187. Pozdnyakov, I.P. Photolysis of sulfosalicylic acid in aqueous solutions over a wide pH range / I.P. Pozdnyakov, V.F. Plyusnin, V.P. Grivin, D.Yu. Vorobyev, N.M. Bazhin, S. Pages, E. Vauthey // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2006. - V. 181. - № 1. - P. 37-43.
188. Micheau, J.-C. Quantitative study of photochromic transformations of diarylethene derivatives with either perhydrocyclopentene or oxazolone or lactone units / J.-C. Micheau, C. Coudret, O.I. Kobeleva, V.A. Barachevsky, V.N. Yarovenko, S.N. Ivanov, B.V. Lichitsky, M.M. Krayushkin // *Dyes Pigments.* - 2014. - V. 106. - № 1. - P. 32-38.

189. Delbaere, S. Quantitative analysis of the dynamic behaviour of photochromic systems / S. Delbaere, G. Vermeersch, J.C. Micheau // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* - 2011. - V. 12. - № 2. - P. 74-105.
190. Mendive-Tapia, D. New insights into the by-product fatigue mechanism of the photo-induced ring-opening in diarylethenes / D. Mendive-Tapia, A. Perrier, M. Bearpark, M.A. Robb, B. Lasorne, D. Jacquemin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2014. - 16. - N 34. - P. 18463-18471.
191. Irie, M. Fatigue resistant properties of photochromic dithienylethenes: by-product formation / M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, S. Kobatake, Yu. Shindo // *Chem. Commun.* - 1999. - N. 8. - P. 747-750.
192. Higashiguchi, K. Fatigue Mechanism of Photochromic 1,2-Bis(3-thienyl)perfluorocyclopentene / K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Yamada, T. Kawai, M. Irie // *Chem. Lett.* - 2000. - 29, N 12. - P. 1358-1359.
193. Franco, C. Photochemical determination of the solubility of oxygen in various media / C. Franco, 3rd J. Olmsted // *Talanta.* - 1990. - V. 37. - P. 905-909.
194. Матвеева, А.Г. Межмолекулярное и внутримолекулярное тушение фотолюминесценции карбазола имидазолиновыми радикалами / А.Г. Матвеева, Д.В. Стась, Е.М. Глебов, В.П. Гривин, В.В. Королев, В.Ф. Плюсин, В.А. Резников // *Изв. АН, Сер. Хим.* - 2010. - № 4. - С. 755-762.
195. Abdel-Shafi, A.A. Mechanism of the excited singlet and triplet states quenching by molecular oxygen in acetonitrile / A.A. Abdel-Shafi, D.R. Worrall // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2005. - V. 172. - № 2. - P. 170-179.
196. Gijzeman, O.L.J. Oxygen quenching of aromatic triplet states in solution. Part 1 / O.L.J. Gijzeman, F. Kaufman, G. Porter // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* - 1973. - V. 69. - № 4. - P. 708-720.
197. Navaratnam, S. Laser-flash photolysis studies of benoxaprofen and its analogues 1. Yields of triplet states and singlet oxygen in acetonitrile solutions / S. Navaratnam, B.J. Parsons, J.L. Hughes // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 1993. - V. 73. - № 2. - P. 97-103.
198. Scurlock, R.D. Production of singlet oxygen ($^1\Delta_g$ O₂) by 9,10-dicyanoanthracene and acridine: quantum yields in acetonitrile / R.D. Scurlock, P.R. Ogilby // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 1993. - V. 72. - № 1. - P. 1-7.

199. Miyasaka, H. Picosecond laser photolysis studies on a photochromic dithienylethene in solution and in crystalline phases / H. Miyasaka, T. Nobuto, A. Itaya, N. Tamai, M. Irie // *Chem. Phys. Lett.* - 1997. - V. 269. - № 3-4. - P. 281-285.
200. Shim, S. Ring Closure Reaction Dynamics of Diarylethene Derivatives in Solution / S. Shim, I. Eom, T. Joo, E. Kim, K.S. Kim // *J. Phys. Chem. A.* - 2007. - V. 111. - № 37. - P. 8910-8917.
201. Ishibashi, Yu. One- and multi-photon cycloreversion reaction dynamics of diarylethene derivative with asymmetrical structure, as revealed by ultrafast laser spectroscopy / Yu. Ishibashi, M. Mukaida, M. Falkenstrom, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2009. - V. 11. - № 15. - P. 2640-2648.
202. Ishibashi, Yu. Femtosecond Laser Photolysis Studies on Temperature Dependence of Cyclization and Cycloreversion Reactions of a Photochromic Diarylethene Derivative / Yu. Ishibashi, T. Umesato, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka // *J. Phys. Chem. C.* - 2012. - V. 116. - № 7. - P. 4862-4869.
203. Ishibashi, Yu. Cyclization Reaction Dynamics of a Photochromic Diarylethene Derivative as Revealed by Femtosecond to Microsecond Time-Resolved Spectroscopy / Yu. Ishibashi, M. Fujiwara, T. Umesato, H. Saito, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka // *J. Phys. Chem. C.* - 2011. - V. 115. - № 10. - P. 4265-4272.
204. Indelli, M.T. Triplet Pathways in Diarylethene Photochromism: Photophysical and Computational Study of Dyads Containing Ruthenium(II) Polypyridine and 1,2-Bis(2-methylbenzothiophene-3-yl)maleimide Units / M.T. Indelli, S. Carli, M. Ghirotti, C. Chiorboli, M. Ravagli, M. Garavelli, F. Scandola // *J. Am. Chem. Soc.* - 2008. - V. 130. - № 23. - P. 7286-7299.
205. Murata, R. Cyclization Reaction of Diarylethene through the Triplet Excited State / R. Murata, T. Yago, M. Wakasa // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 2011. - V. 84. - № 12. - P. 1336-1338.
206. Shibata, K. Photocyclization/Cycloreversion Quantum Yields of Diarylethenes in Single Crystals / K. Shibata, K. Muto, S. Kobatake, M. Irie // *J. Phys. Chem. A.* - 2002. - V. 106. - P. 209-214.
207. Tkachenko, N. PyG tools for spectroscopy data analysis. / N. Tkachenko // User's guide. - 2009. - http://butler.cc.tut.fi/~tkatchen/prog/users_guide.pdf.

208. Ern, J. Reaction Dynamics of a Photochromic Fluorescing Dithienylethene / J. Ern, A.T. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, S. Tretiak, K. Tsyganenko, K. Kuldova, H.P. Trommsdorff, C. Kryschi // *J. Phys. Chem. A* - 2001. – V. 105. – P. 1741-1749.
209. Ern, J. Ring-Opening and -Closure Reaction Dynamics of a Photochromic Dithienylethene Derivative / J. Ern, A.T. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, K. Kuldova, H.P. Trommsdorff, C. Kryschi // *J. Phys. Chem. A*. – 2002. – V. 106. – P. 1654-1660.
210. Ishibashi, Yu. Cyclization Reaction Dynamics of a Photochromic Diarylethene Derivative as Revealed by Femtosecond to Microsecond Time-Resolved Spectroscopy / Yu. Ishibashi, M. Fujiwara, T. Umesato, H. Saito, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka // *J. Phys. Chem. C* – 2011. – V. 115. – P. 4265-4272.
211. Kumpulainen, T. Ultrafast Elementary Photochemical Processes of Organic Molecules in Liquid Solution / T. Kumpulainen, B. Lang, A. Rospeintner, E. Vauteau // *Chem. Rev.* – 2017. – V. 117. – P. 10826-10939.
212. Sumi, T. Photoirradiation wavelength dependence of cycloreversion quantum yields of diarylethenes / T. Sumi, Yu. Takagi, A. Yagi, M. Morimoto, M. Irie // *Chem. Commun.* - 2014. - V. 50. - № 30. - P. 3928-3930.
213. Shibata, K. Photocyclization/Cycloreversion Quantum Yields of Diarylethenes in Single Crystals / K. Shibata, K. Muto, S. Kobatake, M. Irie // *J. Phys. Chem. A*. – 2002. – 106, N 1. – P. 209-214.
214. Kobatake, S. Single-crystalline photochromism of diarylethenes: reactivity–structure relationship / S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie // *Chem. Commun.* – 2002. – N 23. – P. 2804-2805.
215. Yanai, N. Guest-to-Host Transmission of Structural Changes for Stimuli-Responsive Adsorption Property / N. Yanai, T. Uemura, M. Inoue, R. Matsuda, T. Fukushima, M. Tsujimoto, S. Isoda, S. Kitagawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – 134, N 10. – P. 4501-4504.
216. Morimoto, M. Photochromism of diarylethene single crystals: crystal structures and photochromic performance / M. Morimoto, M. Irie // *Chem. Commun.* – 2005. – N 31. – P. 3895-3905.
217. Sapchenko, S.A. Hierarchical Guest Exchange and Step-by-Step Activation of a Biporous Coordination Framework / S.A. Sapchenko, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin // *Inorg. Chem.* – 2013. – 52, N 17. – P. 9702-9704.

218. Santos A.R. Photochemical investigation of a photochromic diarylethene compound that can be used as a wide range actinometer / A.R. Santos, R. Ballardini, P. Belser, M.T. Gandolfi, V.M. Iyer, L. Moggi // *Photochem. Photobiol. Sci.* - 2009. - V. 8. - № 12. - P. 1734-1742.
219. Mikhailovskii, Yu. K. Photochemical transformations of sulfophthaleine dyes in thin film state / Yu. K. Mikhailovskii, V.A. Azarko, V.E. Agabekov // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* -1994. - V. 81. - № 3. - P. 211-218.