

УДК 544.164.032.6

DOI: 10.31040/2222-8349-2026-0-3-27-31

**ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СПИРОПИРАНА
С АММОНИЙНОЙ ГРУППОЙ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ:
СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

© А.А. Хузин, Л.Л. Хузина

С использованием методов электронной абсорбционной спектроскопии изучено влияние широкого набора катионов металлов (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , а также Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) на фотохромное поведение спиропирана (СП) с аммонийной группой в этанольных растворах. Концентрацию солей металлов варьировали в широком диапазоне – от эквимольного до стократного избытка по отношению к СП. Экспериментально подтверждено, что в отсутствие фотоактивации комплексообразование не происходит для всех исследованных ионов, что свидетельствует о высокой стабильности спироциклической формы и отсутствии термодинамически выгодного связывания в основном состоянии. Фотоиндуцированная мероцианиновая (МЦ) форма, напротив, проявляет выраженные лигандные свойства, выступая в качестве монодентатного донорного центра за счет фенолятного атома кислорода, что открывает возможность для фотоуправляемого связывания катионов. Обнаружена высокая селективность взаимодействия: ионы Al^{3+} образуют комплекс с МЦ-формой уже при эквимольном соотношении, что фиксируется по возникновению новой полосы поглощения с максимумом при 436 нм. Для двухвалентных ионов Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} эффективное комплексообразование реализуется лишь при значительном (стократном) избытке соли, что сопровождается гипсохромным сдвигом длинноволновой полосы МЦ-формы с 560 нм до 430–435 нм и появлением новых спектральных компонент. Наблюдаемые изменения спектров объясняются координацией катиона по фенолятному кислороду, что приводит к локализации электронной плотности и уменьшению эффективной длины сопряжения в хромофорной системе мероцианина. Ионы Co^{2+} , Ni^{2+} и все исследованные редкоземельные элементы (Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) не демонстрируют спектрально детектируемого связывания с МЦ-формой даже при максимальных концентрациях, что указывает на принципиальные различия в координационных предпочтениях, а также на возможную стехиометрию образующихся комплексов. Совокупность полученных результатов позволяет рассматривать изученный спиропиран как перспективную основу для создания фоторегулируемых сенсорных систем и молекулярных переключателей с избирательностью по отношению к конкретным катионам металлов, а также для дальнейшего развития фундаментальных представлений о механизмах фотоиндуцированного комплексообразования в ряду спиропиранов.

Ключевые слова: спиропиран, аммонийная группа, фотохромизм, мероцианин, комплексообразование, ионы металлов, УФ-облучение, спектрофотометрия.

Введение. Спиропираны представляют собой один из наиболее известных и интенсивно изучаемых классов органических фотохромов [1, 2]. Их уникальная способность к обратимой фотоперегруппировке между бесцветной закрытой спироциклической (СЦ) и окрашенной открытой мероцианиновой (МЦ) формами делает их перспективными кандидатами для создания на их основе молекулярных переключателей, сенсоров и элементов оптоэлектроники [3–11].

Ключевой особенностью МЦ-формы является наличие фенолятного атома кислорода,

который придает ей свойства лиганда. Это открывает возможность фотоуправляемого связывания и высвобождения катионов металлов [12]. Несмотря на значительное количество работ, посвященных комплексообразованию спиропиранов, систематические исследования влияния широкого круга катионов, особенно *d*- и *f*-элементов, на спектральные характеристики фотоиндуцированных форм в зависимости от концентрации проведены недостаточно. Особый интерес представляет сравнение поведения ионов с разным зарядом и электронной

ХУЗИН Артур Альбертович – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: artur.khuzin@gmail.com

ХУЗИНА Лилия Линатовна – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: khuzinall@mail.ru

конфигурацией, так как это позволяет выявить селективные взаимодействия и разрабатывать узкоспециализированные сенсоры.

В настоящей работе нами осуществлено спектральное исследование фотохромных превращений модельного спиропирана с аммонийной группой в присутствии широкого набора катионов металлов в этаноле с целью выявления общих закономерностей и специфических эффектов фотоиндуцированного комплексообразования, а также определения спектральных маркеров образования комплексов.

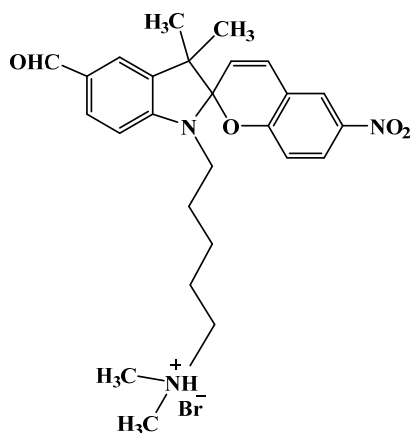


Рис. 1. Структура исследуемого модельного спиропирана

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования использован спиропиран с аммонийной группой (рис. 1), синтезированный по методике [13].

В качестве источников ионов металлов применяли перхлораты $\text{Me}(\text{ClO}_4)_n$ ($n = 1-3$), где $\text{Me} = \text{Na}^+$, Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Mn^{3+} , а также кристаллогидраты трихлоридов редкоземельных элементов $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$, Eu , Tb ; $x = 6, 7$) производства фирм Acros и Aldrich. Растворителем служил этиловый спирт (95%).

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Agilent Cary-60. Все измерения проводили в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см при температуре 25°C. Концентрация спиропирана в растворе составляла $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрацию солей металлов варьировали для достижения мольных соотношений $[\text{Me}]:[\text{СП}] = 1:1, 10:1, 50:1$ и $100:1$. В качестве источника УФ-излучения использовали ртутно-ксеноновую лампу (облучатель Hamamatsu LC-8) в комплекте со светофильтром УФС-1 (область пропускания 280–400 нм, максимум ~330 нм).

Результаты и их обсуждение. Спектр поглощения исходного раствора спиропирана в этаноле до облучения (рис. 2) содержит интенсивные полосы в УФ-области: острый пик при 265 нм и широкую полосу с максимумом при 332 нм, а также плечо в области 224–240 нм. Эти полосы соответствуют $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в индольном и хроменовом фрагментах закрытой спироциклической формы [14, 15].

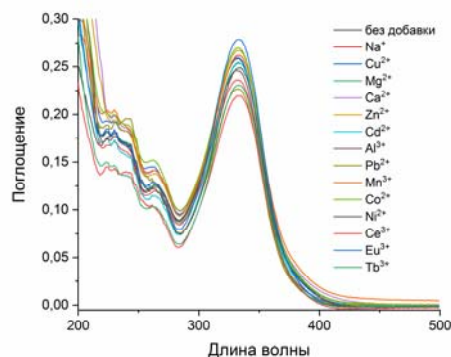


Рис. 2. Спектры поглощения спиртового раствора спиропирана (10^{-4} моль·л $^{-1}$), измеренные без добавок и в присутствии добавок катионов металлов (10^{-4} моль·л $^{-1}$)

Для выяснения природы электронных переходов мы сравнили спектры в этаноле и ТГФ. Замена полярного этанола на менее полярный ТГФ приводит к незначительному (2–3 нм) bathochromному сдвигу полос СЦ-формы, но вызывает существенный (40 нм) гипсохромный сдвиг полосы МЦ-формы (с 560 нм в этаноле до 600 нм в ТГФ). Это свидетельствует о том, что длинноволновая полоса МЦ-формы обусловлена $n \rightarrow \pi^*$ -переходом и сильно зависит от полярности окружения, тогда как поглощение СЦ-формы определяется преимущественно $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами [14, 15].

Добавление растворов солей металлов (Na^+ , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) к исследуемому раствору спиропирана в отсутствие УФ-облучения не приводило к появлению окраски (рис. 2). Положение максимумов полос поглощения оставалось неизменным во всем диапазоне концентраций солей (от 1:1 до 100:1).

Наблюдаемые незначительные колебания оптической плотности находятся в пределах погрешности эксперимента и могут быть связаны с эффектами разбавления. Таким образом, можно однозначно заключить, что закрытая спироциклическая форма СП не образует устойчивых комплексов с исследованными катионами металлов в основном электронном состоянии.

Исключение составляет визуально наблюдаемый эффект при добавлении избытка $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: в спектре появляются интенсивные полосы в области 220–310 нм (рис. 3). Однако согласно литературным данным [16], эти полосы относятся к межконфигурационным df -переходам самого иона Ce^{3+} и не связаны с комплексообразованием со спиропираном.

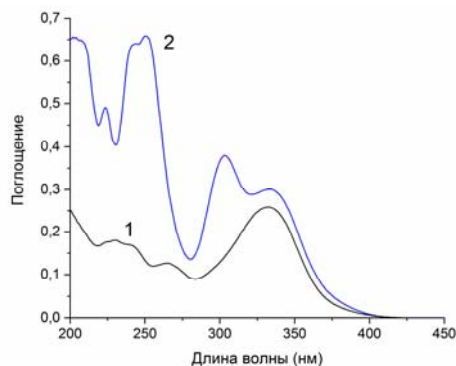


Рис. 3. Спектры поглощения спиртового раствора спиропирана (10^{-4} моль·л $^{-1}$) без добавок (1) и в присутствии избытка $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10^{-2} моль·л $^{-1}$) (2)

При УФ-облучении растворов, содержащих ионы металлов в эквимольном соотношении ($[\text{Me}]:[\text{СП}] = 1:1$), для большинства катионов наблюдается лишь полоса свободной МЦ-формы при 560 нм, интенсивность которой варьируется (рис. 4). Однако в случае добавок Al^{3+} в спектре отчетливо проявляется новая полоса с максимумом при 436 нм, отсутствующая в спектре чистого спиропирана. Это прямое доказательство образования бинарного комплекса Al^{3+} -МЦ. Высокий заряд Al^{3+} и его склонность к образованию прочных связей с кислородными донорами обеспечивают формирование устойчивого комплекса даже при отсутствии избытка ионов.

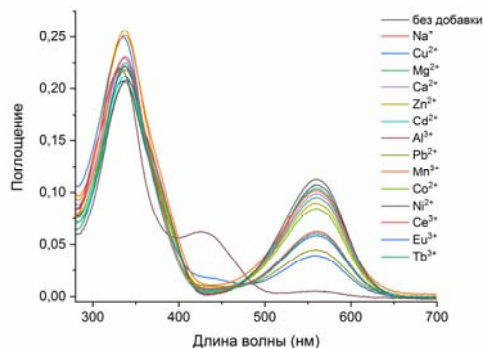


Рис. 4. Спектры поглощения спиртового раствора спиропирана ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), измеренные при УФ-облучении в отсутствие ионов металлов и в присутствии эквимольных количеств ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) указанных катионов

Увеличение концентрации ионов металлов до стократного избытка ($[\text{Me}]:[\text{СП}] = 100:1$) позволило выявить дополнительные взаимодействия (рис. 5). Для ряда двухвалентных ионов (Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) наблюдается общая закономерность: интенсивность поглощения свободной МЦ-формы при 560 нм резко падает, и одновременно формируются новые полосы в области 430–435 нм. Это убедительно свидетельствует о смещении равновесия в сторону образования комплексов металл-МЦ. Положение новых полос (430–435 нм) близко к полосе, наблюдаемой для Al^{3+} , что указывает на сходный характер координации – через фенолятный кислород.

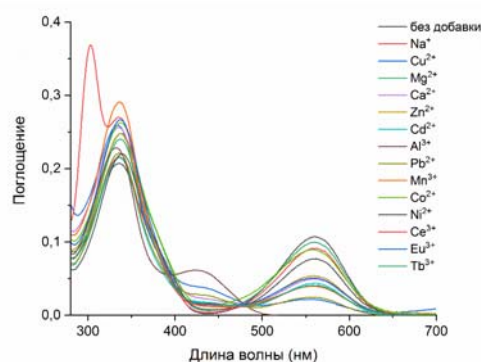


Рис. 5. Спектры поглощения спиртового раствора спиропирана 1 ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), измеренные при УФ-облучении в отсутствие ионов металлов и в присутствии стократного избытка ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) катионов металлов

Для ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , а также всех исследованных редкоземельных ионов (Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) подобных изменений не наблюдается даже при стократном избытке соли. Это может быть связано с кинетической инертностью образующихся комплексов, их иной стехиометрией либо с преимущественной координацией по другим центрам молекулы (например, по аммонийной группе), что не влияет на хромофорную систему МЦ-формы.

Наблюдаемый гипсохромный сдвиг полосы мероцианиновой формы (с 560 нм до ~ 430–440 нм) объясняется участием неподеленной пары электронов фенолятного кислорода в связывании с металлом. Это уменьшает эффективную длину сопряжения в мероцианиновом хромофоре и повышает энергию $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода [14, 15].

Заключение. В результате спектрального исследования взаимодействия спиропирана с широким рядом катионов металлов установлено, что комплексообразование в системе СП–

Me^{n+} носит строго фотоиндуцированный характер и реализуется исключительно через мероцианиновую форму, тогда как закрытая спироциклическая форма не проявляет комплексообразующих свойств по отношению к исследованным катионам.

Показано, что ионы Al^{3+} образуют устойчивый комплекс с мероцианиновой формой уже при эквимольном соотношении, о чем свидетельствует появление новой полосы поглощения с максимумом при 436 нм. Данное обстоятельство позволяет рассматривать спиропиран как потенциальный фотоуправляемый сенсор на ионы алюминия. Для ионов Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} эффективное комплексообразование наблюдается только при стократном избытке соли, что приводит к формированию полос поглощения в области 430–435 нм. Во всех перечисленных случаях спектральным маркером образования комплекса типа «металл–мероцианин» является гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы мероцианиновой формы на 120–130 нм, обусловленный координацией металла по фенолятному кислороду.

В то же время ионы Co^{2+} , Ni^{2+} , а также все исследованные редкоземельные ионы (Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) в условиях эксперимента не проявляют спектрально детектируемого взаимодействия с мероцианиновой формой СП.

Полученные результаты вносят вклад в понимание закономерностей фотоуправляемого комплексообразования в ряду спиропиранов и могут быть использованы при разработке оптических химических сенсоров, фоторегулируемых экстрагентов и молекулярных устройств с логическими функциями.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (№ FMRS-2025-0047). Структурные исследования проведены в региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Minkin V.I. Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104. P. 2751–2776.
2. Rad J.K., Balzade Z., Mahdavian A.R. Spiropyran-based advanced photoswitchable materials: A fascinating pathway to the future stimuli-responsive devices // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2022. Vol. 51. P. 100487.
3. Ramos-Garcia R., Delgado-Macuil R., Iturbe-Castillo D., de los Santos E.G., Corral F.S. Polarization dependence on the holographic recording in spiropyrans-doped polymers // *Opt. Quantum Electron.* 2003. Vol. 35. P. 641–650.
4. Tomasulo M., Yildiz I., Raymo F.M. Nanoparticle-induced transition from positive to negative photochromism // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. Vol. 360. P. 938–944.
5. Seefeldt B., Kasper R., Beining M., Mattay J., Arden-Jacob J., Kemnitzer N., Drexhage K.H., Heilemann M., Sauer M. Spiropyrans as molecular optical switches // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010. Vol. 9. P. 213–220.
6. Tuktarov A.R., Salikhov R.B., Khuzin A.A., Safargalin I.N., Mullagaliev I.N., Venidiktova O.V., Valova T.M., Barachevsky V.A., Dzhemilev U.M. Optically controlled field effect transistors based on photochromic spiropyran and fullerene C60 films // *Mendelev Commun.* 2019. Vol. 29. P. 160–162.
7. Tuktarov A.R., Salikhov R.B., Khuzin A.A., Popod'ko N.R., Safargalin I.N., Mullagaliev I.N., Dzhemilev U.M. Photocontrolled organic field effect transistors based on the fullerene C60 and spiropyran hybrid molecule // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9. P. 7505–7508.
8. Valova T.M., Venidiktova O.V., Barachevskiy V.A., Shiyenok A.I., Kol'tsova L.S., Lyubimov A.V., Zaychenko N.L., Popov L.D., Lyubimova G.V. Spektral'noye issledovaniye kompleksobrazovaniya molekuly gibridnogo spirpirana s ionami metallov // *Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva)*. 2020. T. LXIV. № 3. S. 41–49.
9. Wang W., Cheng Y., Xie X. Design and applications of photochromic compounds for quantitative chemical analysis and sensing // *Chem. Commun.* 2025. Vol. 61. P. 8327–8338.
10. Wang J., Zi Y., Cai H., Wu C., Yang Y. Recent Advances in Spiropyran-Based Solid-State Photochromic Materials: From Molecular Design to Functional Applications // *Adv. Optical Mater.* 2025. Vol. 13. P. e02370.
11. Khuzin A.A., Khuzina L.L. Cintez i fotokhromnyye svoystva novoy funktsional'nozameshchennoy molekuly na osnove spirpirana // *Izvestiya UFITS RAN.* 2025. № 2. S. 58–62.
12. Venidiktova O.V., Valova T.M., Gorelik A.M., Barachevskiy V.A. Spektral'noye issledovaniye vliyaniya vody na kompleksobrazovaniye fotokhromnykh spirpiranov s ionami metallov v atsetonitrile // *Zhurn. obshch. khimii.* 2021. T. 91. № 8. S. 1253–1260.
13. Khuzin A.A., Galimov D.I., Tulyabaev A.R., Khuzina L.L. Synthesis, Photochromic and Luminescent Properties of Ammonium Salts of Spiropyrans // *Molecules.* 2022. Vol. 27. P. 8492–8498.
14. Dobrovolskiy I.N., Kostjukov V.V. TD-DFT study of BIPS spiropyran: Effects of functionals and high-polarity solvent on Cspiro-O bond dissociation and recovery // *J. Comput. Chem.* 2023. Vol. 44. P. 1928–1940.

15. Tulyabaev A.R., Khuzin A.A., Lukmanov T.I., Sabirov D.Sh. Is this how bromine spiropyran salt is converted to merocyanine under UV irradiation? A look through the prism of quantum chemical calculations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2024. Vol. 26. P. 10336–10342.

16. Michnyóczy J., Kiss V., Ősz K. A kinetic study of the photooxidation of water by aqueous cerium(IV) in sulfuric acid using a diode array spectrophotometer // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2021. Vol. 408. P. 113110.

PHOTOINDUCED COMPLEXATION OF A SPIROPYRAN BEARING AN AMMONIUM GROUP WITH METAL IONS: A SPECTRAL STUDY

© A.A. Khuzin, L.L. Khuzina

Institute of Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

Using electronic absorption spectroscopy, the effect of a wide range of metal cations (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , as well as Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) on the photochromic behavior of a spiropyran (SP) bearing an ammonium group in ethanol solutions has been studied. The concentration of metal salts was varied over a wide range, from equimolar to a hundredfold excess relative to SP. It was experimentally confirmed that in the absence of photoactivation, no complexation occurs for any of the ions studied, indicating the high stability of the spirocyclic form and the absence of thermodynamically favorable binding in the ground state. The photoinduced merocyanine (MC) form, in contrast, exhibits pronounced ligand properties, acting as a monodentate donor center through the phenolate oxygen atom, which opens up the possibility for photo-controlled cation binding. High selectivity of interaction was found: Al^{3+} ions form a complex with the MC form already at an equimolar ratio, which is evidenced by the appearance of a new absorption band with a maximum at 436 nm. For the divalent ions Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , efficient complexation occurs only at a significant (hundredfold) excess of the salt, which is accompanied by a hypsochromic shift of the long-wavelength band of the MC form from 560 nm to 430–435 nm and the appearance of new spectral components. The observed spectral changes are explained by the coordination of the cation to the phenolate oxygen, which leads to localization of electron density and a decrease in the effective conjugation length in the chromophore system of the merocyanine. The ions Co^{2+} , Ni^{2+} , and all the rare earth elements studied (Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) do not exhibit spectrally detectable binding to the MC form even at maximum concentrations, indicating fundamental differences in coordination preferences and the possible stoichiometry of the complexes formed. The totality of the results obtained allows the studied spiropyran to be considered as a promising basis for the creation of photo-regulatable sensor systems and molecular switches with selectivity toward specific metal cations, as well as for further development of fundamental concepts concerning the mechanisms of photoinduced complexation in the spiropyran family.

Keywords: spiropyran, ammonium group, photochromism, merocyanine, complexation, metal ions, UV irradiation, spectrophotometry.