



УДК 541.183.022.547.898

СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ ФОТОХРОМНЫХ БЕНЗО-15(18)-КРАУН-5(6)-ЭФИРОВ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ В МОНОСЛОЯХ

© 2000 г. О. А. Федорова[#], С. П. Громов, О. В. Ещеулова, В. Цейсс*, Д. Мебиус*,
Е. А. Барышникова**, В. П. Верещетин**, Т. И. Сергеева**,
В. П. Зубов**, С. Ю. Зайцев**, М. В. Алфимов

Центр фотохимии РАН, 117421, Москва, ул. Новаторов, 7а;

*Институт Макса Планка биофизической химии им. К.Ф. Бонхоффера, Геттинген, Германия;

**Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва

Поступила в редакцию 03.08.98 г. Принята к печати 03.05.2000 г.

Впервые синтезированы амфи菲尔ные фотохромные бензо-15(18)-краун-5(6)-эфиры (АФК), различающиеся положением октадецильного заместителя и размером краун-эфирной полости. Соединения способны образовывать прочные монослои на границе раздела воздух/вода или воздух/растворы солей щелочных металлов. Данные, полученные при измерении изотерм давления, а также результаты исследований методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и электронной спектроскопии показали, что структура образующихся монослоев зависит от строения исходного АФК и природы катиона в солевом растворе. Так, площадь, приходящаяся на молекулу АФК в монослое (удельная площадь), минимальна на поверхности воды и увеличивается на 20–40% на поверхности водной субфазы с увеличением концентрации в ней солей, что свидетельствует об образовании комплексов АФК с катионами металлов. При перемещении гидрофобного алифатического заместителя из положения 3 в положение 5 бензотиазолиевого ядра происходит уменьшение в два раза значений удельной площади на поверхности воды и субфаз, что свидетельствует о компактизации монослоя при такой модификации. Обнаружено протекание обратимой реакции E-Z-фотоизомеризации АФК в монослоях, образованных на границе раздела фаз солевой раствор/воздух. Особенности реакции обусловлены специфической организацией амфи菲尔ных молекул в монослое и природой катиона металла.

Ключевые слова: красители, амфи菲尔ные краунсодержащие, стириловые; монослои; комплексообразование; E-Z-фотоизомеризация.

ВВЕДЕНИЕ

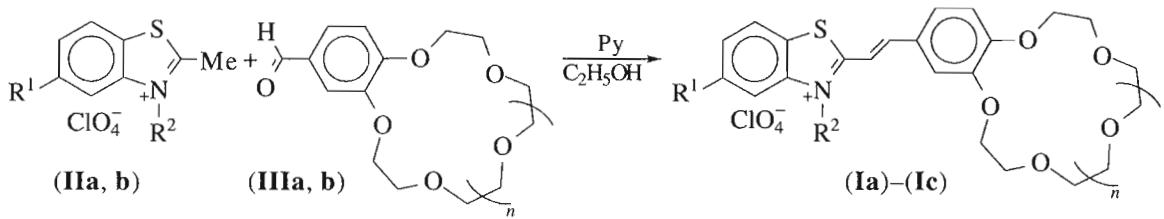
Создание и исследование ультратонких ион-селективных пленок на основе краун-эфиров – это быстро развивающаяся в последнее время область физической химии, имеющая как фундаментальное, так и прикладное значение [1–3]. Одно из первых исследований монослоев амфи菲尔ных краун-эфиров выполнено на примере диацильных производных дibenzo-18-краун-6-эфира [4, 5]. Были продемонстрированы существенные различия в ионной селективности этих краун-эфиров на поверхности раздела фаз воздух–вода и в растворах, содержащих катионы различных щелочных металлов. Монослои краун-эфиров могут служить удобными моделями для исследования процессов

самоорганизации и молекулярного узнавания на границе раздела фаз. Эти процессы характерны для биологических мембран, а сами системы перспективны как чувствительные мембранны для ионоселективных электродов [2, 6, 7]. В ряде недавних работ рассматривались возможности использования ленгмюровских пленок из различных краун-эфиров в качестве химических сенсоров при создании новых материалов с нелинейными оптическими свойствами [8, 9]. Следует отметить, что число работ, посвященных исследованию монослоев и пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе краун-эфиров незначительно, что прежде всего связано с отсутствием методов синтеза перспективных макроциклических ионофоров, способных образовывать стабильные монослои на границе раздела фаз [10].

В последнее время активно изучаются свойства нового класса фотохромных соединений – кра-

Сокращения: АФК – амфи菲尔ный фотохромный краун-эфир; АСМ – атомно-силовая микроскопия; КСК – краунсодержащий стириловый краситель.

[#] Автор для переписки (тел.: (095) 936-38-50; факс: (095) 936-12-55; e-mail: fedorova@photonics.ru).



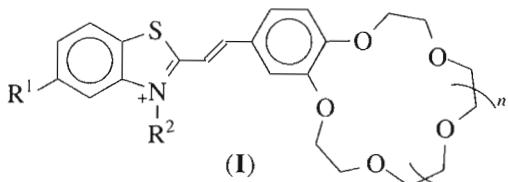
(IIa): $R^1 = \text{CH}_3\text{O}$, $R^2 = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$;
 (IIb): $R^1 = \text{NHCO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$.

(IIIa): $n = 1$;
 (IIIb): $n \equiv 2$.

(Ia): $R^1 = \text{CH}_3\text{O}$, $R^2 = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$, $n = 1$;
(Ib): $R^1 = \text{CH}_3\text{O}$, $R^2 = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$, $n = 2$;
(Ic): $R^1 = \text{NHCO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $n = 1$.

Схема 1.

унсодержащих стириловых красителей (КСК) (I) [11–13].



$R^1 = H, OCH_3, Ph;$
 $R^2 = C_2H_5, C_{18}H_{37}, (CH_2)_3SO_3^-;$
 $n = 1$ или 2 .

Наличие краун-эфирного фрагмента в КСК способствует их селективному связыванию с катионами металлов. Как показали исследования, в солевых растворах взаимодействие краун-эфира с катионом металла оказывает влияние на широкий спектр физико-химических свойств его молекулы. Фотохромные свойства КСК обусловлены возможностью превращений их молекул в ходе двух фотоиндуцированных обратимых реакций: *E-Z*-изомеризации двойной связи и [2 + 2]-фотоциклоприсоединения с образованием замещенных циклобутанов.

В работе [14] была изучена конформация молекулы соединения (I) ($R^1 = \text{OCH}_3$, $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $n = 1$) и упаковка ее в кристалле. На этом примере, в частности, было показано, что для краунсодержащих стириловых красителей характерно плоское строение молекулы, определяемое сильным со-пряжением *p*-орбиталей атомов бензотиазолиевого фрагмента, этиленовой связи, атомов углерода бензольного цикла и некоторых атомов кислорода бензокраунэфирного фрагмента. Молекулы красителя располагаются в монокристалле парами по принципу “голова-к-хвосту”, так что этиленовые связи расположены друг над другом.

Введение в КСК длинной углеводородной цепочки дало возможность получить их поверхностно-активные производные, которые являются перспективными при исследованиях монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт [15-18]. Однако примеры синтеза амфи菲尔ных фотохромных краун-

эфиров (АФК) единичны. Кроме того, строение краунсодержащих монослоев на поверхности солевых растворов и взаимодействие полиэфирных циклов с катионами на поверхности раздела фаз не были исследованы в цитированных работах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Цель данного исследования – разработка синтеза новых АФК и изучение их поверхностно-активных, ионоселективных и фоточувствительных свойств в монослоях на границе раздела фаз. Как видно из схемы 1, синтезированные соединения (**Ia**)–(**Ic**) отличаются друг от друга размером краун-эфирного цикла и расположением длинного алкильного заместителя. Мы предполагали, что исследование АФК с разными краун-эфирными фрагментами позволит нам найти закономерности связывания ими катионов металлов в монослоях, а изменение положения углеводородного заместителя в молекулах АФК окажет влияние на специфическую межмолекулярную организацию амфи菲尔ных макроциклических ионофоров в пленках.

Краунсодержащие амфи菲尔ные красители (**Ia**)–(**Ic**) были синтезированы взаимодействием производных бензотиазолия (**Pa**) и (**Pb**) с формильными производными бензокраун-эфиров (**IIIa**) и (**IIIb**) в спирте в присутствии пиридина в качестве катализатора (схема 1). В свою очередь формильные производные бензокраун-эфиров (**IIIa**) и (**IIIb**) были получены известными методами: конденсацией 1,11-дихлор-3,6,9-триоксаундекана с 3,4-дигидроксибензальдегидом [19] в случае соединения (**IIIa**) и формилированием бензо-18-краун-6-эфира по методу Даффа [20] в случае соединения (**IIIb**). Соль гетероциклического основания (**Pa**) была синтезирована нагреванием смеси 2-метил-5-метоксибензотиазола и эфира *n*-толуолсульфокислоты и октадецилового спирта с последующей обработкой полученной четвертичной соли хлорной кислотой в спирте (схема 2).

При взаимодействии 5-амино-2-метилбензотиазола с хлорангидридом стеариновой кислоты

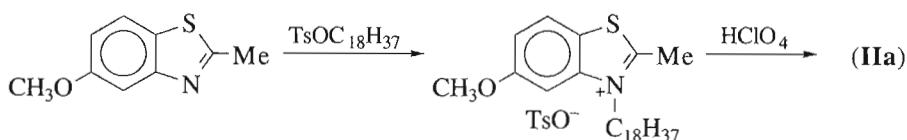


Схема 2.

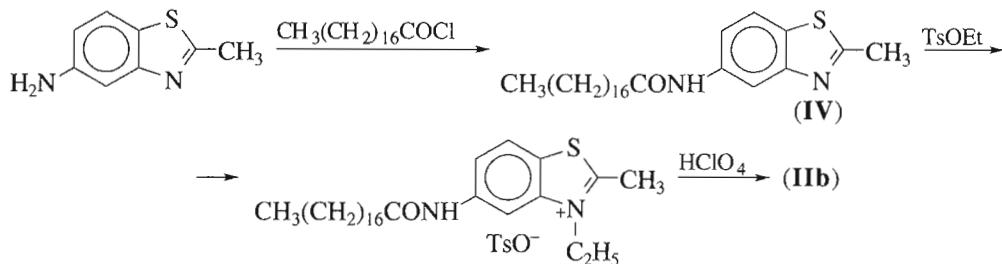


Схема 3.

образовался амид (**IV**). Последующая кватернизация амида (**IV**) с использованием этилового эфира *n*-толуолсульфокислоты и обработка продукта этой реакции хлорной кислотой в метаноле привела к получению четвертичной соли (**IIb**) (схема 3).

Структуры всех полученных соединений были доказаны с использованием ^1H -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии и подтверждены данными элементного анализа. Амфи菲尔ные красители (**Ia**)–(**Ic**) образуются в *E*-форме, что однозначно следует из значений КССВ для олефиновых протонов (J_{trans}^3 15.8 Гц).

Показано, что все синтезированные АФК (**Ia**)–(**Ic**) способны образовывать стабильные монослои на границе раздела фаз воздух/вода и воздух/растворы солей щелочных металлов (рис. 1, изотермы приведены для АФК (**Ib**)). Площадь, приходящаяся на одну молекулу АФК (удельная площадь), минимальна на поверхности воды и возрастает с увеличением концентрации солей в водной субфазе. Например, для АФК (**Ia**) в монослое (изотермы не приведены) при давлении 20 мН/м удельные площади составляют 0.65 на поверхности воды, 0.78 и 0.92 нм² на поверхности 1 и 10 мМ KCl соответственно. Мы показали, что удельные площади для АФК (**Ib**) при давлении

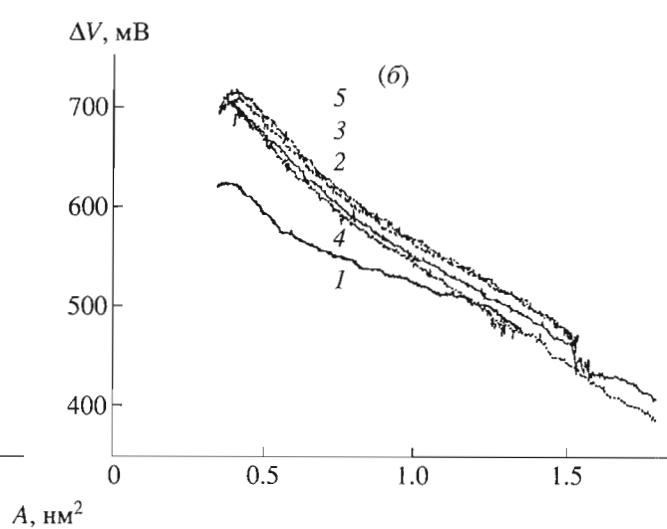
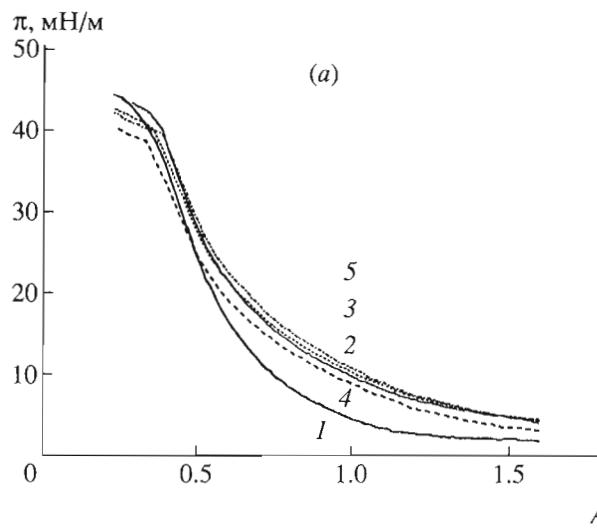


Рис. 1. Изотермы зависимости: поверхностного давления (π) (а) и поверхностного потенциала (ΔV) (б) от площади (A), приходящейся на молекулу краун-эфира (**Ib**) в монослое на поверхности дистиллированной воды (1), 1 мМ растворов CaCl_2 (2), MgCl_2 (3), KCl (4) и NaCl (5) при 18°C.

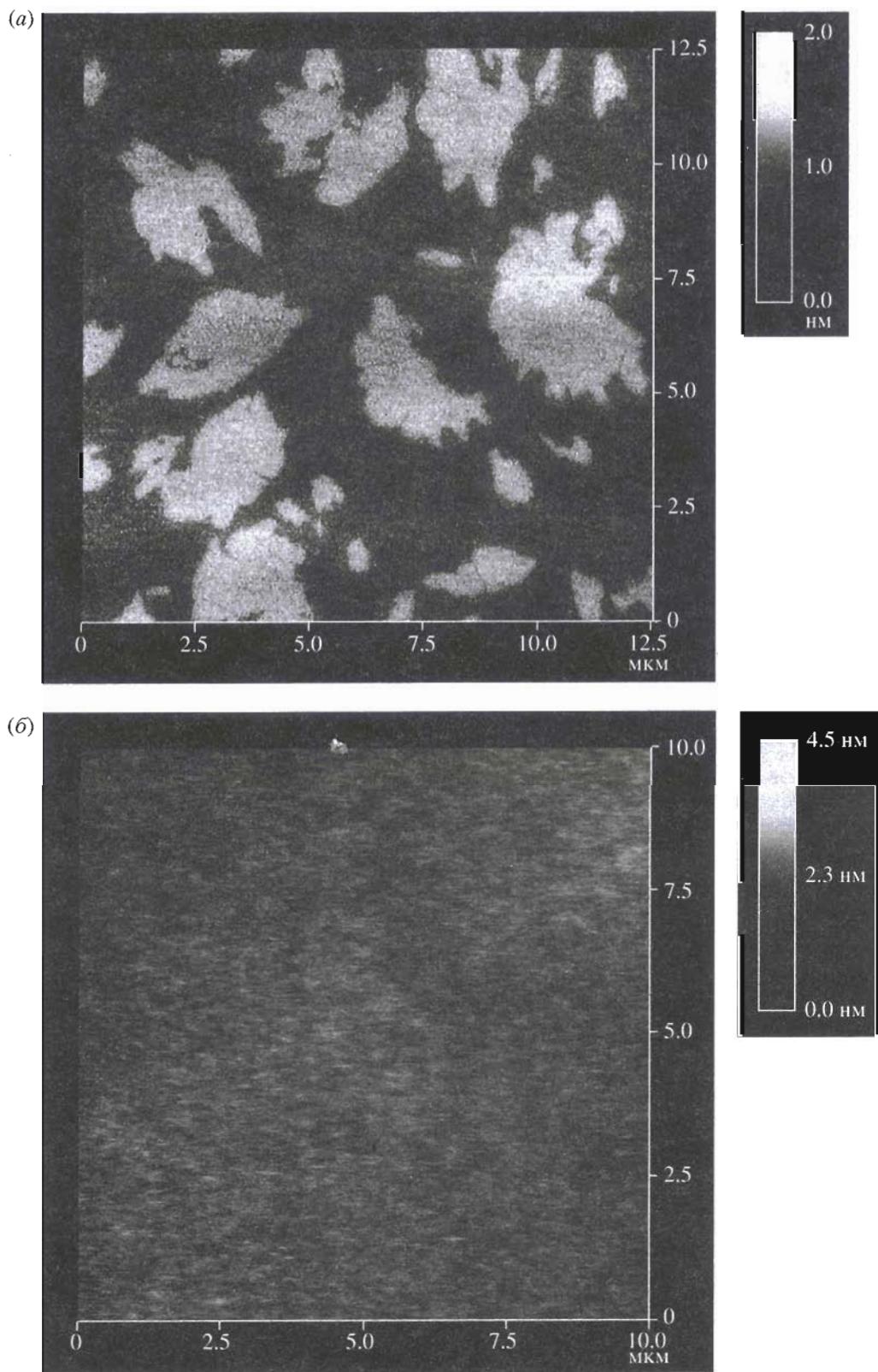


Рис. 2. Слева – структуры монослоев АФК (Ib) (а, б) и (Ic) (в, г), перенесенных методом Ленгмюра–Блоджетт на слюду при давлении 10 мН/м с поверхности воды (а, в) и 1 мМ раствора NaCl (б, г), полученные методом АСМ. Справа – световая шкала, характеризующая высоту объектов, нм.

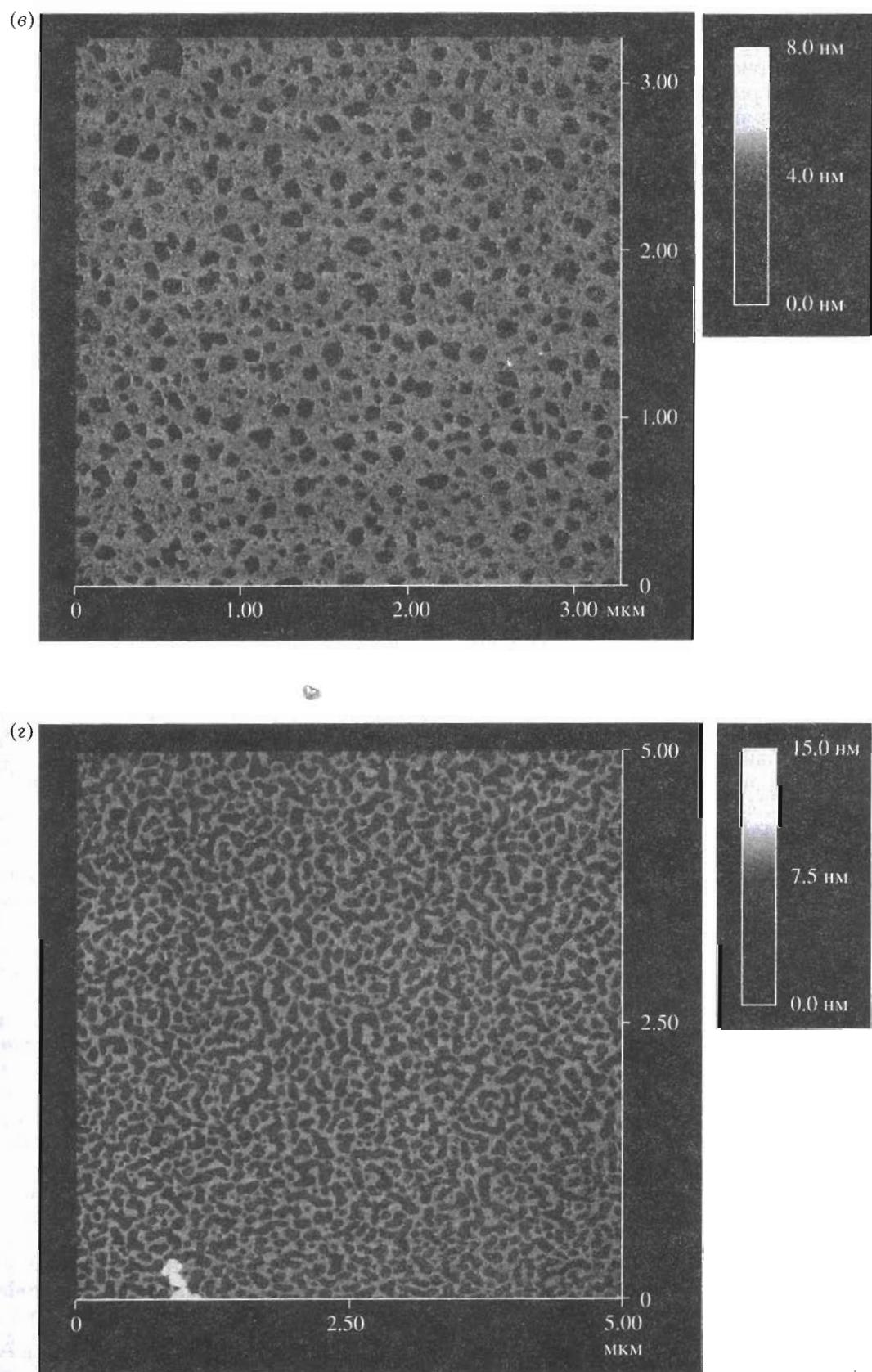


Рис. 2. Окончание.

20 мН/м составляют 0.55 на поверхности воды, 0.66 и 0.57 нм² на поверхности 1 мМ NaCl и 1 мМ KCl соответственно (рис. 1). Одна молекула АФК (Ic) в монослое (изотермы не приведены) при давлении 20 мН/м занимает площадь 0.38, 0.39 и 0.44 нм² на поверхности воды, 1 мМ NaCl и 1 мМ KCl соответственно. Увеличение площади, приходящейся на одну молекулу АФК для растворов всех исследованных солей, указывает на образование красителями комплексов с катионами металлов. Видимо, введение катиона в полость краун-эфирного фрагмента приводит к увеличению взаимного отталкивания положительно заряженных молекул в монослое. Практически в 2 раза меньшие значения площади, занимаемой одной молекулой на поверхности воды и 1 мМ растворов солей для соединения (Ic) по сравнению с соединениями (Ia) и (Ib), свидетельствуют о том, что перемещение гидрофобного алифатического заместителя из положения 3 в положение 5 бензотиазолиевого ядра приводит к существенному изменению молекулярной организации монослоя. Монослои из АФК (Ic), как следует из этих данных, значительно более компактны.

С увеличением давления роста значений удельных площадей для соединения (Ib) на поверхности дистиллированной воды и субфазы 1 мМ KCl практически не наблюдается. Это, по-видимому, означает, что слабо связанные катионы K⁺ при увеличении давления выдавливаются в водную fazу. Напротив, различия в удельных площадях краун-эфира (Ic) в монослое на поверхности воды или 1 мМ растворов NaCl и KCl увеличиваются с ростом значений поверхностного давления (0.33, 0.36 и 0.41 нм² при 30 мН/м и 0.29, 0.34 и 0.38 нм² при 40 мН/м соответственно), что может свидетельствовать об образовании прочных комплексов между АФК (Ic) в монослое и катионами даже при высоких значениях поверхностного давления. Кроме того, меньшая удельная площадь для АФК (Ic) в монослое на поверхности раствора NaCl по сравнению с таковой на поверхности раствора KCl аналогична данным для монослоев АФК (Ia). Это сходство объясняется одинаковыми размерами краун-эфирного цикла, ответственного за связывание катионов, в молекулах АФК (Ia) и (Ic). Обратная зависимость в изменении значений удельной площади в случае катионов Na⁺ и K⁺ для монослоев АФК (Ib), по-видимому, связана с изменением селективности в связывании этих катионов из-за увеличенного размера краун-эфирной полосы АФК (Ib) по сравнению с АФК (Ia) или (Ic).

Давление, соответствующее коллапсу монослоев для краун-эфира (Ib) на поверхности воды и различных солей, практически одинаково (41–43 мН/м), тогда как для монослоев краун-эфиров (Ia) и (Ic) это значение существенно выше на поверхности воды (50–58 мН/м), чем на поверхности растворов различных солей (41–42 мН/м).

Структуры монослоев АФК (Ib) и (Ic), полученные методом атомно-силовой микроскопии (ACM), представлены на рис. 2a–г. Для получения спектров монослоев амфи菲尔ного красителя переносили методом Лэнгмюра–Блоджетт на слюду при давлении 10 мН/м с поверхности воды и растворов различных солей. Для монослоев АФК (Ib), перенесенных с поверхности воды (рис. 2a), видно образование большого количества довольно крупных агрегатов неправильной формы (размеры в плоскости 2.5–3 мкм) и их осколков. Эти агрегаты и осколки имеют высоту порядка 1.8 нм, что хорошо соответствует длине жирного алифатического хвоста молекул АФК (Ib), расположенных перпендикулярно границе раздела фаз. В присутствии солей, например NaCl, картина для монослоев АФК (Ib) существенно меняется: образуется сплошная пленка без видимых дефектов (рис. 2б). Структура монослоев АФК (Ia) (данные не приведены), перенесенных с поверхности воды и растворов различных солей, аналогична структуре пленок на основе монослоев из (Ib).

Для монослоев АФК (Ic), перенесенных с поверхности воды, данные ACM свидетельствуют об образовании достаточно протяженной пленки с множеством мелких и крупных дефектов (темные пятна на рис. 2в); в присутствии солей, например NaCl, эти дефекты становятся крупнее (горизонтальные размеры порядка 400–500 нм) и захватывают все большую площадь (рис. 2г). Таким образом, ACM также подтверждает образование монослоев разной молекулярной организации при небольшом изменении структуры составляющих монослои АФК (ср. рис. 2a, в и 2б, г).

Дополнительная информация об упаковке АФК в монослоях непосредственно на границе раздела воздух/вода или воздух/растворы различных солей может быть получена из данных электронной спектроскопии. Электронные спектры монослоев АФК (Ia)–(Ic) на поверхности воды имеют интенсивную полосу поглощения в области 450 нм. При увеличении поверхностного давления с 5 до 30 мН/м наблюдается сдвиг максимума поглощения в спектре монослоя АФК (Ib) с 446 нм до 438 нм и увеличение интенсивности поглощения (рис. 3a). Можно полагать, что это обусловлено образованием агрегатов, аналогичных тем, которые наблюдались в пленках Лэнгмюра–Блоджетт амфи菲尔ных бензотиазолиевых азокрасителей и стильбазолиевых солей [21]. Увеличение интенсивности поглощения объясняется повышением поверхностной плотности хромофоров при сжатии монослоя амфи菲尔ного краун-эфира.

В электронных спектрах монослоев АФК (Ia)–(Ic), полученных на поверхности растворов солей различных щелочных металлов, сдвига максимума поглощения при увеличении поверхностного давления не наблюдалось (данные приведены

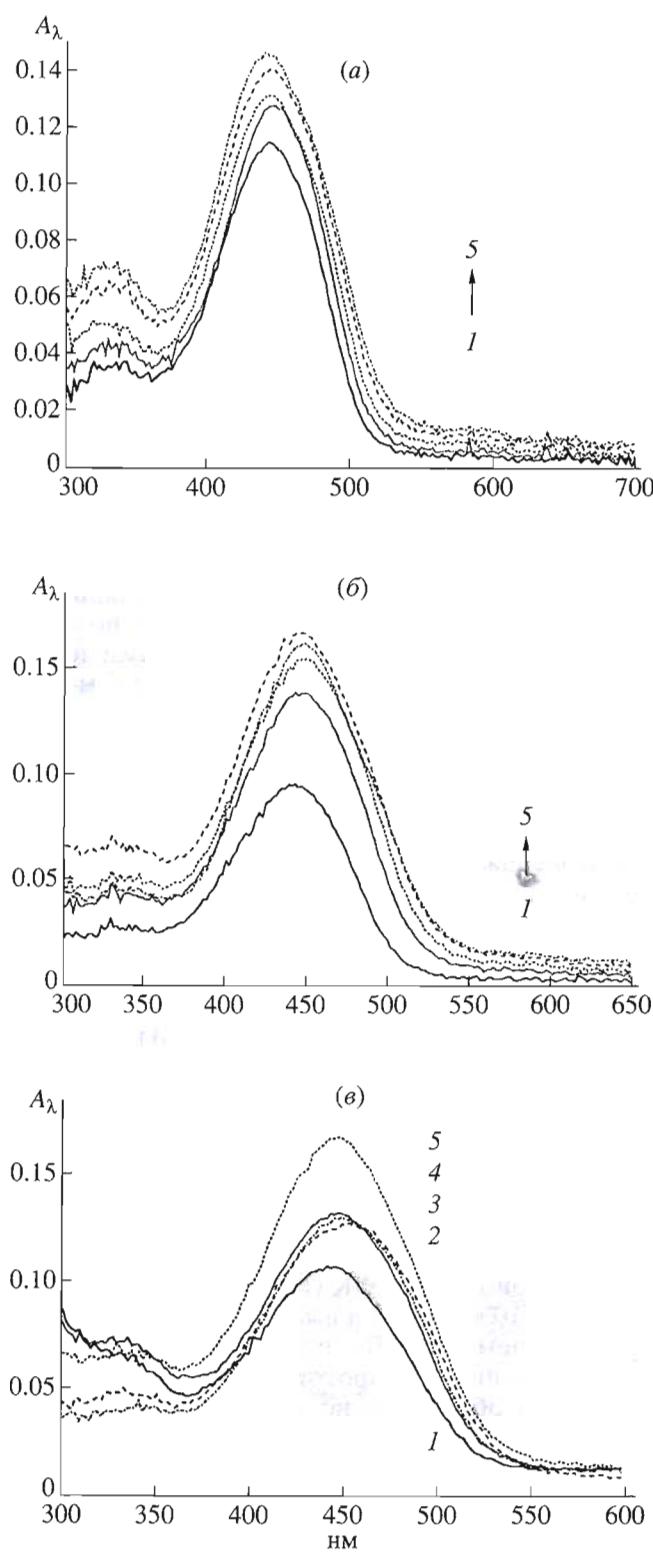


Рис. 3. Спектры поглощения для краун-эфира (**Ib**) в монослое на поверхности: дистиллированной воды (а) и 10 мМ раствора NaCl (б) при значениях поверхностного давления (π) 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4) и 30 (5) мН/м и 18°C, а также на поверхности дистиллированной воды (1) и 10 мМ растворах KCl (2), CaCl₂ (3), MgCl₂ (4) и NaCl (5) при 10 мН/м и 18°C (в).

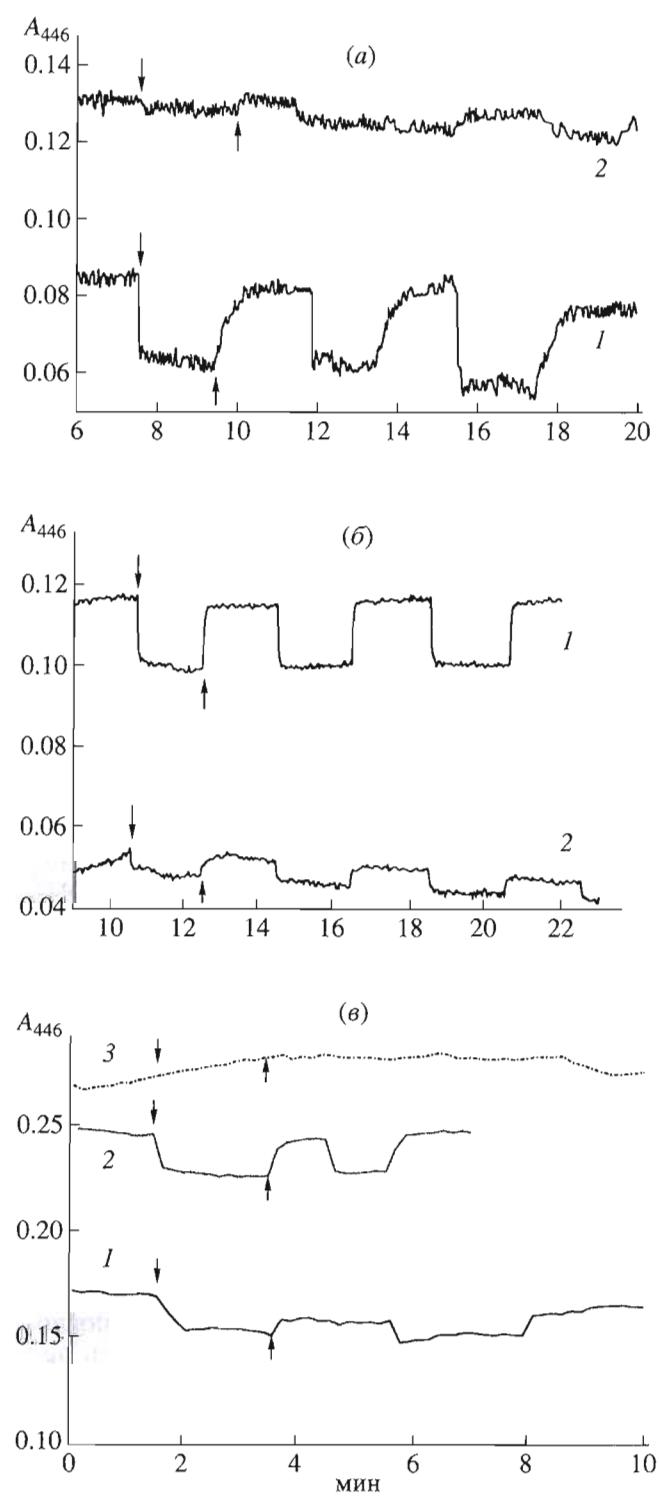


Рис. 4. Обратимые изменения интенсивности поглощения (λ_{446}) для краун-эфиров (**Ib**) (а, б) и (**Ic**) (в) в монослое на поверхности: (а) – 10 мМ раствора KCl при 3 (1) и 9 (2) мН/м, (б) – 10 мМ раствора NaCl при 3 (1) и 14 (2) мН/м и (в) на поверхности 10 мМ растворов KCl (1), NaCl (2) и 1 мМ раствора HClO₄ (3) при 2 мН/м в процессе облучения светом с длиной волны 438 нм и темновой релаксации (↓ – включение света, ↑ – выключение света).

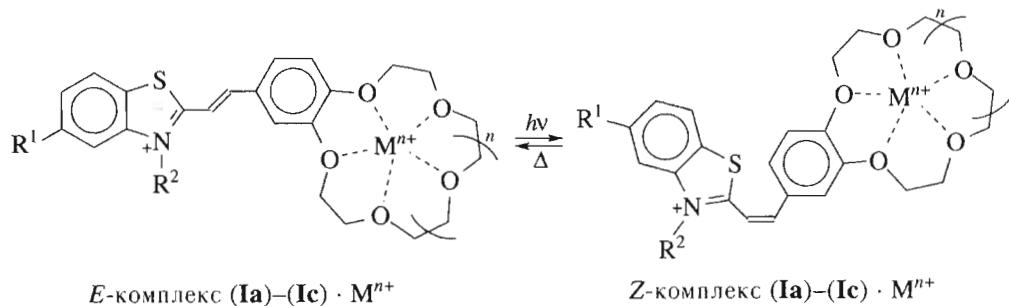


Схема 4.

только для **(Ib)**, см. рис. 3а). Однако было обнаружено, что интенсивность поглощения монослоев АФК **(Ia)–(Ic)**, образовавшихся на поверхности солевой субфазы, была заметно больше, чем для слоев на поверхности воды (рис. 3б). При этом величина интенсивности в максимуме поглощения сильно зависела от типа субфазы. Так, из данных, приведенных на рис. 3в, видно, что интенсивность максимума поглощения в спектрах монослоев АФК **(Ib)** на поверхности 10 mM CaCl₂, MgCl₂ или KCl была практически одинакова и на 15% выше, чем на поверхности воды. Интенсивность максимума поглощения на поверхности 10 mM NaCl существенно превышала значения интенсивности поглощения монослоев, полученных на поверхности воды и других изученных солевых субфаз. Наблюдаемые изменения в значениях интенсивности поглощения в электронных спектрах монослоев АФК в присутствии и в отсутствие катионов металла, видимо, могут быть объяснены различиями в структурах монослоев, полученных в разных условиях.

Фотолиз монослоев амфильтальных краун-эфиров **(Ia)–(Ic)** видимым светом не приводит к появлению каких-либо изменений в спектрах поглощения, что связано, по-видимому, с тем, что монослои АФК состоят из нерегулярных, но плотных агрегатов, в которых протекание фотоструктурных превращений невозможно.

Обратимые изменения интенсивности поглощения при фотооблучении обнаруживались при исследовании монослоев АФК **(Ia)–(Ic)**, приготовленных на поверхности различных субфаз. Для монослоя АФК **(Ib)** при этом наблюдалось резкое уменьшение интенсивности поглощения при 446 nm уже через несколько секунд после фотоактивации фильтрованным светом с длиной волны 438 nm (ближкого к максимуму поглощения). Когда интенсивность поглощения становилась постоянной, свет выключали и наблюдали увеличение интенсивности поглощения при 446 nm практически до начальных значений уже в течение десятков секунд или одной минуты (рис. 4а–в). Эти обратимые изменения интенсивности поглощения связаны с $E \rightarrow Z$ - и $Z \rightarrow E$ -изомеризации-

ей по C=C-связи в молекуле краун-эфира **(Ib)** (схема 4). Аналогичные эффекты были обнаружены нами и для других исследованных амфильтальных красителей.

Природа катиона металла и характер организации молекул в монослое оказывают влияние на процесс фотоизомеризации. При низких поверхностных давлениях (около 3 mH/m) обратимые изменения интенсивности поглощения для монослоев АФК **(Ib)**, полученных на поверхности 10 mM KCl (рис. 4а), были несколько больше изменений, наблюдавшихся для монослоев, полученных на поверхности 10 mM NaCl (рис. 4б) в аналогичных условиях. Однако при более высоких значениях поверхностного давления (около 9 mH/m) обратимые изменения интенсивности поглощения для монослоев АФК **(Ib)** на поверхности субфазы 10 mM KCl были существенно ниже (рис. 4а), чем это наблюдалось на поверхности 10 mM NaCl (рис. 4б) даже при еще более высоких значениях поверхностного давления (около 14 mH/m).

Конформационные изменения, сопровождающие процесс $E \rightarrow Z$ -изомеризации в монослое, в значительной степени должны быть обусловлены рыхлостью упаковки молекул в данном монослое, т.е. эффективность фотоизомерационных процессов определяется структурой монослоев, образующихся на границе раздела фаз. Так, для монослоев АФК **(Ic)**, полученных на поверхности 10 mM NaCl и имеющих иной характер упаковки, чем АФК **(Ib)**, изменения интенсивности поглощения при фотоизомеризации хотя и полностью обратимы, но происходят со значительно меньшей скоростью (рис. 4в). Уменьшение интенсивности поглощения при фотооблучении монослоев АФК **(Ic)**, образованных на поверхности 10 mM KCl, имеет частично обратимый характер.

Таким образом, впервые разработан синтез АФК **(Ia)–(Ic)**, имеющих разное положение алкильного заместителя в молекуле. Найдены условия образования прочных монослоев на основе синтезированных АФК и их комплексов с катионами щелочных металлов, изучена структура монослоев путем измерения изотерм давления,

АСМ и электронной спектроскопии. Обнаружено, что структура исходного АФК и катиона металла оказывают существенное влияние на организацию молекул в монослоях. Обнаружены обратимые изменения в спектрах поглощения монослоев АФК на поверхности солевых субфаз при фотооблучении, являющиеся следствием протекания обратимой *E-Z*-изомеризации и зависящие от природы катиона металла и характера упаковки молекул в монослое.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H -ЯМР получены на спектрометре Bruker 400 SY в CDCl_3 , CD_3CN или $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт – Me_4Si . Приведены химические сдвиги (δ , м.д.) и константы спин-спинового взаимодействия в герцах. Масс-спектры получены на приборах “Kratos MS-30” и “Varian MAT 311A” при энергии ионизации 70 эВ с прямым вводом образца в ионный источник.

Монослои синтезированных краун-эфиров получали и исследовали на установках “Film Balance” (Lauda, Германия) и NIMA-NFT, Англия–Германия), работающих по принципу весов Ленгмюра. Монослои формировали следующим способом: на тщательно очищенную поверхность бидистиллированной воды (или растворов солей щелочных и щелочноземельных металлов) между подвижным и измерительным барьерами микрошиприцем (Hamilton, США) наносили 10 мкл 1 мМ раствора краун-эфира в хлороформе. Монослои выдерживали около 5 мин для полного испарения растворителя, а затем сжимали с постоянной скоростью 1 см/мин подвижным барьером и записывали изотермы зависимости поверхностного давления (π) от площади (A) и поверхностного потенциала (ΔV) от площади (A), приходящейся на молекулу краун-эфира в монослое. Из полученных изотерм, опуская перпендикуляры на ось ординат и абсцисс из точек перегиба кривых, определяли давление (π_k) и площадь (A_k), при которых наблюдается коллапс монослоя. Значения точек перегиба определяли как среднее значение из 3–5 экспериментально полученных точек со следующими отклонениями: $\pi_k + 5\%$ и $A_k + 7\%$. Перенос полученных монослоев с поверхности раздела вода/воздух на различные твердые подложки (кварц, графит, слюда) для дальнейших исследований осуществляли методом Ленгмюра–Шеффера или Ленгмюра–Блоджетт при постоянном поверхностном давлении (10–30 мН/м).

АСМ-данные были получены на приборе Nanoscope II (Digital Instruments, Santa-Barbara, Ca).

Перхлорат 2-метил-5-метокси-3-октадецилбензотиазолия (Ia). К раствору 2 г (5 ммоль) октадецилового спирта в 50 мл хлористого метилена прибавляли 0.5 мл триэтиламина. В реакционную

колбу по каплям при перемешивании прибавляли раствор 0.8 г (5 ммоль) хлорангидрида *n*-толуолсульфокислоты в хлористом метилене. Реакционную смесь выдерживали 40 ч при 40°C. После охлаждения смесь обрабатывали водой для удаления образовавшейся соли триэтиламмония, хлористый метилен отгоняли в вакууме, и остаток хроматографировали на окиси алюминия, элюент – диэтиловый эфир. Получено 1.18 г (56%) октадецилового эфира *n*-толуолсульфокислоты, т. пл. 61–63°C (ср. лит. [8]); спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): 0.98 (3 H, м, CH_3), 1.35 (30 H, м, 15 CH_2), 1.72 (2 H, м, CH_2), 2.55 (3 H, с, CH_3), 4.00 (2 H, т, CH_2OSO_2), 7.45 (2 H, д, Ts), 7.90 (2 H, д, Ts).

Смесь полученного эфира 1 г (2.3 ммоль) и 0.22 мл (2.3 ммоль) 2-метил-5-метоксибензотиазола нагревали в колбе с обратным холодильником в течение 3 ч при 150°C. Продукт растворяли в горячем бензоле. При охлаждении раствора выпадал осадок тозилата 2-метил-5-метокси-3-октадецилбензотиазолия, который отфильтровывали, растворяли в метаноле, обрабатывали 0.5 мл 56% HClO_4 и охлаждали. Получали 0.7 г (61%) перхлората 2-метил-5-метокси-3-октадецилбензотиазолия (Ia), т. пл. 125°C; спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): 0.8 (3 H, м, CH_3), 1.2 (30 H, м, 15 CH_2), 1.6 (2 H, м, CH_2), 1.9 (2 H, м, CH_2), 3.15 (3 H, с, CH_3), 4.00 (3 H, с, CH_3O), 4.65 (2 H, т, CH_2), 7.65 (1 H, д, H6), 7.75 (1 H, с, H4), 8.1 (1 H, д, H7). Найдено, %: C 61.92, H 8.35, N 2.65. $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{ClNO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 62.19, H 8.83, N 2.79.

Перхлорат 2-[*(E*)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадиен-18-ил)этенил]-5-метокси-3-октадецил-1,3-бензотиазолия (Ib). К раствору 0.27 г (0.5 ммоль) соли (Ia) в 10 мл абс. этанола добавляли 0.16 г (0.55 ммоль) 4'-формилбензо-18-краун-6-эфира (IIIb) и 0.1 мл пиридина. Смесь кипятили в течение 14 ч, упаривали в вакууме, остаток промывали бензолом и эфиром и перекристаллизовывали из абсолютного метанола. Получали 0.17 г (43%) красителя (Ib), т. пл. 89°C; спектр ^1H -ЯМР (CD_3CN): 0.86 (3 H, м, CH_3), 1.25 (32 H, м, 16 CH_2), 1.50 (2 H, м, CH_2), 3.60 (4 H, с, 2 CH_2O), 3.65 (4 H, м, 2 CH_2O), 3.69 (4 H, м, 2 CH_2O), 3.90 (4 H, м, 2 CH_2O), 4.02 (3 H, с, CH_3O), 4.25 (4 H, м, 2 CH_2O), 5.05 (2 H, т, CH_2), 7.10 (1 H, д, H5'), 7.40 (1 H, дд, H6'), 7.55 (1 H, м, H6), 7.62 (1 H, с, H2'), 7.73 (1 H, с, H4), 7.9 (1 H, д, J_{trans} 15.6, α -H), 8.15 (1 H, д, J_{trans} 15.6, β -H), 8.2 (1 H, д, H7). Найдено, %: C 63.21, H 7.88, N 1.59. $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{ClNO}_{10}\text{S}$. Вычислено, %: C 63.05, H 8.17, N 1.67.

Перхлорат 5-метокси-3-октадецил-2-[*(E*)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаксацикlopентадиен-15-ил)этенил]-1,3-бензотиазолия (Ia) получали аналогично производному (Ib) из соли (Ia) и формильного производного

краун-эфира (**IIIa**). Выход красителя (**Ia**) 34%, т. пл. 109°C; спектр ^1H -ЯМР (CD_3CN): 0.86 (3 H, м, CH_3), 1.25 (32 H, м, 16 CH_2), 1.40 (2 H, м, CH_2), 3.75 (8 H, с, 4 CH_2O), 3.85 (4 H, м, 2 CH_2O), 3.90 (4 H, м, 2 CH_2O), 3.95 (3 H, с, CH_3O), 4.05 (2 H, м, CH_2O), 4.40 (2 H, м, CH_2O), 4.75 (2 H, т, CH_2), 6.60 (1 H, д, H5), 7.10 (2 H, м, H2, H6), 7.22 (1 H, д, H6), 7.47 (1 H, с, H4), 7.55 (1 H, д, J_{trans} 15.4, α -H), 7.75 (1 H, д, J_{trans} 15.4, β -H), 7.9 (1 H, д, H7). Найдено, %: C 59.58, H 8.80, N 1.56. $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{ClNO}_{10}\text{S}$. Вычислено, %: C 59.60, H 8.09, N 1.65.

2-Метил-5-октадеканоиламиноbenзотиазол (IV). К раствору 2 г (12 ммоль) 5-амино-2-метилбензотиазола в 10 мл сухого диэтилового эфира прибавляли 4.3 мл (13 ммоль) хлорангидрида стеариновой кислоты. Через 24 ч осадок отфильтровывали, промывали эфиром и перекристаллизовывали из 5 мл абсолютного EtOH. Получали 4.87 г (91%) амида (**IV**), т. пл. 105°C; спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): 0.89 (3 H, т, CH_3), 1.25 (28 H, м, 14 CH_2), 1.76 (2 H, т, CH_2), 2.48 (2 H, т, CH_2CO), 2.83 (3 H, с, CH_3), 7.29 (1 H, с, NH), 7.69 (1 H, дд, J 8.4, H7), 7.75 (1 H, д, J 8.4, H6), 8.00 (1 H, с, H4). Найдено, %: C 72.51, H 9.84, N 6.51. $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 72.46, H 10.03, N 6.14.

Перхлорат 2-метил-5-октадеканоиламино-3- этилbenзотиазолия (IVb). Смесь 1 г (2.32 ммоль) продукта (**IV**) и 0.475 г (2.37 ммоль) этилового эфира *n*-толуолсульфокислоты нагревали 11 ч при 140°C. Полученный продукт растворяли при нагревании в 5 мл ацетона, охлаждали, и выпавший осадок отфильтровывали. Осадок растворяли в 2 мл абсолютного EtOH, прибавляли две капли 56% HClO_4 и охлаждали. Осадок отфильтровывали и высушивали. Получали 0.71 г (55%) (**IVb**), т. пл. 88°C; спектр ^1H -ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$): 0.85 (3 H, т, CH_3), 1.25 (28 H, м, 14 CH_2), 1.45 (3 H, т, CH_3), 1.65 (4 H, м, CH_2CO , CH_2), 3.20 (3 H, с, CH_3), 3.72 (2 H, т, CH_2SO_3^-), 4.73 (2 H, м, CH_2N^+), 7.80 (1 H, д, J 8.9, H7), 8.42 (1 H, д, J 8.9, H6), 8.76 (1 H, с, H4), 10.6 (1 H, с, NH). Найдено, %: C 54.42, H 7.58, N 3.97. $\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{S} \cdot \text{HClO}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Вычислено, %: C 54.06, H 7.71, N 3.97.

Перхлорат 2-[2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклогентадецен-16-ил)этенил]-5-октадеканоиламино-3-этилbenзотиазолия (Ic). Реакционную смесь, содержащую 0.16 г (0.28 ммоль) четвертичной соли (**IVb**), 0.1 г (0.34 ммоль) 4'-формилбензо-15-краун-5-эфира и 0.5 мл сухого пиридина в 2 мл абсолютного EtOH, кипятили 6 ч, охлаждали, осадок отфильтровывали и перекристаллизовали из 2 мл абс. EtOH. Получали 0.105 г (37%) (**Ic**), т. пл. 205°C; спектр ^1H -ЯМР (CD_3CN): 0.91 (3 H, т, CH_3), 1.30 (28 H, м, 14 CH_2), 1.45 (3 H, т, CH_3), 1.61 (2 H, т, CH_2), 2.44 (2 H, т, CH_2CO), 3.69 (4 H, м, 2 CH_2O), 3.88 (4 H, т, 2

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 4.24 (4 H, т, 2 CH_2OAr), 4.74 (2 H, м, CH_2N^+), 7.07 (1 H, д, J 8.8, H6), 7.48 (2 H, м, H2, H5), 7.69 (1 H, д, J 8.8, H6), 8.02 (1 H, д, J_{trans} 15.8, α -H), 8.08 (1 H, д, J 8.9, H7), 8.64 (1 H, с, H4), 8.72 (1 H, д, J_{trans} 15.8, β -H), 10.63 (1 H, с, NH). Найдено, %: C 61.22, H 7.89, N 2.78. $\text{C}_{43}\text{H}_{65}\text{ClN}_2\text{O}_{10}\text{S}$. Вычислено, %: C 61.67, H 7.82, N 3.34.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 98-03-32359а, РФФИ-ННИО № 96-03-00059, INTAS № 96-1142 и DFG 436 RUS 113/56/8. Авторы благодарны А. Шаперу (Институт Макса Планка биофизической химии им. К.Ф. Бонхоффера) за техническую помощь в получении ACM-данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Громов С.П., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 4. С. 641–665.
- Weber E. // Crown Ether and Analogs / Ed. S. Patai, Z. Rappoport. N.Y.: John Wiley and Sons, 1989. P. 305–357.
- Lednev I.K., Petty M.C. // Adv. Mat. 1996. V. 8. P. 615–627.
- Зайцев С.Ю., Луценко В.В., Зубов В.П. // Биоорганическая химия. 1983. Т. 9. С. 567–569.
- Zaitsev Yu., Belohradsky M., Zavada J., Moebius D. // Thin Solid Films. 1994. V. 248. P. 78–82.
- Ovchinnikov Yu.A., Ivanov V.T., Shkrob A.M. Membrane-active Complexones. Amsterdam: Elsevier, 1974. P. 350.
- Kimura K., Shono T. // Cation Binding by Macrocycles: Complexation of Cationic Species by Crown-ethers / Ed. Yoshihisa Inoue, G.W. Gokel. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1990. P. 429–463.
- Балашов С.М., Кислов В.В., Лапачев В.В., Невернов И.Е., Потапов А.Ю., Хомутов Г.В. // Биологические мембранны. 1990. Т. 7. С. 1205–1209.
- Yao Q., Liu P., Yan R.Z., Liu L.Y., Liu X.H., Wang W.C. // Thin Solid Films. 1992. V. 210/211. P. 208–210.
- Sugawara M., Kataoka M., Odashima K., Umezawa Y. // Thin Solid Films. 1989. V. 180. P. 129–133.
- Alfimov M.V., Gromov S.P. // Photochemistry of Crown ether Styryl Dyes. NATO ASI Ser., Ser. C. 1992. V. 371 (Supramol. Chem.). P. 343–346.
- Крюков Е.Ю., Феофанов А.В., Олейников В.А., Вещетин В.В., Зайцев С.Ю., Громов С.П., Федорова О.А., Маскевич С.А., Кивач Л.Н., Зубов В.П., Набиев Н.Р., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 12. С. 2490–2496.
- Цыбышев В.П., Лившиц В.А., Мешков Б.Б., Федорова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 7. С. 1296–1301.
- Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В., Ткачев В.В., Атовмян Л.Р. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. С. 1141–1146.
- Громов С.П., Фомина М.В., Чудинова Г.К., Барачевский В.А., Алфимов М.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 321. С. 739–743.

16. Чудинова Г.К., Барачевский В.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 3. С. 455–459.
17. Zaitsev S.Yu., Vereschetin V.P., Gromov S.P., Fedorova O.A., Al'fimov M.V., Huesmann H., Zeiss W., Moebius D. // Supramolecular Science. 1997. V. 4. P. 519.
18. Zaitsev S.Yu., Gromov S.P., Fedorova O.A., Baryshnokova E.A., Vereschetin V.P., Zeiss V., Hoesmann H., Al'fov M.V., Moebius D. // Colloids and Surfaces. 1998. V. 131. P. 325–332.
19. Lindsten G., Wennerstrom O., Thulin B. // Acta Chem. Scand. Ser. B. 1986. V. 40. P. 545–554.
20. Wada F., Hiroayama H., Namiki H., Kikukawa H., Matsuda T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. V. 53. P. 1473–1477.
21. Enomoto S., Ozaki Y., Kumamoto N. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 3219–3227.

Synthesis of Amphiphilic Photochromic Benzo-15(18)-crown-5(6) Ethers and Their Study in Monolayers

O. A. Fedorova*,[#], S. P. Gromov*, O. V. Eshcheulova*, V. Zeiss**,
D. Moebius**, E. A. Baryshnikova***, V. P. Vereshchetin***, T. I. Sergeeva***,
V. P. Zubov***, S. Yu. Zaitsev***, and M. V. Al'fimov*

*Photochemical Center, Russian Academy of Sciences, ul. Novatorov 7a, Moscow, 117421 Russia

**Max Planck Institute of Biophysical Chemistry, Goettingen, D-34018 Germany

***Shemyakin-Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Miklukho-Maklaya 16/10, Moscow, 117871 Moscow

New amphiphilic photochromic benzo-15(18)-crown-5(6) ethers (APC) differing in the position of the octadecyl substituent and the size of the crown cavity were synthesized. The compounds form stable monolayers in the air/water and air/alkaline metal salt solution interfaces. The results of the pressure isotherm measurements, atomic force microscopy (AFM), and electronic spectroscopy show that the structure of the monolayers formed depends on the structure of the parent APC and the nature of the cation in salt solutions. The area per molecule of APC in the monolayer (specific area) is the smallest on the water surface and increases by 20–40% on the aqueous subphase surface with an increasing concentration of salts therein to indicate the formation of APC complexes with the metal cations. When the hydrophobic aliphatic substituent is displaced from position 3 to position 5 of the benzothiazole ring, the specific area on the surface of water and subphases decreases twofold, which indicates the compactization of the monolayer on this modification. A reversible E–Z-photoisomerization of APC was found in the monolayers formed in the salt solution/air interface. The features of the reaction are defined by the specific organization of the amphiphilic molecules in the monolayer and by the nature of the cation.

Key words: dyes amphiphilic crown-containing, styryl; monolayers; complex formation; E–Z-photoisomerization

[#] To whom correspondence should be addressed; phone: +7 (095) 936-3850; fax: +7 (095) 936-1255;
e-mail: fedorova@photonics.ru.

For the full text of English translation of this article, see *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2000, vol. 26, no. 9. It is also available (free) in PDF format through the Web Site <http://www.maik.rssi.ru/>.