

УДК 514.14

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИАДЫ С ПИРЕНИЛЭТЕНИЛХИНОЛИНОМ В КАЧЕСТВЕ ФОТОХРОМА: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МОСТИКОВОЙ ГРУППЫ

© 2024 г. М. Ф. Будыка^{а, *}, В. М. Ли^а, Т. Н. Гавришова^а

^а Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: budyka@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 20.09.2023 г.

Принята к публикации 20.09.2023 г.

Исследованы спектральные и фотохимические свойства бифотохромной диады, в которой два фотохрома – 2-[2-(пирен-1-ил)этинил]-хинолина (PEQ) – соединены между собой орто-ксилиленовой связывающей группой. По батохромному сдвигу спектра флуоресценции в диаде зафиксирован эксимер. Под действием света в диаде происходят реакции фотоизомеризации PEQ фотохромов и внутримолекулярного [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием дипиренил-замещенного циклобутана. Предположено, что склонность PEQ-фотохромов к π -стэкинг взаимодействию оказывает положительное влияние на первом этапе реакции ФЦП, способствуя образованию предорганизованных димерных структур в основном S_0 состоянии, которые дают эксимер в возбужденном S_1 состоянии, но отрицательное влияние на втором этапе реакции, препятствуя перемещению фотохромов относительно друг друга, которое необходимо для достижения конформаций, благоприятствующих реакции ФЦП.

Ключевые слова: диарилэтилен, бифотохромная диада, π -стэкинг, флуоресценция, фотоизомеризация, фотоциклоприсоединение, циклобутан

DOI: 10.31857/S0023119324010021 EDN: KCOSOL

Основным свойством фотохромов, давшем название этому классу соединений, является способность изменять цвет под действием света. Кроме цвета, т.е. спектра поглощения, под действием света изменяются и другие физико-химические характеристики, такие как объем молекулы, дипольный момент, электрохимический потенциал, спиновое состояние, гидрофобность и т.п., в связи с этим, фотохромы активно исследуются и используются как фотопереключателы, способные под действием света изменять свойства материалов [1–5]. В зависимости от области применения, возникают дополнительные требования к свойствам фотохрома, например, флуоресцирующие фотохромы необходимы для флуоресцентных сенсоров [6], микроскопии сверхвысокого разрешения [7], молекулярных логических вентилей и средств записи информации [8, 9]; для применения в биоматериалах и фотофармакологии необходимы фотохромы, чувствительные к видимому свету [10–13].

Один из способов сдвига спектра поглощения в видимую область состоит в уменьшении энергетической щели между занятыми и вакантными молекулярными орбиталями, что достигается увели-

чением размера сопряженной π -системы фотохрома. Однако фотохром с большой π -системой часто теряет фотохимическую активность, что не позволяет использовать его в качестве фотопереключателы, несмотря на наличие необходимого спектра поглощения [14].

Недавно было показано, что 2-[2-(пирен-1-ил)этинил]-хинолин (PEQ), диарилэтилен с пиреном в качестве одного из арильных заместителей, обладает длинноволновой полосой поглощения (ДВП) в УФ и видимой области 350–450 нм, имеет квантовый выход флуоресценции $\phi_f = 0.28$ (транс-изомер) и подвергается обратимой фотоизомеризации с довольно высокими квантовыми выходами 0.23–0.52 [15]. Была синтезирована и исследована бифотохромная диада **D10**, в которой PEQ фотохромы соединены между собой (диокси)декаметиленовой «мостиковой» группой, схема [16]. В диаде наблюдалась реакция транс-цис фотоизомеризации PEQ фотохромов и реакция межфотохромного [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с квантовым выходом $\phi_{\text{pca}} = 0.06$ [17]. Более высокие значения ϕ_{pca} до 0.21 получены для бис-стирилбензохинолиновых диад, в которых два фотохрома связаны орто-кси-

лиленовой группой [18]. Предполагается, что ориентирующее действие жесткой *орто*-ксилиленовой группы способствует образованию конформеров диады со сближенными фотохромами, в которых облегчается протекание реакции ФЦП.

В связи с этим представляло интерес исследовать, как скажется на свойствах РЕQ-диады замена гибкой и длинной декаметиленовой группы на более жесткую и короткую *орто*-ксилиленовую группу. С этой целью в настоящей работе исследована бифотохромная диада **DoX**, в которой два РЕQ фотохрома соединены между собой мостиковой *орто*-ксилиленовой группой, схема 1. Фотохромны связаны с мостиковой группой через атомы кислорода в 8-положении хинолинового ядра. Свойства диады исследованы в сравнении с модельным «монохромофорным» соединением – (*E*)-8-октилокси-2-[2-(пирен-1-ил)этинил]-хинолином (**M1**), структура которого также показана на схеме 1.

Как показали исследования, в диаде **DoX**, как и в диаде **D10**, протекает реакция *транс-цис*-фотоизомеризации РЕQ фотохромов и реакция межфотохромного ФЦП. По батофлорному сдвигу спектра флуоресценции диады **DoX** относительно спектра модельного фотохрома зарегистрирован эксимер, предполагаемый интермедиат реакции ФЦП. Исследование кинетики реакций показало, что в диаде **DoX** сохраняются невысокие квантовые выходы ФЦП $\varphi_{\text{рса}}$, найденные ранее для диады **D10**. Сделано предположение, что величина $\varphi_{\text{рса}}$ определяется не структурой мостиковой группы, а сильным π -стэкинг взаимодействием РЕQ-фотохромов, препят-

ствующим перемещению фотохромов относительно друг друга в S_1 состоянии, которое необходимо для завершения реакции ФЦП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельный фотохром **M1** и диада **DoX** были синтезированы по реакции конденсации соответствующих 2-метилхинолинов (2-метил-8-октилоксихинолина [19] и 1,10-бис[2-метил(хинолин-8-ил)окси]декана [20]) с 1-пиренкарбальдегидом в присутствии 4-нитрофенола, подробная методика синтеза будет опубликована отдельно. Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре «Specord M-400». Флуоресцентные исследования проведены в Аналитическом центре коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН: спектры эмиссии сняты на спектрофлуориметре фирмы «Perkin Elmer» «LS-55».

Все исследования выполнены при комнатной температуре, при красном свете, в воздушно-насыщенных растворах хлористого метилена в кварцевых кюветах с длиной оптического пути $l = 1$ см. Квантовые выходы флуоресценции измеряли, используя в качестве эталона разбавленный спиртовой раствор антрацена, квантовый выход флуоресценции которого составляет 0.3 [21], точность измерения 15%. В качестве источника УФ-света использовали светодиоды LED-316 ($\lambda_{\text{max}} = 316$ нм, FWHM = 11 нм) и LED-442 ($\lambda_{\text{max}} = 442$ нм, FWHM = 18 нм). Ошибка измерения квантовых выходов фотоизомеризации 20%.

Квантовохимические расчеты соединений в основном (S_0) состоянии проводили методом

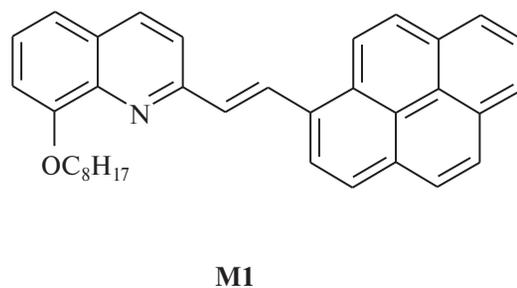
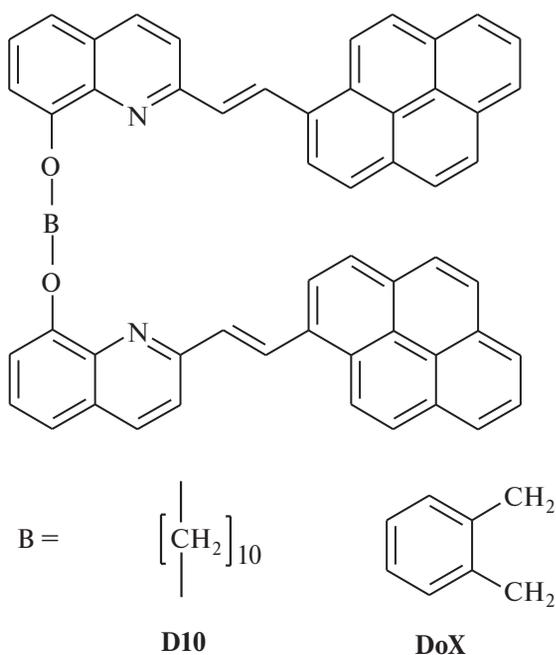


Схема 1. Структура диад **D10** и **DoX** и модельного (*E*)-8-октилокси-2-[2-(пирен-1-ил)этинил]-хинолина (**M1**), показаны *s-транс* конформеры.

функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала M06-2X, учитывающего дисперсионные взаимодействия, с базисом 6-31G*, пакет программ GAUSSIAN-09 [22]. Структуры соединений рассчитаны с полной оптимизацией геометрии в приближении изолированной молекулы. Оптимизированные структуры соответствовали минимумам на поверхности потенциальной энергии, поскольку в колебательных спектрах отсутствовали мнимые частоты. Спектры поглощения рассчитаны методом TDDFT с тем же функционалом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные свойства

На рис. 1 показаны экспериментальные спектры поглощения диады DoX (*EE* изомер, спектр 1) и *транс*-(*E*-) изомера M1 (спектр 2), а также спектр *цис*-(*Z*-) изомера M1 (спектр 3), рассчитанный по методу Фишера (см. ниже). По сравнению с незамещенным PEQ ($\lambda_{\max} = 387$ нм) [15], длинноволновая полоса поглощения (ДВПП) модельного хромофора M1 сдвинута батохромно на 4 нм ($\lambda_{\max} = 391$ нм, молярный показатель поглощения (МПП) $\varepsilon = 37\,700$ М⁻¹·см⁻¹). По положению трех полос поглощения спектр диады (рис. 1, спектр 1) совпадает с модельным спектром, рассчитанным как удвоенный спектр *E*-M1 (рис. 1, спектр 4), однако экспериментальный спектр занижен и имеет затянутое поглощение на длинноволновом спаде ДВПП, что свидетельствует о наличии взаимодействия двух хромофоров в диаде в основном S₀ состоянии.

На рис. 1 показаны также спектры люминесценции диады DoX (спектр 5) и *E*-M1 (спектр 6). Полоса излучения диады (максимум $\lambda_{fl} = 472$ нм) сдвинута батофлорно на 13 нм относительно полосы модельного *E*-M1 ($\lambda_{fl} = 459$ нм), при этом спектры возбуждения флуоресценции практически совпадают, рис. 1 вставка. Такое сочетание свойств – батофлорный сдвиг спектра флуоресценции относительно модельного соединения при совпадении спектров возбуждения флуоресценции свидетельствует об образовании эксимера в S₁ состоянии диады DoX.

Квантовый выход флуоресценции диады ($\varphi_{fl} = 0.24$) ниже, чем для модельного *E*-M1 ($\varphi_{fl} = 0.40$), что свидетельствует о процессах тушения возбужденных хромофоров в диаде. Одним из таких процессов может быть образование эксимеров.

Для диады D10 наблюдался в два раза меньший (на 6 нм) батофлорный сдвиг полосы флуоресценции ($\lambda_{fl} = 465$ нм) и более слабое тушение ($\varphi_{fl} = 0.30$) [17]. Очевидно, более длинная мостиковая группа при-

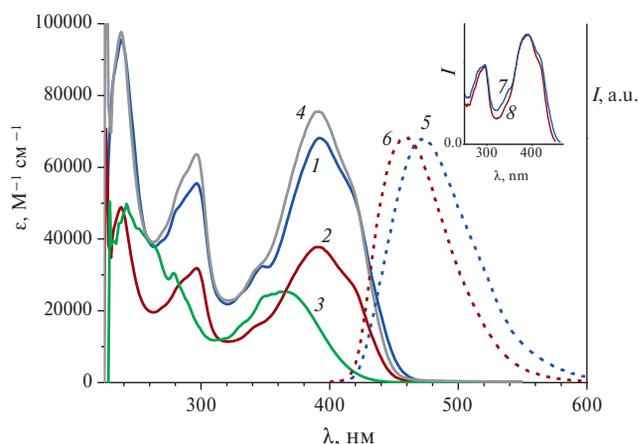


Рис. 1. Спектры поглощения в хлористом метиле: 1 — диада DoX (*EE* изомер), 2 — *E*-M1, 3 — *Z*-M1 (см. текст), 4 — удвоенный спектр *E*-M1; нормированные спектры флуоресценции: 5 — диада 1 (возбуждение при 392 нм), 6 — *E*-M1 (возбуждение при 391 нм). Вставка: нормированные спектры возбуждения флуоресценции: 7 — диада DoX (наблюдение на 471 нм), 8 — *E*-M1 (наблюдение на 460 нм).

водит к менее выраженному взаимодействию PEQ хромофоров в диаде D10.

Таким образом, результаты спектрально-люминесцентных исследований свидетельствуют о взаимодействии двух PEQ фотохромных групп в диаде DoX как в основном, так и в возбужденном состоянии.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При облучении растворов модельного фотохрома M1 наблюдались спектральные изменения, характерные для реакции фотоизомеризации: уменьшение поглощения *транс*-изомера *E*-M1 в области 400 нм и рост поглощения *цис*-изомера *Z*-M1 в области 250 нм. Спектральные изменения прекращались по достижении фотостационарного состояния (ФС_λ), состав которого зависел от длины волны λ действующего света. На основании спектров *транс*-изомера и двух разных ФС, полученных при облучении *транс*-изомера светом с разной длиной волны, по методу Фишера [23] был рассчитан спектр *цис*-изомера, показанный на рис. 1 (спектр 3); этот спектр был использован для моделирования спектров поглощения изомеров диады, см. ниже.

Квантовые выходы *транс*-*цис* φ_{tc} и *цис*-*транс* φ_{ct} фотоизомеризации рассчитывались путем численного решения стандартного дифференциального уравнения для обратимой реакции [24], получены значения $\varphi_{tc} = 0.16$ и $\varphi_{ct} = 0.42$. Эти значения сравнимы с полученными ранее для незамещенного PEQ, $\varphi_{tc} = 0.23$ и $\varphi_{ct} = 0.52$ (в этаноле) [15], и свиде-

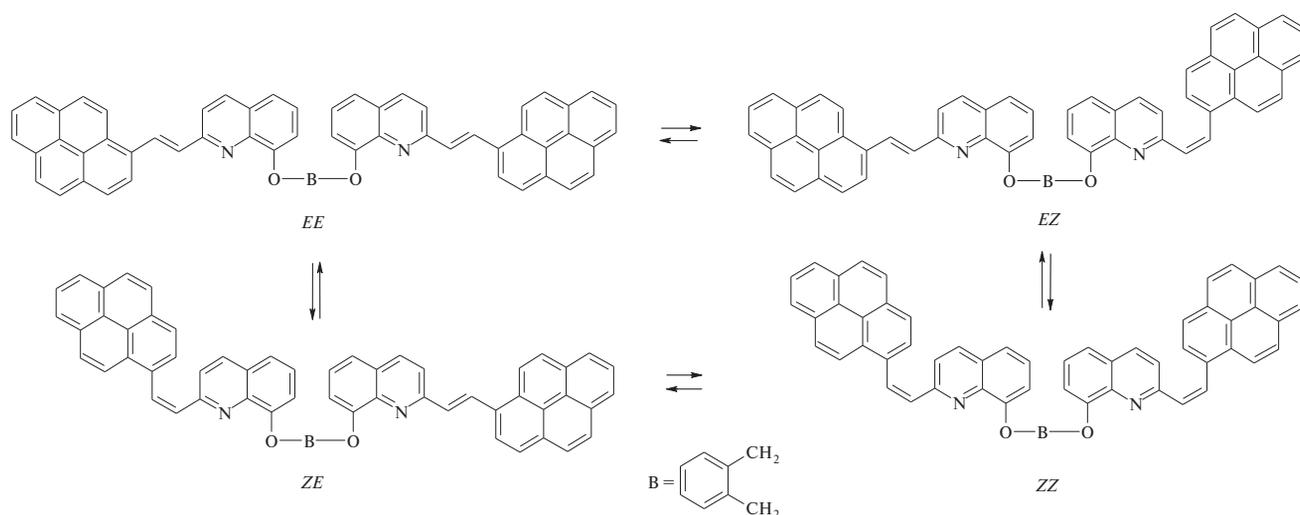


Схема 2. Цикл реакций фотоизомеризации бифотохромной диады **DoX** (с фрагментами PEQ в форме *s-транс* конформеров).

тельствуют о незначительном влиянии заместителя в положении 8 хинолинового ядра на фотохимические свойства PEQ-фотохрома.

Как и в других бифотохромных диадах, в диаде **DoX**, вследствие наличия двух фотохромных групп, могут протекать четыре обратимые реакции фотоизомеризации с участием четырех изомеров *EE*, *EZ*, *ZE* и *ZZ*; вследствие равенства фотохромных групп несимметричные *EZ* и *ZE* изомеры неразличимы, схема 2.

На рис. 2 показаны спектральные изменения при фотолизе диады **DoX** светом с длиной волны 442 нм, на вставке дана кинетика изменения поглощения на длине волны облучения. Эти спектральные изменения аналогичны наблюдавшимся ранее для диады **D10** [17] и свидетельствуют о протекании двух реакций — фотоизомеризации (схема 2) и ФЦП с образованием соответствующего циклобутана **СВоХ** (схема 3). ДВПП циклобутана представляет собой систему колебательно-разрешенных полос поглощения с максимумами 321, 334 и 351 нм (рис. 2, спектр *II*), характерных для несопряженного пиренового ядра. Поскольку циклобутан **СВоХ** не поглощает свет с длиной волны 442 нм, при облучении диады этим светом не происходила обратная реакция ретро-ФЦП. В то же время свет 442 нм поглощают оба изомера PEQ-фотохрома, и вследствие обратимости реакции, в конце концов, все изомеры диады (через *EE* изомер) подвергались реакции ФЦП и наблюдалась полная конверсия диады в циклобутан **СВоХ**.

Для осуществления обратной реакции раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП) раствор ци-

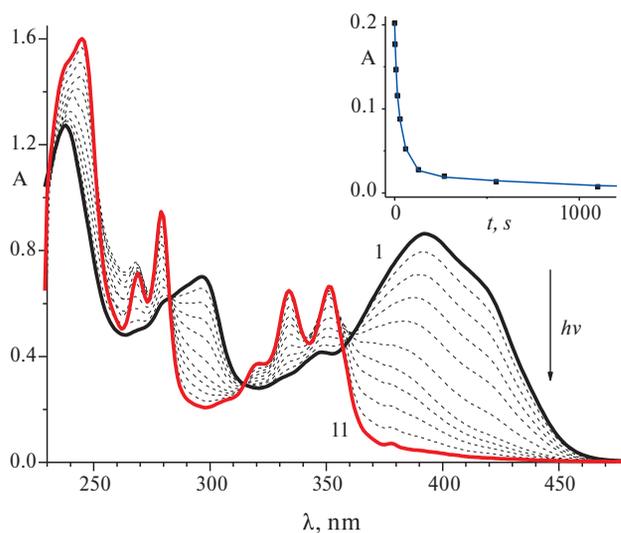


Рис. 2. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора диады **DoX** ($1.26 \cdot 10^{-5}$ М) светом с длиной волны 442 нм, интенсивность $1.77 \cdot 10^{-8}$ эйнштейн $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, время фотолиза 0 (*I*) — 9000 с (*II*); вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 442 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая при $\phi_{\text{ET}} = 0.43$ (см. текст).

клобутана **СВоХ** облучали светом с $\lambda = 316$ нм в области поглощения пиренильных заместителей, происходящие при этом спектральные изменения показаны на рис. 3. Наблюдалось уменьшение полос поглощения циклобутана в области ~ 340 нм и рост ДВПП диады в области ~ 400 нм. Как показывает сравнение относительных интенсивностей ДВПП в спектрах диады и циклобутана, спектры *I* и *II* на рис. 2, спектры 7 и 1 на рис. 3 соответственно, про-

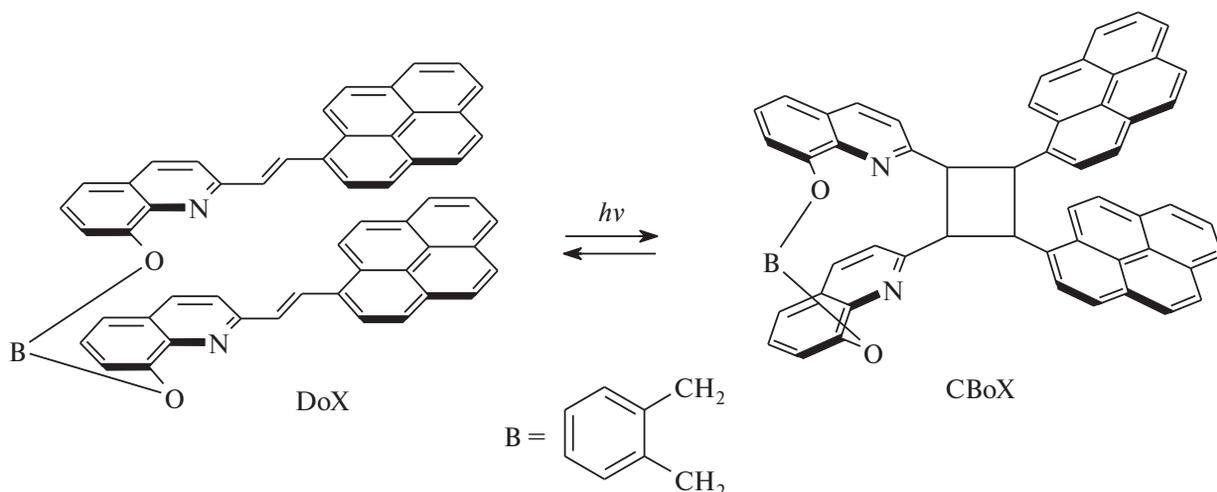


Схема 3. Реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения в *EE* изомере диады **DoX** с образованием тетразамещенного циклобутана **CBoX**.

исходила неполная регенерация исходной диады: при совпадении спектров циклобутана на обоих рисунках, ДВПП диады на рис. 3 ниже, чем на рис. 2. Поскольку обе реакции, происходящие в системе — фотоизомеризация и ФЦП — являются обратимыми, спектральные изменения прекращались по достижении $\Phi_{C_{316}}$ по обеим реакциям. Спектр поглощения циклобутана во всем диапазоне перекрывается со спектром поглощения диады, поэтому под действием света циклобутан невозможно полностью превратить в диаду.

Обработка наблюдаемых спектральных изменений с помощью метода главных компонент (МГК,

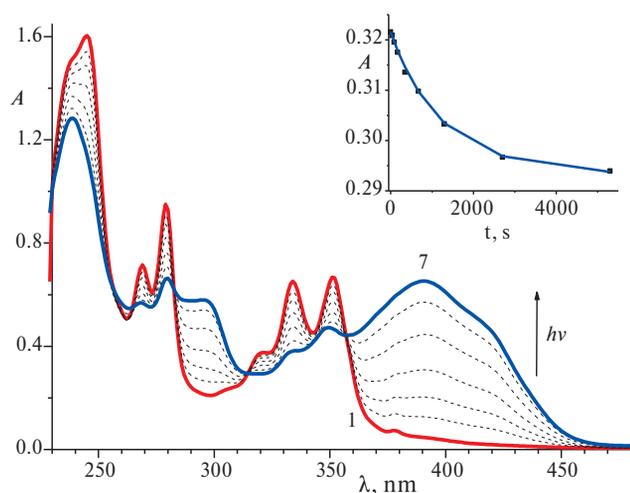


Рис. 3. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора циклобутана **CBoX** ($1.26 \cdot 10^{-5}$ M) светом с длиной волны 316 нм, интенсивность $1.71 \cdot 10^{10}$ эйнштейн $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, время фотолиза 0 (1) — 5300 с (7); вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 316 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая при $\Phi_{ET} = 0.43$ (см. текст).

principal component analysis) позволяет выявить число независимых хромофоров (имеющих разные спектры поглощения) в реакционной смеси и пути превращений между ними [25]. На рис. 4 показан график счетов, на котором экспериментальные спектры, полученные при облучении диады и циклобутана светом с разной длиной волны, представлены в базе первых двух сингулярных векторов. Каждая точка на графике соответствует конкретному спектру реакционной смеси при фотолизе, при анализе учитывался спектральный диапазон 260–480 нм с шагом 1 нм, т.е. исходная матрица включала 221 значение оптической плотности для каждого спектра. На график также нанесены экспериментальный спектр *EE* изомера и модельные спектры *ZE* и *ZZ* изомеров диады. Спектры *ZE* и *ZZ* изомеров получены как сумма спектров соответствующих изомеров РЕQ-фотохрома, при этом спектр *E*-РЕQ в диаде рассчитан как половина спектра *EE* изомера, а в качестве спектра *Z*-РЕQ использовался спектр *Z*-M1, рассчитанный по методу Фишера (см. выше).

В четырех изомерах диады имеется только два независимых хромофора — это *транс*- и *цис*-изомеры РЕQ-фотохрома; третий независимый хромофор в системе — это циклобутан. Прямые *EE*-*ZZ* и *EE*-*CB* на рис. 4 характеризуют виртуальные спектральные изменения, которые могли бы наблюдаться в системе, если бы в диаде протекала или только реакция фотоизомеризации, или только ФЦП соответственно. Реальные графики фотолиза диады **DoX** (рис. 4, графики 1 и 3) лежат между этими прямыми и представляют собой плавно изогнутые кривые. Можно сделать вывод, что под действием света в диаде протекают одновременно обе реакции, но основные спектральные изменения в системе, ко-

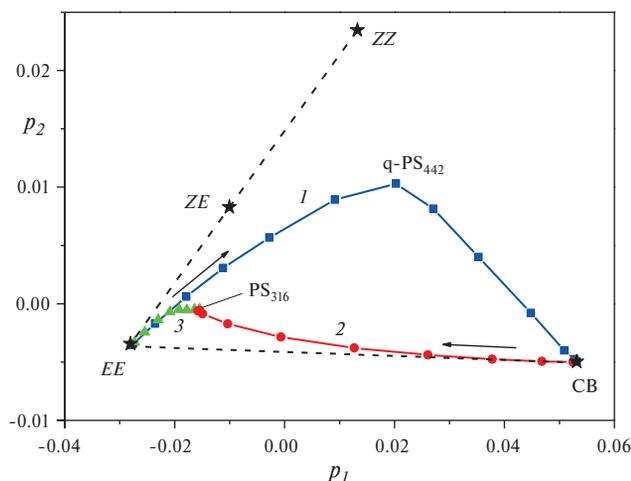


Рис. 4. График счетов – обработка методом главных компонент (principal component analysis) спектральных изменений, происходящих при фотолизе диады светом с длиной волны 442 нм (1) и 316 нм (3) и циклобутана светом с длиной волны 316 нм (2); спектры представлены в общем базисе двух первых сингулярных векторов p_1 и p_2 . Отмечены точки, соответствующие экспериментальным спектрам *EE* изомера диады **DoX**, циклобутана **СВоХ** (СВ), ФС PS_{316} и квази-ФС $q-PS_{442}$, а также модельным спектрам *ZE* и *ZZ* изомеров диады (см. текст), стрелки показывают направление спектральных изменений при фотолизе.

торые характеризует первая главная компонента (вектор p_1), обусловлены реакцией ФЦП, приводящей к циклобутану **СВоХ**, спектру которого соответствует конечная точка на графике 1. Как отмечено выше, при облучении диады светом 442 нм спектральные изменения прекращаются в результате полного превращения диады в циклобутан, поскольку реакция раскрытия цикла в этих условиях не протекает.

При облучении диады **DoX** светом 316 нм в реакционной смеси протекают обе обратимые реакции, поэтому спектральные изменения прекращаются по достижении ФС₃₁₆ (рис. 4, график 3). То же самое ФС₃₁₆ достигается при облучении циклобутана **СВоХ** светом 316 нм — рис. 4, график 2. Отметим, что начальный участок графика 2 направлен по прямой *EE*-СВ, что свидетельствует о раскрытии циклобутана именно в *EE* изомер диады, из которого он получается. По мере накопления в реакционной смеси этого изомера начинает спектрально проявляться реакция *транс-цис*-фотоизомеризации РЕQ-фотохромов, и кривая отклоняется в сторону *ZE* изомера, останавливаясь в точке ФС₃₁₆ (рис. 4, график 2).

Определенные выводы можно сделать также из формы графика 1 на рис. 4. Начальный участок кри-

вой направлен вдоль прямой *EE*-*ZZ*, т.е. спектральные изменения в начале облучения диады обусловлены, главным образом, реакцией *транс-цис*-фотоизомеризации РЕQ-фотохромов. Затем график фотолиза отклоняется в сторону циклобутана, причем конечная ветвь графика 1 почти ортогональна прямой *EE*-*ZZ*. Очевидно, что точка поворота на графике 1 соответствует установлению квази-ФС₄₄₂ в реакции фотоизомеризации. Далее состав ФС по изомерам диады почти не меняется до полного превращения диады в циклобутан, из чего можно сделать вывод, что скорость образования циклобутана меньше скорости установления ФС в реакции фотоизомеризации, поэтому ФС фотоизомеризации не нарушается при протекании реакции ФЦП.

На графике МГК (рис. 4) отсутствует шкала времени, однако сопоставление с кинетической кривой (рис. 2, вставка) показывает, что квази-ФС₄₄₂ достигается через 130 с после начала фотолиза, а для полного превращения диады в циклобутан требуется 9000 с. Это сопоставление подтверждает вывод о преобладании скорости реакции фотоизомеризации над ФЦП.

Как показано ранее [17, 26], кинетику фотопревращений бифотохромной диады, в которой одновременно протекают 4 реакции фотоизомеризации (схема 2) и реакция ФЦП (схема 3) можно описать системой из пяти дифференциальных уравнений (1)–(5), содержащих искомые параметры – квантовые выходы реакций *транс-цис* (φ_{tc}) и *цис-транс* (φ_{ct}) фотоизомеризации, ФЦП (φ_{PCA}) и раскрытия четырехчленного цикла (φ_{RO}):

$$dc_{EE}/dt = (\varphi_{ct}e_c(c_{ZE} + c_{EZ}) - 2\varphi_{tc}e_t c_{EE} - 2\varphi_{PCA}e_t c_{EE} + \varphi_{RO}\varepsilon_{CB}c_{CB})I_0F, \quad (1)$$

$$dc_{ZE}/dt = (\varphi_{tc}e_t c_{EE} - (\varphi_{ct}e_c + \varphi_{tc}e_t)c_{ZE} + \varphi_{ct}e_c c_{ZZ})I_0F, \quad (2)$$

$$dc_{EZ}/dt = (\varphi_{tc}e_t c_{EE} - (\varphi_{ct}e_t + \varphi_{ct}e_c)c_{EZ} + \varphi_{ct}e_c c_{ZZ})I_0F, \quad (3)$$

$$dc_{ZZ}/dt = (\varphi_{tc}e_t(c_{ZE} + c_{EZ}) - 2\varphi_{ct}e_c c_{ZZ})I_0F, \quad (4)$$

$$dc_{CB}/dt = (2\varphi_{PCA}e_t c_{EE} - \varphi_{RO}\varepsilon_{CB}c_{CB})I_0F, \quad (5)$$

где ε_i — МПП соответствующего хромофора (*транс*- или *цис*-изомера РЕQ-фотохрома, или циклобутана) на длине волны облучения; c_i — концентрация изомера диады или циклобутана, I_0 — интенсивность света, $F = (1 - 10^{-A})/A$ — фотокинетический фактор, а оптическая плотность A определяется как

$$A = A_{CB} + A_{EE} + A_{ZE} + A_{EZ} + A_{ZZ}.$$

При выводе этой кинетической схемы использовалось упрощение, согласно которому реакции

транс-цис и *цис-транс*-фотоизомеризации РЕQ-фотохромов во всех изомерах диады протекают с одинаковыми квантовыми выходами φ_{tc} и φ_{ct} , соответственно (схема 3). Систему уравнений (1)–(5) решали численно, при этом минимизировали среднеквадратичную ошибку оптической плотности $\Delta A = \sum (A_{\text{calc}} - A_{\text{exp}})^2 / m)^{1/2}$, где A_{calc} – оптическая плотность, рассчитанная численным интегрированием, A_{exp} – измеренная оптическая плотность реакционной смеси, m – число экспериментальных точек на кинетической кривой. Аппроксимация считалась приемлемой, если ошибка не превышала точность измерения оптической плотности (0.001).

Аппроксимация кинетической кривой фотолиза диады светом 442 нм дала значения квантовых выходов: $\varphi_{tc} = 0.055$, $\varphi_{ct} = 0.91$, $\varphi_{\text{PCA}} = 0.041$ при $\Delta A = 0.0041$; в этом эксперименте невозможно определить φ_{RO} , так как циклобутан не поглощает на длине волны 442 нм. Обращает на себя внимание большая ошибка ΔA и высокие значения φ_{ct} . Как было показано, в бифотохромных диадах это связано с наличием процесса переноса энергии (ПЭ) от *транс*-изомера фотохрома к *цис*-изомеру в несимметричных *ZE* и *EZ* изомерах диады, который не учитывается в системе уравнений (1)–(5) и который приводит к тушению активности *транс*-изомера и сенсibilизации *цис*-изомера [27].

Согласно теории диполь-дипольного индуктивно-резонансного ПЭ (FRET), предложенной Фёрстером [28], эффективность (квантовый выход) ПЭ (φ_{ET}) определяется рядом параметров, среди которых – интеграл перекрытия (J) спектра излучения донора и спектра поглощения акцептора и ориентационный фактор (k^2), который может варьироваться в пределах от 0 до 4 в зависимости от взаимной ориентации дипольных моментов переходов в доноре и акцепторе. Эти параметры позволяют рассчитать радиус Фёрстера R_0 , соответствующий расстоянию между донором и акцептором энергии, при котором донор потушен наполовину, т.е. $\varphi_{\text{ET}} = 0.5$. [28].

Для донорно-акцепторной пары, где *E-M1* является донором энергии, а *Z-M1* – акцептором, интеграл перекрытия, рассчитанный по модели Фёрстера, равен $J = 5.23 \cdot 10^{12} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{нм}^4$. Используя для оценки радиуса Фёрстера значение ориентационного фактора $k^2 = 2/3$ для свободно ориентированных доноров и акцепторов [28], получаем $R_0 = 1.76$ нм.

Как оценку возможного расстояния между фотохромами в *ZE* изомере можно использовать результаты квантовохимических расчетов для *EE* изомера, для которого расстояние между этиленовыми

группами в разных конформерах изменяется в пределах 3.5–13 Å, см. ниже. На основании этих данных, можно ожидать эффективного ПЭ в *ZE* (*EZ*) изомере, однако следует учитывать, что в разных конформерах, при разных ориентациях донора и акцептора, радиус Фёрстера может быть как меньше, так и больше рассчитанного на основании усредненного значения ориентационного фактора k^2 , поскольку последний может принимать значения от 0 до 4 [28].

Для учета ПЭ необходимо модифицировать уравнения, содержащие члены, относящиеся к несимметричным *EZ* и *ZE* изомерам диады: учесть, что часть энергии (φ_{ET}), поглощенной *E*-РЕQ изомером, переносится на *Z*-РЕQ изомер, приводя к его сенсibilизации; оставшаяся на *E*-РЕQ изомере часть энергии ($1 - \varphi_{\text{ET}}$) приводит к его изомеризации. Например, для уравнения (2) получаем модифицированную форму (2)′:

$$dc_{ZE}/dt = (\varphi_{tc}\varepsilon_c c_{EE} - (\varphi_{ct}(\varepsilon_c + \varphi_{\text{ET}}\varepsilon_t) + \varphi_{tc}\varepsilon_t(1 - \varphi_{\text{ET}}))c_{ZE} + \varphi_{ct}\varepsilon_c c_{ZZ})I_0 F. \quad (2)'$$

Поскольку точное значение φ_{ET} неизвестно, было изучено влияние этого параметра на ошибку аппроксимации и квантовые выходы реакций, полученные зависимости показаны на рис. 5.

Минимальная ошибка ΔA наблюдается при $\varphi_{\text{ET}} = 0.43$, при этом значения квантовых выходов реакций равны $\varphi_{tc} = 0.13$, $\varphi_{ct} = 0.29$, $\varphi_{\text{PCA}} = 0.026$; аппроксимирующая кинетическая кривая показана на вставке на рис. 2. В пределах ошибки $\Delta A < 0.001$ стандартное отклонение равно 3% для φ_{tc} , 12% для φ_{ct} и 0.4% для φ_{PCA} . Фактически ПЭ не оказывает влияния на реакцию ФЦП, что согласуется с тем

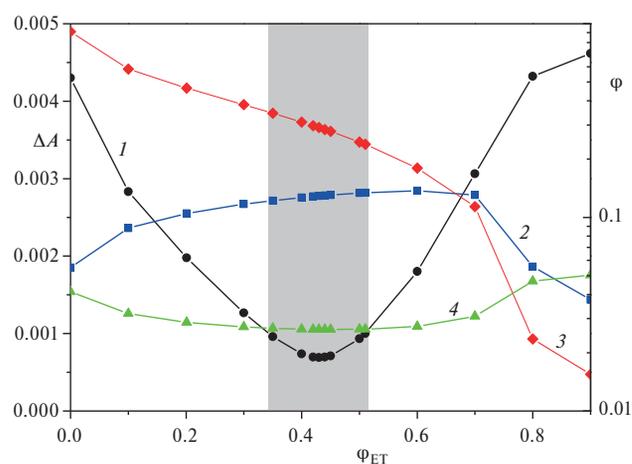


Рис. 5. Зависимость ошибки аппроксимации ΔA (левая ось, 1) и значений квантовых выходов реакций (правая ось) φ_{tc} (2), φ_{ct} (3), φ_{PCA} (4) от эффективности переноса энергии φ_{ET} в *ZE* и *ZE* изомерах диады; выделена область значений $\Delta A < 0.001$.

фактом, что ФЦП происходит в *EE* изомере диады, поэтому соотношение φ_{ic} и φ_{ct} влияет на относительное содержание разных изомеров диады в реакционной смеси, но не на содержание (квантовый выход образования) циклобутана.

При аппроксимации кинетики фотолиза циклобутана светом 316 нм получено значение квантового выхода реакции раскрытия циклобутана $\varphi_{RO} = 0.091$, аппроксимирующая кривая показана на вставке на рис. 3.

Как показывает сравнение с данными для диады **D10** ($\varphi_{PCA} = 0.06$), в диаде **DoX** значение φ_{PCA} в два раза меньше, из чего можно заключить, что сравнительно малоэффективная реакция ФЦП в обеих диадах не связана с гибкостью или жесткостью мостиковой группы, а определяется другим структурным фрагментом. Можно предположить, что таким фрагментом является пиреновое ядро, которое имеется в обеих диадах. Для немногих известных примеров диарилэтиленов, содержащих в качестве одной из арильных групп пиреновое ядро, φ_{PCA} имеет небольшие значения. Например, для гомоароматического аналога PEQ, 1-(нафтил-1)-2-(пиренил-1) этилена, и для стирилпирена определена сумма квантовых выходов ($\varphi_{ic} + \varphi_{PCA}$) = 0.04–0.05, причем эти значения получены для свободных (ковалентно несвязанных) фотохромов [29,30]. Обратная реакция ретро-ФЦП для этих соединений протекала с одинаковым квантовым выходом $\varphi_{RO} = 0.8$. Для стирилпирена с полиэтиленгликолем заместителем в бензольном ядре $\varphi_{RO} = 0.00089$, для обратной реакции получено значение $\varphi_{RO} = 0.0067$ [31].

Предположительно свойством пирена, определяющим небольшие значения φ_{PCA} , является его склонность образовывать димерные структуры с π -стэкингом как в основном, так и в возбужденном состоянии (эксимеры). В таких структурах может быть затруднено перемещение фотохромов относительно друг друга, необходимое для достижения конфигураций, в которых протекает реакция ФЦП. В таком случае склонность пирена к π -стэкингу взаимодействию оказывает положительное влияние на первом этапе реакции ФЦП, благоприятствуя образованию предорганизованных димерных структур в основном состоянии, но отрицательное влияние на втором этапе реакции, препятствуя достижению конфигурации переходного состояния реакции в возбужденном состоянии.

Как показывает сравнение приведенных данных для разных пиренил-содержащих фотохромов, квантовый выход реакции ретро-ФЦП φ_{RO} , в отличие от φ_{PCA} , может достигать довольно высоких значений

до 0.8. В отличие от реакции ФЦП, для реакции ретро-ФЦП отсутствует необходимость предварительной организации фотохромов в структуры с π -стэкингом, поэтому отсутствует корреляция φ_{RO} с наличием мостиковой группы и ее структурой. Из анализа данных для других замещенных циклобутанов следует, что существенное влияние на φ_{RO} оказывает относительное положение арильных заместителей в циклобутане [32].

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Вследствие квазисвободного вращения вокруг псевдоодинарных связей в этиленовой группе, диарилэтилены могут существовать в виде *s*-конформеров (ротамеров) [33]. Ранее для модельного PEQ-фотохрома с метильной группой вместо октильной было показано, что *s-цис*-конформер стабильнее *s-транс*-конформера на 1.26 ккал/моль [16]. С учетом этого факта, структуры конформеров диад были рассчитаны с PEQ-фотохромом в форме *s-цис*-конформера, оптимизированные структуры двух конформеров показаны на рис. 6. В развернутом конформере **DoX-A** оксиметиленовые группы в ортосилиленовом мостике развернуты в разные стороны, поэтому PEQ-фотохромы максимально удалены друг от друга, расстояние между этиленовыми группами двух фотохромов равно 13.03 Å. В свернутом конформере **DoX-B** оксиметиленовые группы повернуты в одну сторону, в результате PEQ-фотохромы сближаются и образуют структуру с π -стэкингом взаимодействием, в которой расстояние между этиленовыми группами двух фотохромов равно 3.53 Å. Это меньше, чем критическое расстояние 4.2 Å, необходимое для протекания реакции ФЦП диарилэтиленов в кристалле [34].

Характерной особенностью PEQ-фотохрома является неплоское строение: пиреновое ядро вывернуто из плоскости фотохрома на 31.9°, вследствие стерического взаимодействия с атомами водорода этиленовой группы [16]. Эта особенность сохраняется в конформерах диады **DoX**, рис. 6.

Разность полных энергий развернутого и свернутого конформеров можно использовать как оценку энергии π -стэкинга взаимодействия фотохромов в диадах [16]. Для конформеров **DoX-A** и **DoX-B** эта разность равна 18.43 ккал/моль, что сравнимо с аналогичным параметром для диады **D10** (20.69 ккал/моль), рассчитанном на том же уровне DFT [16]. Очевидно, большая сопряженная π -система PEQ-фотохрома, составляющая 28 π -электронов, способствует довольно сильному взаимодействию двух фотохромов в диадах **DoX** и **D10**.

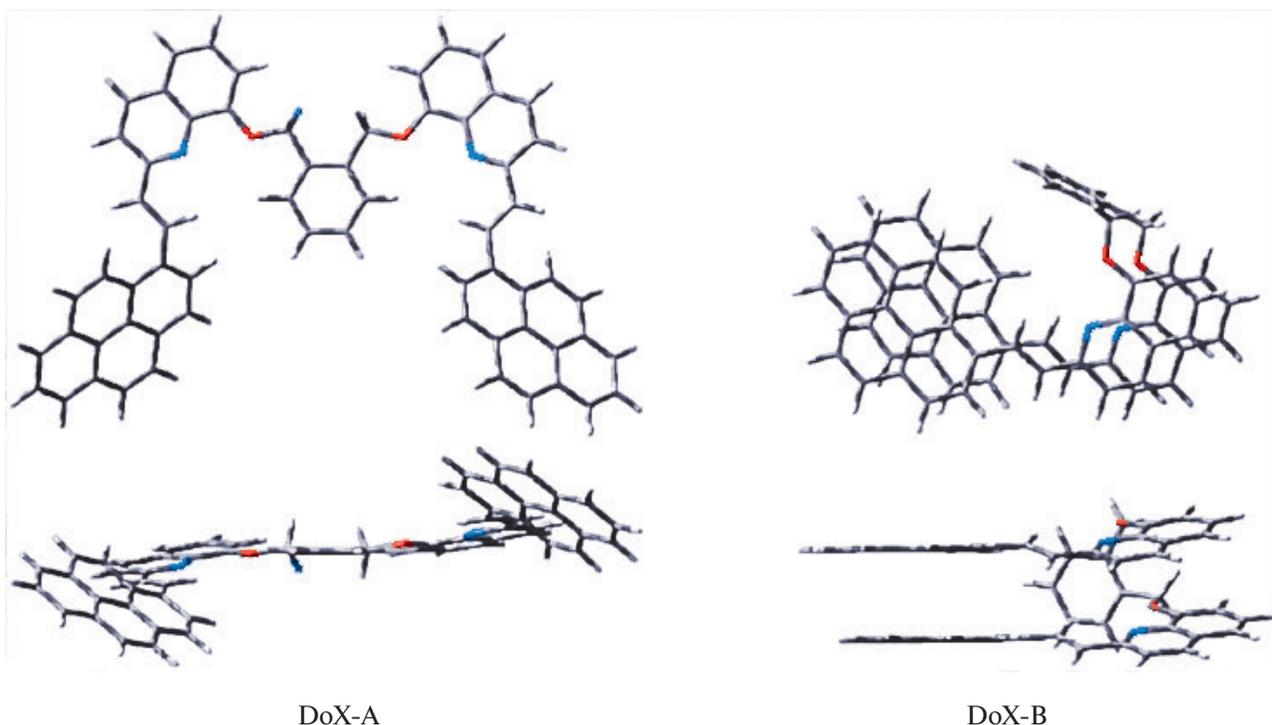


Рис. 6. Структуры конформеров диады DoX, оптимизированные на уровне M06-2X/6-31G* (вид сверху и спереди).

Структура граничных молекулярных орбиталей (МО) – высшей занятой МО (ВЗМО) и нижней вакантной МО (НВМО) PEQ-фотохрома характерна для диарилэтиленов: ВЗМО является связывающей, НВМО – разрыхляющей по центральной двойной связи [15, 16]. Переход электрона с ВЗМО на НВМО в возбужденном состоянии фотохрома создает условия для реакции фотоизомеризации.

Структура ВЗМО, НВМО и ближайших к ним орбиталей в свернутом конформере **DoX-B** показана на рис. 7. Взаимодействие МО приводит к их делокализации по обоим фотохромам с преимущественной локализацией на том или ином фрагменте. При этом сохраняется связывающий для ВЗМО и разрыхляющий для НВМО характер по центральной двойной связи.

В табл. 1 приведены параметры спектров поглощения, рассчитанные для модельного фотохрома и конформера диады **DoX-B**: вертикальная энергия возбуждения, максимум полосы поглощения, сила

осциллятора и состав перехода. В обоих случаях ДВПП, обусловленная $S_0 \rightarrow S_1$ возбуждением, связана с переходом ВЗМО \rightarrow НВМО. Сравнение с экспериментальными данными показывает, что для модельного фотохрома расчет завышает энергию ДВПП на 0.3 эВ. Расчет корректно предсказывает bathochromic сдвиг ДВПП в диаде по сравнению с модельным фотохромом.

Таким образом, квантовохимические расчеты подтверждают склонность PEQ-фотохромов к π -стэкинг взаимодействию и образованию свернутых конформеров с bathochromic смещенным спектром поглощения, что соответствует экспериментальным данным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование бифотохромной диады **DoX**, содержащей PEQ-фотохром, связанные между собой сравнительно жесткой *ortho*-ксилиленовой группой, показало, что под действием света в диаде протекают две конкурентные реакции, реакция *транс-цис*-фо-

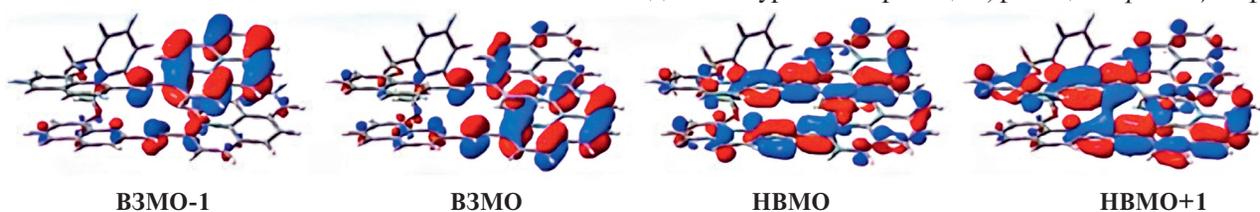


Рис. 7. Структура граничных МО, высшей занятой (ВЗМО, НОМО, H) и нижней вакантной (НВМО, LUMO, L) и соседних МО для конформера диады **DoX-B**, рассчитанная на уровне M06-2X/6-31G*.

Таблица 1. Вертикальные энергии возбуждения (E_{ex}), максимумы поглощения (λ_{max}), силы осцилляторов (f) и состав переходов (вклад $>10\%$) в низшие синглетные возбужденные состояния модельного фотохрома **M1** и конформера диады **DoX-B**, рассчитанные методом TDM06-2X/6-31G*

Соединение	Сост. ^a	Состав ^b	%	E_{ex} (эВ)	λ_{max} (нм)	f
M1^b	S ₁	H → L	93	3.47	356.9	1.0338
	S ₂	H → L+2 H-2 → L	31 30	3.92	316.0	0.0056
	S ₃	H-1 → L H → L+1	59 18	4.16	298.2	0.1879
	S ₄	H-5 → L H-5 → L+1	36 24	4.24	292.2	0.0130
DoX-B	S ₁	H → L	75	3.17	391.2	0.0097
	S ₂	H-1 → L	83	3.43	361.0	1.0204
	S ₃	H → L+1	82	3.52	352.0	0.3685
	S ₄	H-1 → L+1 H → L	73 16	3.55	349.0	0.0232

^a Даны четыре низших синглетно-возбужденных состояний; обозначения МО: H (highest occupied) – ВЗМО, L (lowest unoccupied) – НВМО. ^b Приведены одноэлектронные переходы с вкладом более 15%. * В расчете вместо октильной использовалась метильная группа.

тоизомеризации PEQ-фотохромов и реакция меж-фотохромного [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП). По батофлорному сдвигу спектра флуоресценции диады **DoX** относительно спектра модельного фотохрома **M1** зарегистрирован эксимер, который является интермедиатом реакции ФЦП.

Сравнение свойств диады **DoX** со свойствами диады **D10**, содержащей такие же PEQ-фотохромы, связанные между собой более гибкой декаметильновой группой, позволило сделать вывод, что эффективность реакции ФЦП (величина ϕ_{PCA}) в этих диадах определяется не структурой связывающей (мостиковой) группы, а сильным π -стэкинг взаимодействием PEQ-фотохромов. Такое взаимодействию оказывает положительное влияние на первом этапе реакции ФЦП, способствуя образованию предорганизованных димерных структур в основном S₀ состоянии, дающих эксимер в возбужденном S₁ состоянии, но отрицательное влияние на втором этапе реакции, поскольку препятствует перемещению фотохромов относительно друг друга, которое необходимо для достижения конформаций, благоприятствующих реакции ФЦП.

В заключение отметим, что диарилэтиленовые диады можно рассматривать как новый класс фотохромов, действующих по механизму реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения [35]. Переключение между открытой (**DoX**) и закрытой (**CBoX**) формами нового фотохрома достигается за счет выбора длины волны облучения. Дополнительным преимуществом диады **DoX** является наличие флуоресценции и чувствительность к видимому свету.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 22-23-00482) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gonzalez A., Kengmana E.S., Fonseca M.V., Han G.G.D. // *Materials Today Advances*. 2020. V. 6. P. 100058.
- Steen J.D., Duijnste D.R., Brown W.R. // *Surface Science Reports*. 2023. V. 78. P. 100596.
- Zhao J.-L., Li M.-H., Cheng Y.-M., Zhao X.-W., Xu Y., Cao Z.-Y., You M.-H., Lin M.-J. // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 475. P. 214918.
- Di Martino M., Sessa L., Diana R., Piotta S., Concilio S. // *Molecules*. 2023. V. 28. P. 3712.
- Wang Z., Holzel H., Moth-Poulsen K. // *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. P. 7313.
- Mandal M., Banik D., Karak A., Manna S.K., Mahapatra A.K. // *ACS Omega*. 2022. V. 7. P. 36988.
- Kim D., Park S.Y. // *Adv. Opt. Mat.* 2018. V. 6. P. 1800678.
- Будыка М.Ф. // *Успехи химии*. 2017. Т. 86. С. 181.
- Шириян В.З., Лоншаков Д.В., Львов А.Г., Краюшкин М.М. // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. С. 511.
- Leistner A.-L., Pianowski Z.L. // *Eur. J. Org. Chem.* 2022. e202101271.
- Gao M., Kwaria D., Norikane Y., Yue Y. // *Nat Sci*. 2023. V. 3. e220020.
- Kobauri P., Dekker F.J., Szymanski W., Feringa B.L. // *Angew. Chem.* 2023. e202300681.

13. Wang H., Bisoyi H.K., Zhang X., Hassan F., Li Q. // Chem. Eur. J. 2022. V. 28. e202103906.
14. Будыка М.Ф. // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 477
15. Budyka M.F., Li V.M. // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. P. 213.
16. Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Дозмороз С.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. С. 2013.
17. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Гак В.Ю., Гринева И.А. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 204.
18. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 216.
19. Bera S., Bera A., Banerjee D. // Org. Lett. 2020. V. 22. P. 6458.
20. Sahu K.B., Ghosh S., Banerjee M., Maity A., Mondal S., Paira R., Saha P., Naskar S., Hazra A., Banerjee S., Samanta A., Mondal N.B. // Med. Chem. Res. 2013. V. 22. P. 94.
21. Becker H.D. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 145.
22. Gaussian 09, Revision D.01 // M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
23. Fischer E. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 3704.
24. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. С. 497.
25. Pomerantsev A.L. Chemometrics in Excel, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2014.
26. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. С. 369.
27. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Fedulova J.A. // Spectrochim. Acta Part A. 2022. V. 267. 120565.
28. Braslavsky S.E., Fron E., Rodriguez H.B., Roman E.S., Scholes G.D., Schweitzer G., Valeur B., Wirz J. Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 1444.
29. Kovalenko N.P., Abdukadirov A., Gerko V.I., Alfimov M.V. // J. Appl. Spectrosc. 1980. V. 32. P. 607.
30. Kovalenko N.P., Abdukadirov A., Gerko V.I., Alfimov M.V. // J. Photochem. 1980. V. 12. P. 59.
31. Truong V.X., Li F., Ercole F., Forsythe J.S. // ACS Macro Lett. 2018. V. 7. P. 464.
32. Tomotaka N., Katsuhiko T., Yasuhiko S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1998. V. 71. P. 419.
33. Mazzucato U., Momicchioli F. // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 1679.
34. Chung J.W., You Y., Huh H.S., An B.K., Yoon S.J., Kim S.H., Lee S.W., Park S.Y. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 8163.
35. Budyka M.F., Fedulova J.A., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Tovstun S.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 24137.