

УДК 514.14

ОБРАТИМАЯ РЕАКЦИЯ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ КОВАЛЕНТНО-СВЯЗАННОЙ ДИАДЕ С 3-(4-ОКСИСТИРИЛ)БЕНЗО[*f*]ХИНОЛИНОМ В КАЧЕСТВЕ ФОТОХРОМА И *o*-КСИЛИЛЕНОВОЙ МОСТИКОВОЙ ГРУППОЙ

© 2019 г. М. Ф. Будыка^{а, *}, Н. И. Поташова^а, Т. Н. Гавришова^а, Ю. А. Федулова^{а, б}

^аИнститут проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., г. Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1, Россия

^бФакультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. Ломоносова,
119992 Москва, Ленинские горы, 1, Россия

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

Поступила в редакцию 17.12.2018 г.

После доработки 25.12.2018 г.

Принята к публикации 28.12.2018 г.

В ковалентно-связанной бифотохромной диаде, в которой стирилбензохинолиновые (СБХ) фотохромы связаны *o*-ксилиленовой мостиковой группой, наблюдается реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП). Образующийся циклобутан СВ4М, содержащий два одинаковых вицинальных бензохинолиновых (БХ) заместителя, подвергается обратной реакции раскрытия цикла (ретро-ФЦП). Сравнение с исследованным ранее близким по структуре циклобутаном СВ4Н, который имеет аналогичные БХ заместители, но другую мостиковую группу, и не вступает в реакцию ретро-ФЦП, показывает, что фотохимическими свойствами циклобутана можно управлять, меняя структуру мостиковой группы. Квантово-химические расчеты в приближении теории функционала плотности (DFT) предсказывают существование конформеров с π -стэкинг взаимодействием СБХ фотохромов в диаде и БХ заместителей в циклобутане.

Ключевые слова: диарилэтилен, бифотохромная диада, флуоресценция, фотоизомеризация, фотоциклоприсоединение, циклобутан, эксимер

DOI: 10.1134/S0023119319030045

Недавно было показано, что в бис-стирилбензохинолиновых (СБХ) диадах, в которых два СБХ-фотохрома соединены *o*-ксилиленовой мостиковой группой, под действием света протекает реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием тетразамещенных циклобутанов

[1, 2]. На схеме 1 реакция ФЦП показана на примере диады D4М, в которой фотохромом является 3-(4-оксистирил)бензо[*f*]хинолин, продуктом реакции является циклобутан СВ4М, имеющий два вицинальных бензохинолиновых (БХ) заместителя.

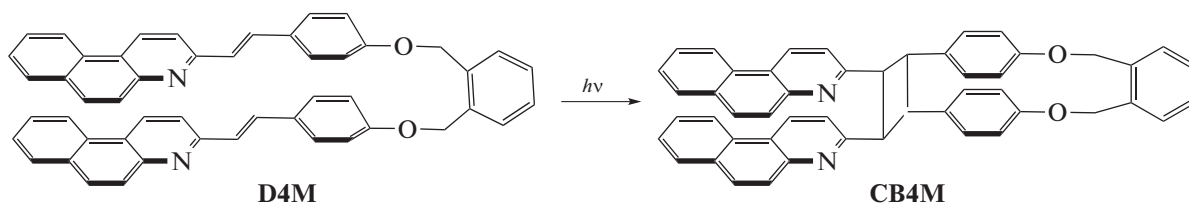


Схема 1. Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения в диаде D4М с образованием тетразамещенного циклобутана СВ4М.

Реакция ФЦП возможна только в возбужденном димере, т.е. в эксимере, который является интермедиатом на пути замыкания цикла. Образованию эксимера способствует предорганизу-

ющее действие *o*-ксилиленовой группы, которая удерживает два СБХ фотохрома на расстоянии, достаточном для их взаимодействия. Следует отметить, что термин “эксимер” обычно применя-

ют к возбужденному димеру, который связан в возбужденном состоянии, но имеет несвязывающее основное (S_0) состояние. Здесь мы применяем термин “эксимер” к любому возбужденному димеру, независимо от способа его образования — в результате связывания двух мономеров, один из которых находится в основном состоянии, а другой — в возбужденном (“динамический эксимер”), или в результате возбуждения димера, связанного (в результате межмолекулярного взаимодействия) уже в S_0 -состоянии (предварительно связанный или “статический эксимер”).

При замыкании четырехчленного цикла исчезает двойная связь этиленовой группы, происходит разрыв цепи π -сопряжения между БХ и бензольным ядрами, поэтому УФ спектр конечного циклобутана сдвинут гипсохромно относительно спектра исходной диады, т.к. определяется поглощением ароматических заместителей — БХ с одной стороны четырехчленного цикла и фенилена — с другой стороны. Вследствие этого, при облучении СБХ диад в области длинноволновой полосы поглощения (ДВПП) светом с длиной вол-

ны 370 нм, который не поглощался конечными продуктами реакции ФЦП, наблюдалось практически полное превращение диад в соответствующие циклобутаны [2].

Известно, что реакция ФЦП обратима [3, 4]. Было предположено, что отсутствие обратной реакция раскрытия цикла (ретро-ФЦП), приводящее к необратимости реакции ФЦП для СБХ диад, связано с условиями эксперимента: конечные продукты реакции — тетразамещенные циклобутаны — не поглощали действующий длинноволновый свет (370 нм), однако детально этот вопрос не исследовался [2].

Недавно было найдено [5], что в близкой по структуре СБХ диаде D4N с 2,3-нафтиленовой мостиковой группой, образующийся циклобутан СВ4N действительно фотостабилен: при облучении коротковолновым УФ светом (316 нм), который поглощают БХ заместители, реакция ретро-ФЦП не наблюдается, т.е. необратимость ФЦП в диаде D4N обусловлена не условиями эксперимента, а свойствами циклобутана СВ4N, схема 2.

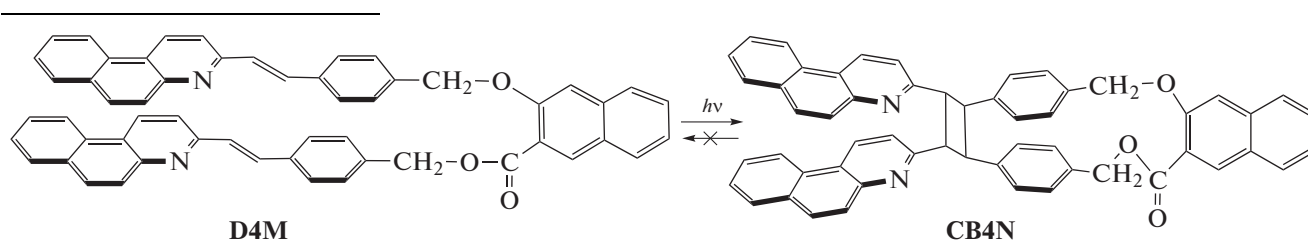


Схема 2. Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения в диаде D4N с образованием тетразамещенного циклобутана СВ4N.

Вследствие существенного различия в свойствах близких по структуре диад и циклобутанов (схемы 1 и 2), представляло интерес более детально исследовать реакцию ФЦП в диаде D4M, в частности, спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства циклобутана СВ4M, его способность вступать в реакцию раскрытия циклобутана (ретро-ФЦП).

Как показали исследования, реакция ФЦП в диаде D4M обратима — продукт реакции, циклобутан СВ4M, при облучении в области поглощения БХ заместителей (316 нм) подвергается реакции ретро-ФЦП, которая конкурирует с флуоресценцией БХ. Промежуточной стадией реакции ретро-ФЦП является перенос энергии (ПЭ), поскольку при облучении циклобутана СВ4M в области поглощения БХ заместителей энергия возбуждения локализуется вначале на одном из них. Затем происходит ПЭ (перераспределение энергии по системе связей) и локализация ее на соседней σ -связи в циклобутане, что инициирует разрыв связи и раскрытие циклобутанового кольца. Наличие ПЭ приводит, во-первых, к уменьше-

нию квантового выхода флуоресценции БХ в СВ4M по сравнению с модельным соединением, во-вторых, к последующему раскрытию четырехчленного цикла.

Сравнение свойств двух циклобутанов — СВ4M (в котором наблюдается ретро-ФЦП) и СВ4N (в котором ретро-ФЦП не идет) — показывает, что фотохимическими свойствами циклобутана можно управлять, меняя структуру мостиковой группы, которая связывает СБХ фотохромы в исходной диаде и две фениленовые группы в конечном циклобутане.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диада D4M синтезирована по описанной ранее методике [1]. Циклобутан СВ4M получали *in situ* путем облучения раствора диады D4M светом светодиода LED-371, при этом диада практически количественно превращалась в циклобутан, по данным абсорбционной спектроскопии, его выход составлял более 97%.

Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре “Сресорд М-400”, спектры эмиссии сняты на спектрофлуориметре фирмы “PerkinElmer” “LS-55” в Аналитическом центре коллективного пользования ИПХФ РАН.

Все исследования выполнены при комнатной температуре в воздушно-насыщенных растворах в этаноле с добавлением хлористого метилена (для повышения растворимости диады) 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 [6], точность измерения 15%.

В качестве источника УФ света использовали светодиоды LED-316 ($\lambda_{\max} = 316$ нм, FWHM = 1 нм), LED-370 ($\lambda_{\max} = 370$ нм, FWHM = 14 нм), LED-371 ($\lambda_{\max} = 371$ нм, FWHM = 8 нм), интенсивность действующего света $(1-2) \times 10^{-10}$ Эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ для LED-316 и $(1.1-1.2) \times 10^{-9}$ Эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ для LED-370 (измерена ферриоксалатным актинометром). Ошибка измерения квантовых выходов реакций 20%.

Квантово-химические расчеты соединений в основном (S_0) состоянии проводили методом

функционала плотности с использованием гибридного функционала M06-2X, учитывающего дисперсионные взаимодействия, с базисом 6-31G*, пакет программ GAUSSIAN-09 [7]. Структуры соединений рассчитаны с полной оптимизацией геометрии. Оптимизированные структуры соответствовали минимуму на поверхности потенциальной энергии, поскольку в колебательном спектре отсутствовали мнимые частоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакция ФЦП и ретро-ФЦП

При протекании обратимой реакции фотоизомеризации, когда действующий свет поглощают оба изомера (вследствие перекрывания их спектров поглощения), спектральные изменения прекращаются по достижении фотостационарного состояния (ΦC_{λ}), состав которого зависит от длины волны облучения λ . В случае бифотохромной диады D4M, ΦC реакции фотоизомеризации содержит все четыре изомера диады, схема 3 – *EE*, *EZ*, *ZE* и *ZZ* (поскольку диада D4M содержит два одинаковых СБХ фотохромы, *EZ* и *ZE* изомеры неразличимы).

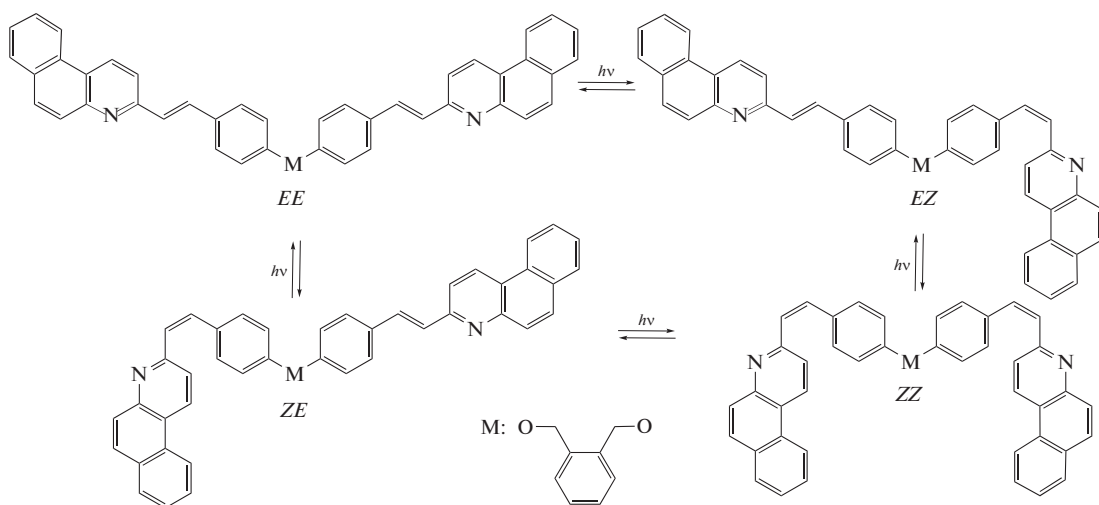


Схема 3. Фотоизомеризация бифотохромной диады D4M (СБХ фотохромы показаны в форме *s-транс* конформеров).

Если реакция ФЦП обратима, то при облучении диады светом, который поглощают как исходная диада, так и конечный циклобутан, спектральные изменения также должны прекратиться по достижении ΦC . Поскольку параллельно с ФЦП идет реакция фотоизомеризации, в данном случае будет наблюдаться ΦC для обеих реакций, т.е. реакционная смесь будет содержать все изомеры диады и циклобутан (который, формально, также является циклическим изомером диады). В

качестве такой длины волны, на которой поглощают все участвующие в обеих реакциях соединения, мы использовали 316 нм (соответствует максимуму излучения светодиода).

На рис. 1 показаны спектральные изменения при облучении раствора диады D4M светом 316 нм. Наблюдалось падение поглощения в области 280–410 нм и симбатный рост в области 230–270 нм. Эти спектральные изменения соответствовали наблю-

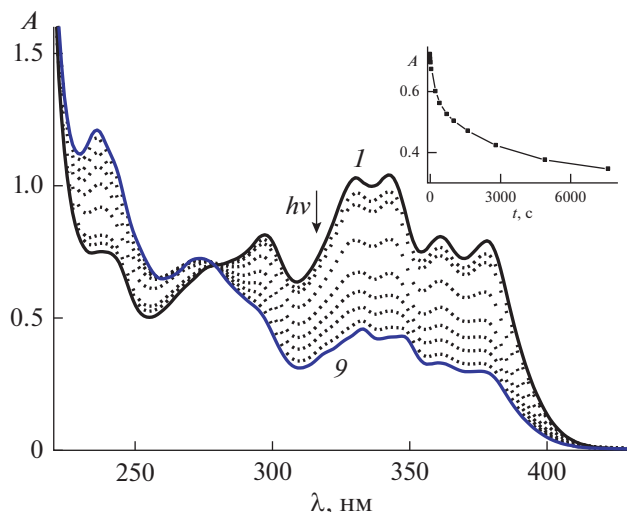


Рис. 1. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора диады D4M (1.7×10^{-5} М) светом с длиной волны 316 нм, интенсивность 2×10^{-10} Эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, время фотолиза 0 (1), 30 (2), 60 (3), 240 (4), 720 (5), 1620 (6), 2820 (7), 4920 (8), 7620 с (9); вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 316 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая по системе уравнений (1)–(5) (см. текст).

давшимся ранее на начальной стадии при облучении диады светом 370 нм [2], однако в данном случае реакция не доходила до полного превращения диады в циклобутан, что свидетельствовало о достижении ФС как для реакции фотоизомеризации, так и для реакции ФЦП. Как и следовало ожидать для обратимой реакции, при использовании в качестве исходного субстрата циклобутана СВ4М наблюдались обратные спектральные изменения (рост в области 280–410 нм и падение в области 230–270 нм), которые также прекращались по достижении ФС.

Для описания кинетики фотолиза диады D4M с учетом реакции фотоизомеризации по схеме 3 и реакции ФЦП по схеме 1 мы использовали упрощенную систему дифференциальных уравнений (1)–(5) (см. подробнее [8, 9]):

$$dc_{EE}/dt = (\varphi_{ZE}\varepsilon_Z(c_{ZE} + c_{EZ}) - 2\varphi_{EZ}\varepsilon_E c_{EE} - 2\varphi_{pca}\varepsilon_E c_{EE} + \varphi_{discl}\varepsilon_{CB}c_{CB})I_0F, \quad (1)$$

$$dc_{ZE}/dt = (\varphi_{EZ}\varepsilon_E c_{EE} - (\varphi_{EZ}\varepsilon_E + \varphi_{ZE}\varepsilon_Z)c_{ZE} + \varphi_{ZE}\varepsilon_Z c_{ZZ})I_0F, \quad (2)$$

$$dc_{EZ}/dt = (\varphi_{EZ}\varepsilon_E c_{EE} - (\varphi_{EZ}\varepsilon_E + \varphi_{ZE}\varepsilon_Z)c_{EZ} + \varphi_{ZE}\varepsilon_Z c_{ZZ})I_0F, \quad (3)$$

$$dc_{ZZ}/dt = (\varphi_{EZ}\varepsilon_E(c_{ZE} + c_{EZ}) - 2\varphi_{ZE}\varepsilon_Z c_{ZZ})I_0F, \quad (4)$$

$$dc_{CB}/dt = (2\varphi_{pca}\varepsilon_E c_{EE} - \varphi_{discl}\varepsilon_{CB}c_{CB})I_0F, \quad (5)$$

где ε_i — молярный показатель поглощения (МПП) изомера i на длине волны облучения, c_i — концентрация этого изомера, I_0 — интенсивность действующего света, $F = (1 - 10^{-A})/A$ — фотокинетический фактор, φ_{pca} и φ_{discl} — квантовые выходы реакций ФЦП и раскрытия цикла, соответственно. При выводе уравнений (1)–(5) приняты следующие упрощения: предположено, что во всех изомерах диады реакция *транс-цис* ($E \rightarrow Z$) фотоизомеризации *транс*-изомера СВХ-фотохрома протекает с одинаковым квантовым выходом φ_{EZ} , а реакция *цис-транс* ($Z \rightarrow E$) фотоизомеризации *цис*-изомера — с квантовым выходом φ_{ZE} . Кроме того, учтено, что скорость фотоизомеризации того или иного изомера СВХ-фотохрома пропорциональна интенсивности света, поглощенного этим изомером и определяется его МПП.

Систему уравнений (1)–(5) решали численно путем минимизации среднеквадратичной ошибки оптической плотности $\Delta A = (\sum (A_{calc} - A_{exp})^2/m)^{1/2}$, где A_{calc} — оптическая плотность, рассчитанная численным интегрированием уравнений (1)–(5), A_{exp} — измеренная оптическая плотность реакционной смеси, m — число экспериментальных точек на кинетической кривой. В качестве примера, на вставке на рис. 1 показана рассчитанная аппроксимирующая кривая. Получены средние значения квантовых выходов $\varphi_{EZ} = 0.44$, $\varphi_{ZE} = 0.85$, $\varphi_{pca} = 0.058$ и $\varphi_{discl} = 0.13$. Отметим, что как и для ранее исследованных диад [2], кинетическая модель фотоизомеризации по уравнениям (1)–(5) дает завышенное значение φ_{ZE} , однако вариация этого параметра в модельных расчетах не влияет на соотношение $\varphi_{EZ} \gg \varphi_{pca}$ и $\varphi_{discl} \sim 2\varphi_{pca}$.

Поскольку квантовый выход φ_{EZ} реакции *транс-цис* фотоизомеризации в несколько раз превышает значение φ_{pca} для реакции ФЦП, при фотолизе диады в начальный период реакции успевает накопиться значительное количество изомеров диады, содержащих СВХ-фотохром в *цис*-форме. Как показывает анализ кинетики изменения относительной концентрации компонентов реакционной смеси (рис. 2), при облучении светом 316 нм суммарная доля изомеров диады с СВХ-фотохромом в *цис*-форме на начальном этапе достигает почти 60%, однако далее по мере облучения уменьшается до 33% в ФС₃₁₆. При этом содержание *EE* изомера диады постепенно уменьшается до 16% (рис. 2, кривая 1), а содержание циклобутана СВ4М в ФС₃₁₆ достигает 51% (рис. 2, кривая 4).

Расчет кинетических кривых на рис. 2 проводился путем численного решения системы уравнений (1)–(5), которая предполагает, что циклобутан СВ4М образуется из *EE* изомера диады, уравнение (5). Это предположение основано на том факте, что для близких по структуре СВХ

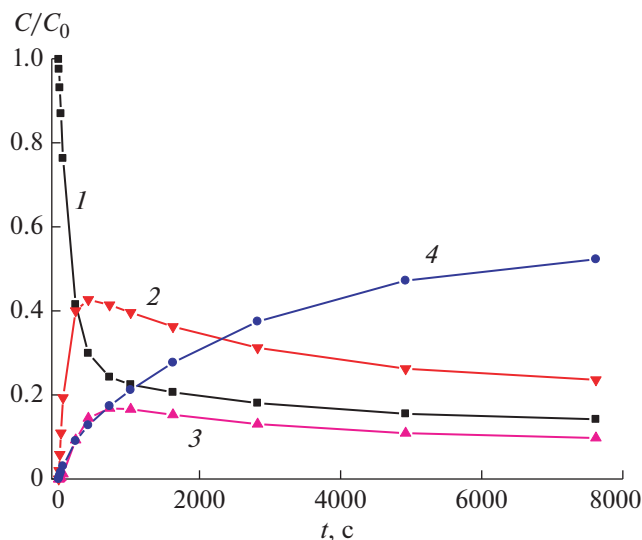


Рис. 2. Кинетика изменения концентраций при облучении раствора диады D4M светом с длиной волны 316 нм: (1) *EE*, (2) (*EZ* + *ZE*), (3) *ZZ* изомер диады, (4) циклобутан СВ4М.

диад ранее было показано, что реакция ФЦП протекает стереоспецифично с участием *EE* изомера диады и образованием единственного *rcctt*-изомера циклобутана [1, 5].

Для подтверждения предположения, что реакция ФЦП в диаде D4M, как и в исследованных ранее СВХ-диадах, также протекает с участием *EE* изомера, а обратная реакция ретро-ФЦП приводит к образованию именно этого изомера, мы проанализировали спектральные изменения при облучении диады D4M и циклобутана СВ4М методом главных компонент (МГК, principal component analysis) [10]. На рис. 3 показан график счетов, на котором экспериментальные спектры при фотолизе диады D4M светом 316 нм (кривая 1), светом 371 нм (кривая 2) и циклобутана СВ4М светом 316 нм (кривая 3) представлены в базисе первых двух сингулярных векторов. Каждая точка на графике соответствует конкретному спектру реакционной смеси при фотолизе, при анализе учитывался спектральный диапазон 270–420 нм с шагом 1 нм, т.е. исходная матрица включала 151 значение оптической плотности для каждого спектра. Звездочками отмечены точки, соответствующие спектрам *EE* и *EZ* изомеров диады и циклобутана. Спектр *EZ* изомера рассчитан теоретически, исходя из спектров *транс*- и *цис*-изомеров модельного СВХ фотохрома и *о*-ксилиленовой группы (см. [2]).

Отрезок *EE*–*EZ* на рис. 3 показывает ход спектральных изменений при протекании в *EE* изомере диады D4M только реакции фотоизомериза-

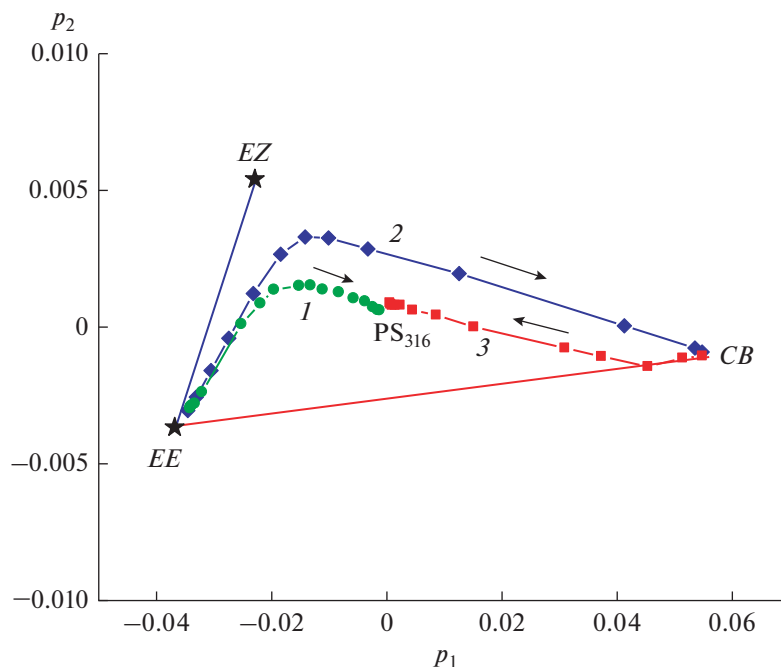


Рис. 3. График счетов — обработка методом главных компонент (principal component analysis) спектральных изменений, происходящих при фотолизе: (1) диады D4M светом 316 нм, (2) диады D4M светом 371 нм, (3) циклобутана СВ4М светом 316 нм; экспериментальные спектры представлены в общем базисе двух первых сингулярных векторов p_1 и p_2 . Отмечены точки, соответствующие экспериментальному спектру *EE* изомера и модельному спектру *EZ* изомера диады (см. текст), спектру циклобутана СВ и ФС316 (PS₃₁₆), стрелки показывают направление спектральных изменений при фотолизе.

ции, отрезок $EE-SB$ – ход спектральных изменений при протекании в том же изомере только реакции ФЦП. Видно, что при фотолизе диады D4M, как светом 316 нм (кривая 1), так и светом 371 нм (кривая 2), начальные прямолинейные участки идут вдоль отрезка $EE-EZ$, поскольку в этом временном интервале, вследствие соотношения $\Phi_{EZ} \gg \Phi_{рса}$, спектральные изменения обусловлены, в основном, быстрой реакцией *транс-цис* фотоизомеризации. Затем на кривых 1 и 2 наблюдаются точки излома (поворота), характеризующие достижение квази-ФС реакции фотоизомеризации, причем при фотолизе светом 316 нм, по сравнению с 371 нм, точка излома находится ближе к точке EE , поскольку реакционная смесь содержит меньше изомеров диады с СБХ-фотохромом в *цис*-форме.

После достижения квази-ФС реакции фотоизомеризации соотношение концентраций СБХ-фотохромов в форме *транс*- и *цис*-изомеров в реакционной смеси перестает меняться, после поворота кривые 1 и 2 направлены к точке SB и характеризуют сравнительно медленную реакцию ФЦП. В этой реакции расходуется только EE -изомер диады, но соотношение между концентрациями всех изомеров диады сохраняется вследствие быстрого восстановления фотодинамического равновесия в реакции фотоизомеризации, поэтому после поворота на кривых 1 и 2 также наблюдаются прямолинейные участки. В отличие от фотолиза светом 371 нм, при фотолизе светом 316 нм спектральные изменения заканчиваются в точке $ФС316$, когда достигается равновесие для обеих обратимых реакций – фотоизомеризации и ФЦП, и в смеси содержатся все изомеры диады (рис. 2), полный состав $ФС316$ указан выше.

Ход спектральных изменений при фотолизе циклобутана, рис. 3, кривая 3, подтверждает, что последний образуется именно из EE -изомера диады и раскрывается в этот изомер. Начальный участок кривой 3 идет вдоль отрезка $EE-SB$, поскольку в начале реакции ретро-ФЦП в реакционной смеси присутствуют только циклобутан и образующийся из него EE -изомер диады. По мере накопления последнего становится заметной реакция *транс-цис* фотоизомеризации и кривая 3 отклоняется в сторону точки EZ . Теоретически, конечные точки на кривых 1 и 3 должны совпадать, поскольку при облучении светом 316 нм, как диады D4M, так и циклобутана СВ4М, достигается одно и то же $ФС316$ и его положение не должно зависеть от пути его получения. Небольшое различие в положении двух точек (т.е. в форме спектров двух ФС), которое выявляет МГК, свидетельствует о том, что при длительном облучении жестким УФ светом (316 нм) в реакционной смеси постепенно накапливаются побочные продукты, природа которых не исследовалась.

Спектральные свойства циклобутана

На рис. 4 показаны спектры люминесценции и возбуждения люминесценции циклобутана СВ4М в сравнении с модельным 3-метилбензохинолином (МБХ). В спектрах МБХ наблюдаются черты, характерные для люминофоров с жесткой структурой, которые имеют близкую геометрию основного и возбужденного состояний: спектр люминесценции (спектр 1) является зеркальным отражением спектра возбуждения люминесценции (спектр 2) с небольшим Стоксовым сдвигом, в обоих спектрах четко видна колебательная структура, спектр возбуждения люминесценции МБХ совпадает со спектром поглощения.

Спектры люминесценции (спектр 3) и возбуждения люминесценции (спектр 4) циклобутана СВ4М, рис. 4, практически совпадают с таковыми для МБХ (с небольшим батофлорным сдвигом 3 нм для спектра возбуждения и 5 нм для спектра излучения), в них наблюдаются аналогичные характерные черты: колебательная структура, небольшой Стоксов сдвиг, зеркальное отражение спектров. Эти данные свидетельствуют о том, что БХ заместители в СВ4М излучают раздельно, т.е. не взаимодействуют между собой в возбужденном состоянии. Квантовый выход люминесценции СВ4М, 0.1, меньше, чем модельного МБХ, 0.44, что свидетельствует о наличии дополнительных каналов дезактивации возбужденного состояния БХ в СВ4М. Очевидно, что один из этих каналов – это ПЭ на циклобутановое кольцо, который конкурирует с флуоресценцией БХ. Как отмечено выше, ПЭ – необходимая стадия реакции ретро-ФЦП, поскольку при облучении циклобутана СВ4М светом 316 нм, энергия возбуждения локализуется вначале на БХ заместителях и должна быть перенесена затем на соседнюю σ -связь в циклобутане, чтобы инициировать ее разрыв и раскрытие циклобутанового кольца.

Таким образом, не только фотохимические, но спектрально-люминесцентные свойства циклобутана СВ4М отличаются от таковых для циклобутана СВ4N, для которого была зафиксирована длинноволновая бесструктурная полоса излучения, приписанная эксимеру между двумя БХ заместителями [5].

Мы провели квантово-химические расчеты по теории функционала плотности (DFT), при этом использовали гибридный функционал M06-2X [11], включающий дисперсионную поправку, которую необходимо учитывать при описании межмолекулярных нековалентных взаимодействий, стабилизирующих конформеры диады со сближенными СБХ фотохромами.

Благодаря наличию (квази)одинарных связей, диада D4M способна существовать в форме нескольких конформеров, в которых СБХ фотохромы находятся на разном расстоянии друг от друга.

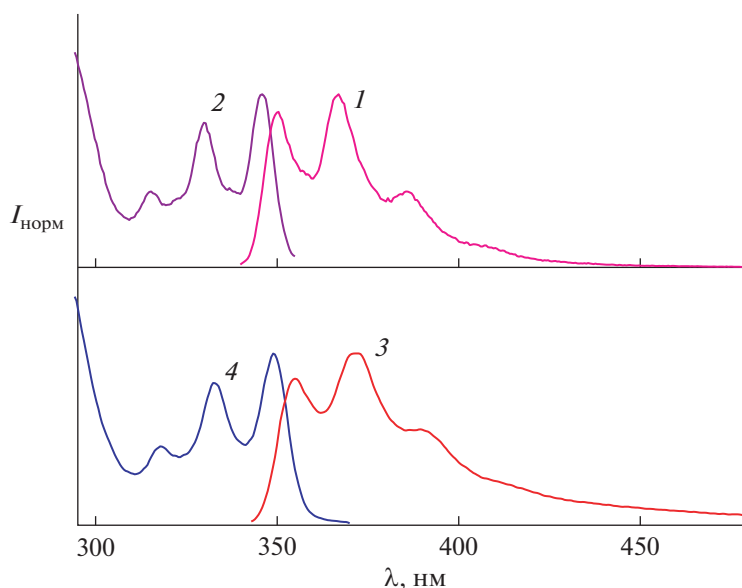


Рис. 4. Нормированные спектры (1, 3) люминесценции и (2, 4) возбуждения люминесценции для (1, 2) 3-метилбензохинолина (возбуждение при 330 нм, наблюдение при 365 нм) и (3, 4) циклобутана СВ4М (возбуждение при 333 нм, наблюдение при 380 нм).



Рис. 5. Структуры конформеров диады D4М (слева) и циклобутана СВ4М (справа) с π -стэкинг взаимодействием, оптимизированные на уровне M06-2X/6-31G*.

На рис. 5 показана оптимизированная структура конформера диады, в котором два СБХ фотохрома сближены уже в основном состоянии вследствие π -стэкинг взаимодействия, аналогичные конформеры были найдены и в исследованных ранее СБХ диадах [1, 5]. Очевидно, этот конформер при возбуждении способен образовать статический эксимер, см. введение. Расстояние между этиленовыми группами СБХ фотохромов составляет 3.64 Å, т.е. структура этого конформера уже предорганизована для реакции ФПЦ в возбужденном состоянии. Известно, что для протекания реакции ФЦП в кристалле расстояние между этиленовыми группами диарилэтилена должно быть меньше 4.2 Å, чтобы обеспечить перекрывание π -орбиталей реагентов [12].

Разность энергий конформера диады с π -стэкингом и конформера с максимально удаленными не взаимодействующими СБХ фотохромами, этиленовые группы которых разнесены на 13.09 Å, равна 12.77 ккал/моль, что можно использовать как оценку энергии π -стэкинг взаимодействия СБХ фотохромов в диаде.

Циклобутан СВ4М также способен к конформационной изомерии. На рис. 5 показан конформер с π -стэкинг взаимодействием между двумя БХ заместителями. Разность энергий этого конформера и конформера, имеющего V-образную структуру с расходящимися в разные стороны БХ заместителями, равна 2.3 ккал/моль, т.е. энергия π -стэкинг взаимодействия в циклобутане меньше, чем в диаде, очевидно, вследствие меньшей π -системы БХ (14 π -электронов) по сравнению с СБХ (22 π -электрона) и стерического влияния четырехчленного цикла. В отличие от диады D4М, где образование эксимера подтверждается протекающей в нем реакцией ФЦП, для циклобутана СВ4М отсутствуют экспериментальные свидетельства об образовании эксимера при возбуждении БХ заместителей. Возможно, расчет на уровне M06-2X/6-31G* завышает энергию нековалентного взаимодействия и переоценивает стабильность конформеров с π -стэкингом. Также следует учитывать, что расчет сделан для изолированной молекулы без учета влияния растворителя, в котором от-

носительная стабильность конформеров может меняться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в бис-стирилбензохинолиновой диаде D4M под действием света протекают две конкурентные реакции — *транс-цис* фотоизомеризация СБХ-фотохромов и межфотохромное [2+2]-фотоциклоприсоединение (ФЦП) с образованием тетразамещенного циклобутана СВ4М, причем обе реакции являются обратимыми. Квантово-химические расчеты на уровне M06-2X/6-31G* предсказывают наличие π -стэкинг взаимодействия между двумя СБХ-фотохромами в диаде, что способствует образованию эксимера, в котором протекает реакция ФЦП.

Циклобутан СВ4М имеет два вицинальных бензохинолиновых (БХ) заместителя, при облучении в полосе поглощения которых происходит раскрытие четырехчленного цикла. Реакция раскрытия цикла инициируется переносом энергии от возбужденного БХ заместителя на соседнюю циклобутановую σ -связь. Наличие этого процесса проявляется в уменьшении квантового выхода флуоресценции БХ в СВ4М по сравнению с модельным метилбензохинолином. Сравнение свойств СВ4М с исследованным ранее близким по структуре циклобутаном СВ4N, который имеет аналогичные вицинальные БХ заместители в четырехчленном цикле, но другую мостиковую группу, и не вступает в реакцию ретро-ФЦП, показывает, что фотохимическими свойствами циклобутана можно управлять, меняя структуру мостиковой группы. Необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования для выяснения механизма влияния мостиковой группы на свойства циклобутана.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Е.Н. Ушакову за обсуждение результатов работы.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 01201361847 и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-03-00789).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Potashova N.I. // ChemistrySelect. 2016. V. 1. P. 36.
2. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 216.
3. Somlai A.P., Cozad R.A., Page K.A., Williams H.R., Creed D., Hoyle C.E. // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 578.
4. Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Поташова Н.И., Чащихин О.В. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. С. 269.
5. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Potashova N.I., Li V.M. // ChemistrySelect. 2018. V. 3. P. 10651.
6. Becker H.D. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 145.
7. Gaussian 09, Revision B.01 // M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
8. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Гак Ю.В., Гринева И.А. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 204.
9. Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Дозморов С.А. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 1. С. 7.
10. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. С. 436.
11. Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Account. 2006. V. 120. P. 215.
12. 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.