——— ФОТОХИМИЯ ——

УДК 543.42

# РЕАКЦИЯ [2+2] ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПОЛОСТИ КУКУРБИТ[8]УРИЛА И ЕЕ СВЕРХБЫСТРАЯ ДИНАМИКА

© 2019 г. А. Д. Свирида<sup>*a*, *b*, \*, Д. А. Иванов<sup>*a*</sup>, И. В. Крюков<sup>*a*</sup>, Ю. А. Шандаров<sup>*a*</sup>, Н. Х. Петров<sup>*a*, *b*</sup>, М. В. Алфимов<sup>*a*, *b*</sup>, Н. А. Александрова<sup>*a*</sup>, С. К. Сазонов<sup>*a*</sup>, А. И. Ведерников<sup>*a*</sup>, С. П. Громов<sup>*a*, *b*</sup></sup>

<sup>а</sup>Центр фотохимии РАН Федерального научно-исследовательского центра "Кристаллография и фотоника" РАН Россия, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7А-1

> <sup>b</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет) Россия, 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9 \*E-mail: svirida.anton@yandex.ru

> > Поступила в редакцию 30.11.2018 г. После доработки 26.12.2018 г. Принята к публикации 28.12.2018 г.

Методами оптической спектроскопии исследована реакция [2+2] фотоциклоприсоединения ряда стириловых красителей (**a**, **b**, **c**, см. в тексте) в полости кукурбит[8]урила (CB8) в водных растворах. Рассчитаны константы комплексообразования для комплексов состава 1 : 1 и 2 : 1 стириловых красителей с CB8. Определены оптимальные мольные отношения (т.е. при которых содержание комплексов состава 2 : 1 в растворе максимально) CB8 и красителя для проведения фотолиза: 0.5, 0.3, 1 для **a**, **b**, **c** соответственно. На основании фотолиза образцов в присутствии CB8, рассчитаны квантовые выходы фотохимической реакции циклоприсоединения: 00.6, 0.02, 0.04 для **a**, **b**, **c** соответственно. Исследована кинетика затухания флуоресценции в пикосекундном масштабе. Для всех образцов наблюдается время порядка 1–2 пс, которое отражает характерное время реакции сольватной оболочки на перераспределение заряда красителя в возбужденном состоянии. Также для всех образцов наблюдается долгая компонента затухания флуоресценции, десятки пикосекунд по порядку величины, которая заметно сокращается в присутствии CB8, что свидетельствует об образовании димерного состояния.

*Ключевые слова:* стириловые красители, кукурбит[8]урил, реакция [2+2] фотоциклоприсоединения **DOI:** 10.1134/S0023119319030148

## введение

Кукурбит[*n*]урилы (**СВ**[*n*]) являются полыми макроциклическими кавитандами, состоящими из *п* гликольурильных звеньев (n = 5-8, 10), связанных парами метиленовых групп [1]. Благодаря своей форме, тривиальное название эти молекулы получили от латинского слова "cucurbitus", что в переводе означает "тыква". Впервые кукурбитурилы были синтезированы в 1905 г. [2], однако их структура оставалась неизвестна вплоть до 1981 г. [3]. В торцах молекул кукурбитурильного ряда, обрамляя входы (порталы) в полость, нахолятся атомы кислорода карбонильных групп. несущие частичный отрицательный заряд. Это свойство способствует связыванию между кукурбитурилами и относительно небольшими органическими катионами с образованием комплексов включения типа "гость-хозяин". Жесткая структура, а также возможность образования комплексов включения делает кукурбитурилы привлекательными соединениями для построения новых супрамолекулярных систем [1, 4].

последнее время в супрамолекулярной химии приобретает популярность концепция управления фотохимическими процессами в гомогенных жидких растворах при помощи предорганизации в супрамолекулярные ансамбли, в том числе при помощи комплексов включения кукурбитурилов [5-7]. Особый интерес представляет кавитанд СВ8, обладающий достаточно большой (479 Å<sup>3</sup> [1]) и относительно жесткой полостью, что позволяет СВ8 селективно образовывать комплексы включения состава 2(гость) : 1(хозяин) с различными органическими молекулами. Такого рода предорганизация гостей в полости СВ8 может успешно использоваться для контроля фотохимических процессов, и даже позволяет использовать СВ8 в качестве супрамолекулярного катализатора [8].



**Рис. 1.** Структурные формулы стириловых красителей **a**, **b**, **c**, кукурбит[8]урила и циклобутанового продукта фотохимической реакции **d**.

Так, например, Громовым с сотрудниками [9] при помощи методов ЯМР спектроскопии и спектрофотометрии в водных растворах были обнаружены комплексы включения между а (рис. 1) и СВ8 состава 1:1 и 2:1, и было показано, что фотолиз этих растворов дает циклобутановый стереоизомер d (рис. 1). Следует отметить, достаточно всего лишь 5 мол. % СВ8 для практически полного превращения красителя в циклобутановое производное, что подтверждает способность кавитанда СВ8 выступать в роли супрамолекулярного катализатора. Более того реакция протекает стереоспецифически, то есть образуется единственный изомер циклобутана из 11 теоретически возможных, что требует строго определенной взаимной пространственной ориентации реагирующих молекул.

Реакция между двумя красителями **a**, описанная выше, является примером одной из важнейших фотохимических реакций — реакции [2+2] фотоциклоприсоединения. В целом, изучение таких реакций, в виду их значительной практической применимости, ведется достаточно широко [10]. Заметную долю в этой области занимают исследования фотохимических реакций в полости различных макроциклических кавитандов таких, как циклодекстрины, каликсаарены, углеродные нанотрубки и, конечно, кукурбитурилы [11]. В

частности, в литературе встречается достаточно много примеров эффективно протекающей реакции [2+2] фотоциклоприсоединения в полости кукурбит[8]урила [12–17]. Однако, сверхбыстрая кинетика реакции [2+2] фотоциклоприсоединения изучена пока незначительно. Хойер и коллеги [18] исследовали при помощи субпикосекундных времяразрешенных флуоресцентных методов димеризацю α-циано-4-гидроксикоричную кислоту и синапиновую кислоту в кристаллах. Так для α-циано-4-гидроксикоричной кислоты димеризация наблюдалась во временном масштабе 10 пс, а для синапиновой кислоты оказалось, что димеризация происходит за субпикосекундные времена. Другой группой [19] методом пикосекундной рентгеновской дифракции было показано, что трифторметансульфонат α-стрилпиридиния в кристаллической фазе претерпевает сверхбыстрое фотоиндуцированное превращение, которое ведет к образованию димерного состояния.

Целью данной работы было исследование сверхбыстрой кинетики реакции [2+2] фотоциклоприсоединения для ряда стириловых красителей в полости кукурбит[8]урила в водных растворах.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления растворов использовалась вода Millipor Simplicity. Кукурбит[8]урил был заказан в Sigma-Aldrich и использовался без дальнейшей очистки. При взвешивании кукурбитурила для приготовления растворов учитывались результаты ЯМР исследования по содержанию молекул воды в полости сухого СВ8. Стириловые красители **a**, **b**, **c**, структурные формулы приведены на рис. 1, синтезировали по методике, описанной ранее, см. [9]. Концентрация красителя во всех образцах составляла 10<sup>-5</sup> М, концентрация CB8 варьировалась в пределах от 0 до  $9 \times 10^{-5}$  M. Чтобы избежать спонтанного протекания фотохимических реакций, все образцы готовили и все измерения проводили в темном помещении. Измерения проводили при комнатной температуре.

Спектры поглощения образцов измеряли в стандартных 1 см кварцевых кюветах на спектрофотометре "Shimadzu UVmini 1240". Спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре "Fluorolog 3 Tau". Измерения спектров флуоресценции проводили при возбуждении светом на длине волны 415 нм для **a**, **c** и 410 нм для **b**, т.к. на данных длинах волн оптическая плотность всех образцов в соответствующих сериях титрования отличается незначительно (хотя данные точки не являются изобестическими). Вместе с тем, данные длины волн являются близкими к максимумам поглощения для всех образцов. При этом под действие света в области 400 нм в образцах активно протекают фотохимические реакции, и само



**Рис. 2.** Спектры поглощения водного раствора **b**  $10^{-5}$  М в зависимости от концентрации CB8  $[0; 9 \times 10^{-5}]$  М.

измерение спектра флуоресценции влияет на результат (интенсивность флуоресценции в пике изменяется на 5% между двумя последовательными измерениями). Для того чтобы избежать накопления ошибки измерений, на каждую точку флуорерсцентного титрования приготавливали отдельный образец. Константы комплексообразования определяли по результатам флуоресцентного и спектрофотометрического титрования при помощи программы "HypSpec" из пакета "Hyperquad" [20].

Фотолиз образцов проводился способом, описанным в [21]. Методика эксперимента апконверсии по измерению сверхбыстрых времен затухания флуоресценции описана в [22].

Экспериментальные данные, полученные на установке апконверсии представляют интенсивность излучения флуоресценции на выбранной длине волны в зависимости от времени с фемтосекундным разрешением. Данная зависимость может быть описана набором экспоненциальных функций, как затухающих, так и возрастающих для более точного описания данных.

Для получения количественных характеристик экспонент применяли метод реконволюции экспоненциальных функций и функции Гаусса, которой описывается возбуждающий импульс лазерного излучения. Для сокращения рутинных расчетов использовали программное обеспечение FluoFit от Picoquant.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Стационарные исследования

На рис. 2 представлены спектры поглощения водного раствора стирилового красителя **b** в присутствие CB8. Основной максимум поглощения красителя находится на длине волны 388 нм. В присутствие CB8 наблюдается батахромный сдвиг основного максимума поглощения, наибольшая величина сдвига соответствует 15 нм. При этом интенсивность основного максимума уменьшается примерно на 10%. Сдвигов дополнительного коротковолнового максимума поглощения (257 нм) не наблюдается, но его интенсивность также уменьшается на 10%.

Результаты флуоресцентного титрования в виде зависимости интенсивности максимума флуоресценции от мольного соотношения концентрации СВ8 и красителя представлены на рис. 3. Форма спектра флуоресценции **b** в присутствие СВ8 практически не изменяется во всем диапазоне концентраций СВ8. Наблюдается лишь небольшой (5 нм) сдвиг максимума флуоресценции в коротковолновую область. При этом интенсивность в пике флуоресценции сначала падает с увеличением концентрации кукурбитурила в растворе, а затем начинает расти, постепенно достигая насыщения, рис. 3 (b). Падение интенсивности флуоресценции наблюдается в области соотношения концентраций CB8 и красителя **b** n < 0.3, и соответствует концентрационному тушению красителя в полости для комплексов 2 : 1 [21]. Дальнейшее увеличение концентрации СВ8 в растворе ведет к смещению равновесия в сторону ком-



**Рис. 3.** Интенсивность максимума флуоресценции водного раствора стирилового красителя и CB8 в зависимости от мольного соотношения *n* концентрации CB8 и красителя: **a** – черный, **b** – красный, **c** – синий.

плексов состава 1 : 1, для которых флуоресценция разгорается по сравнению со свободным красителем. Для соотношения n > 10 концентраций CB8 и **b** весь краситель оказывается связан в комплексы 1 : 1, и увеличение концентрации CB8 в растворе не приводит к изменению флуоресценции.

Характер изменения спектров поглощения и флуоресценции для красителей **a** и **c** при титровании CB8 аналогичен таковому характеру для красителя **b**. Однако из рис. 3 видно, что наибольшая концентрация комплексов состава 2 : 1 для **a** и **c** соответствует мольному соотношению CB8 и красителя в растворе, равному 0.5 и 1 (см. табл. 1) соответственно. При этом для красителя **c** в данном диапазоне мольных отношений, флуоресценция растет практически линейно с увеличением концентрации CB8 и не достигает предельного значения.

Константы комплексообразования, рассчитанные при помощи HypSpec на основе данных спектрофотометрического и флуоресцентного титрования (в приближении отсутствия флуоресценции комплекса 2 : 1), см. табл. 1.

Для проведения фотолиза начальное соотношение концентраций красителя и СВ8 выбиралось таким образом, чтобы концентрация комплексов 2:1 в образце была максимальной (табл. 1). На рис. 4 представлены спектры поглощения образца с красителем **b**, облучаемым в фотолизной установке в течение 283 мин. При облучении образца уменьшается интенсивность в основном пике поглощения (390 нм для **b**), зато увеличивается интенсивность в коротковолновой области спектра (около 230 нм), что соответствует поглощению циклобутанового производного, образующегося в ходе фотохимической реакции. Для образцов с красителями а и с, поведение спектров поглощения при фотолизе аналогично. Для расчета квантового выхода фотохимической реакции, были построены зависимости максимумов поглощения образцов при фотолизе от времени, рис. 5. Отличительной особенностью образца с красителем **b** в данном случае является то, что при времени облучения равном пяти часам, образец

**Таблица 1.** Мольное отношение концентраций CB8 и красителя *n*, при котором наблюдается наибольшее количество комплексов 2 : 1;  $\lg K_1$  и  $\lg\beta$  константы комплексообразования комплексов состава 1 : 1 и 2 : 1 соответственно для красителей **a**, **b** и **c** с CB8;  $\varphi$  – квантовый выход фотохимической реакции

Краситель	Краситель а		c	
n	0.5	0.3	0.1	
$\lg K_1$	6.2	6.3	5.4	
lgβ	11.9 (lg $K_2 = 5.7$ )	12.6 ( $\lg K_2 = 6.3$ )	11.2 ( $\lg K_2 = 5.8$ )	
φ	0.06	0.02	0.04	



**Рис. 4.** Фотолиз **b**  $10^{-5}$  M с CB8; n = 0.3, т.е. минимум кривой титрования. Время облучения 283 мин.



Рис. 5. Интенсивность поглощения в максимуме от времени облучения, a – черный, b – красный, c – синий.

не полностью потерял поглощение в основном пике. Это означает, что после определенного момента времени, фотохимическая реакция в образце перестала протекать. Вместе с тем, поглощение **a** и **c** при фотолизе пропадает полностью, что свидетельствует об успешной работе CB8 как супрамолекулярного катализатора в ходе данной фотохимической реакции. На основании данных фотолиза по методу, описанному в [21] были рассчитаны квантовые выходы фотохимических реакций, табл. 1.

Исходя из данных флуоресцентного титрования, можно предположить, что для красителя **b** затруднено образование комплексов состава 2 : 1 с кукурбит[8]урилом по сравнению с красителя-

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 53 № 3 2019

ми **a** и **c**. Такое поведение красителя **b** проявляется вследствие электростатического отталкивания, так как молекула **b** обладает самым большим зарядом (+2) среди всех рассмотренных красителей. При этом связывание **b** с CB8 в комплекс 1:1, напротив, должно быть лучше, чем у **a** и **c**, за счет взаимодействия с карбонильными порталами кукурбитурила. Вместе с тем, для красителя **b** возможно образование комплексов иной стехиометрии, например, 1:2 (т.е. две молекулы CB8 на одну молекулу **b**) при концентрациях CB8 значительно превышающих концентрацию красителя. Однако применение такой модели значительно усложняет расчет константы комплексообразования и потому использовалась модель, учитываю-



**Рис. 6.** Кривые затухания флуоресценции красителя **a** (красный) и красителя **a** в комплексе 2 : 1 с CB8 (синий) при возбуждении на 417 нм и регистрации 530 нм.

щая только комплексы 1:1 и 2:1, что, вероятно, понизило точность вычислений. Приведенные выше предположения объясняют тот факт, что фотолиз образца **b** с CB8 идет значительно хуже, чем для других образцов, а рассчитанный квантовый выход этой реакции соответственно заметно меньше. Самый большой квантовый выход фотохимической реакции оказался у образца с красителем **a** (табл. 1). Для образца с красителем **c** квантовый выход реакции меньше, что является следствием более низкой константы связывания в комплекс состава 2:1.

#### Времяразрешенные исследования

Также была исследована сверхбыстрая кинетика затухания флуоресценции для красителей а, **b** и **c**, а также их комплексов состава 2 : 1 с CB8. Для примера на рис. 6 представлены кривые затухания флуоресценции в диапазоне до 10 пс для свободного красителя а и образца красителя а с СВ8 при максимальном содержании комплексов 2:1, т.е. 0.5 эквив. СВ8. Исследованные стириловые красители в воде имеют набор характерных времен затухания (табл. 2). В коротковолновой части спектра присутствует короткое время порядка 1-2 пс. Это характерное время реакции сольватной оболочки на перераспределение заряда красителя в возбужденном состоянии. Поскольку растворителем во всех образцах является вода, то и данная экспонента схожа для всех образцов. С переходом к длинноволновой части спектра амплитуда этой экспоненты уменьшается и на правом крыле спектра появляется растущая экспонента с временем 250-700 фс. Третья экспонента, присутствующая во всех исследованных красителях. характеризуется затуханием 20-75 пс в зависимости от образца. Так же нужно отметить наличие очень быстрых экспонент порядка 1-90 фс в коротковолновой части спектра, но условия эксперимента и параметры установки не позволяют точно охарактеризовать их. Добавление СВ8 приводит к изменению в третьем времени, оно уменьшается в 2 раза для красителя а, в 1.5 раза для **с** и почти неизменно для **b**. На второе время добавление СВ8 не влияет. Результаты измерений хорошо коррелируют с результатами фотолиза. Квантовый выход фотохимической реакции для образца а является наибольшим среди рассмотренных красителей, и для него наблюдается наибольшее изменение второй положительной экспоненты в кинетике затухания флуоресценции. Соответствующее изменение наблюдается и для остальных красителей. Отсюда следует, что заряд и структура молекулы красителя существенно влияет на протекание фотохимических реакций красителей в полости кукурбит[8]урила.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00751) в части времяразрешенных измерений, Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00214) в части синтеза ряда стириловых красителей и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ

Образец	Т1, пс	A1	Т2, пс	A2	Т3, пс	A3
a	-0.18	-2650	1.43	4880	50	11000
$\mathbf{a} + CB8$			1	2200	19	2100
b	-0.32	-3500	2.1	3000	38	17000
$\mathbf{b} + \mathbf{CB8}$	-0.3	-13600	1	8800	30	36000
c	-0.28	-1700	1.2	2600	75	7300
$\mathbf{c} + \mathbf{CB8}$	-0.89	-184	1	240	51	430

**Таблица 2.** Характерные времена затухания флуоресценции на 530 нм красителей **a**, **b** и **c** и их комплексов с CB8. A1, A2, A3 – амплитуды соответствующих компонент

по гос. заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" в части стационарных измерений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lee J.W., Samal S., Selvapalam N., Kim H.-J., Kim K. // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 621.
- Behrend R., Meyer E., Rusche F. // Liebigs Ann. Chem. 1905. V. 339. P. 1.
- Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.-Y. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 7367.
- 4. Masson E., Ling X., Joseph R., Kyeremeh-Mensah L., Lu X. // RSC Advances. 2012. V. 2. P. 1213.
- 5. Svoboda J., König B. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 5413.
- 6. *Громов С.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 2008. С. 1299.
- 7. *Громов С.П.* // Обзорный журн. по химии. 2011. Т. 1. С. 3.
- Pemberton B.C., Singh R.K., Johnson A.C., Jockusch S., Da Silva J.P., Ugrinov A., Turro N.J., Srivastava D.K., Sivaguru J. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 6323.
- Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Kondratuk D.V., Sazonov S.K., Strelenko Yu.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K. // Eur. J. Org. Chem. 2010. P. 2587.
- 10. Bach T. // SYNTHESIS. 1998. P. 683.
- 11. Organic Nanoreactors, Academic Press. 2016.
- Nakamura A., Irie H., Hara S., Sugawarab M., Yamadab S. // Photochem. Photobiol. Sci. 2011. V. 10. P. 1496.

- 13. Jon S.Y., Ko Y.H., Park S.H., Kim H.-J., Kim K. // Chem. Commun. 2001. P. 1938.
- 14. Pattabiraman M., Kaanumalle L.S., Natarajan A., Ramamurthy V. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 7605.
- Li F., Zhuang J., Jiang G., Tang H., Xia A., Jiang L., Song Y., Li Y., Zhu D. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1194.
- Ushakov E.N., Vedernikov A.I., Alfimov M.V., Gromov S.P. // Photochem. Photobiol. Sci. 2011. V. 10. P. 15.
- Ushakov E.N., Vedernikov A.I, Lobova N.A., Dmitrieva S.N., Kuz'mina L.G., Moiseeva A.A., Howard J.A.K., Alfimov M.V., Gromov S.P. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. 13025.
- Hoyer T., Tuszynski W., Lienau Ch. // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 443. P. 107.
- Hallmann J., Morgenroth W., Paulmann C., Davaasambuu J., Kong Q., Wulff M., Techert S. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 15018.
- Gans P., Sabatini A., Vacca A. // Talanta. 1996. V. 43. P. 1739.
- Иванов Д.А., Петров Н.Х., Алфимов М.В., Ведерников А.И., Громов С.П. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. С. 1.
- Petrov N.Kh., Ivanov D.A., Shandarov Yu.A., Kryukov I.V., Avakyan V.G., Alfimov M.V., Sazonov S.K., Gromov S.P. // Nanotechnol. Russ. 2016. V. 11. P. 221.