

УДК 541.14+543.42

ФОТОПРОЦЕССЫ 2-БЕНЗИЛИДЕН-5-(ПИРИДИН-3-ИЛМЕТИЛИДЕН)ЦИКЛОПЕНТАНОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2020 г. В. Н. Гутров^a, Г. В. Захарова^{a, *}, В. Н. Нуриев^{a, b},
С. З. Вацадзе^{a, b}, С. П. Громов^{a, b, **}, А. К. Чибисов^a

^aЦентр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
ул. Новаторов, 7а, кор. 1, Москва, 119421 Россия

^bХимический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*E-mail: gvzakharova@gmail.com

**E-mail: spgromov@mail.ru

Поступила в редакцию 13.11.2019 г.

После доработки 13.11.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Исследованы спектральные, люминесцентные и спектрально-кинетические свойства 2-бензилиден-5-(пиридин-3-илметилиден)циклопентанона и его производных с электронодонорными заместителями (диэтиламино-, метокси-, метилтио-, диметокси-) в бензольном цикле в ацетонитриле при комнатной температуре. Наличие заместителей приводит к длинноволновому смещению максимума полосы поглощения на 26–114 нм по сравнению с незамещенным диеноном и к длинноволновому смещению максимума флуоресценции на 43–125 нм по сравнению с метокси-производным. Под действием лазерного облучения обескислороженных растворов диенонов происходит интеркомбинационный переход в триплетное состояние с временем полупревращения 0.7–1.5 мкс. Для метокси-, метилтио- и диметоксипроизводных диенонов образуется стабильный фотопродукт.

Ключевые слова: диеноны, кетоцианиновые красители, поглощение, флуоресценция, нс-лазерный фотолиз

DOI: 10.31857/S0023119320030067

Кросс-сопряженные диеноны, также известные как кетоцианиновые красители, содержащие электронодонорную группу в *пара*-положении бензольного цикла, проявляют сольватохромные свойства [1] и в этом отношении могут быть использованы для определения степени полярности среды [2, 3]. Кроме того, диеноны используются в лазерах на красителях, в качестве фотосенсибилизаторов [4, 5], для оптической регистрации информации и в органическом синтезе [6, 7]. Влияние полярности среды находит отражение не только в спектрах поглощения, но и в спектрах флуоресценции и квантовых выходах флуоресценции кетоцианиновых красителей. В работах [8–11] для ряда кетоцианиновых красителей отмечался батохромный сдвиг максимума полосы поглощения и умень-

шение интенсивности флуоресценции с ростом полярности среды.

Нами было ранее показано, что при импульсном лазерном возбуждении 2,5-бисбензилиденциклопентанонов с электронодонорными заместителями в ацетонитриле наблюдали кратковременное изменение поглощения, обусловленное переходом в триплетное состояние с временем жизни $\tau_{1/2}$ равным 0.3–1 мкс и образование стабильного продукта, также способного к переходу в триплетное состояние с временем жизни ~ 1 мкс [12].

В настоящей работе приведены результаты спектрально-люминесцентного и спектрально-кинетического исследования 2-бензилиден-5-(пиридин-3-илметилиден)циклопентанона с электронодонорными заместителями в ацетонитриле.

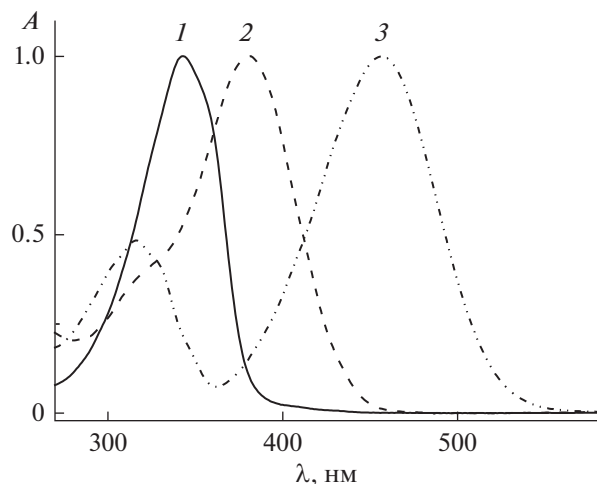


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения **1a** (1), **1d** (2) и **1e** (3) в ацетонитриле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Бензилиден-5-(пиридин-3-илметилиден)циклопентанон **1a** и его производные **1b-e** были синтезированы на химическом факультете МГУ.

Диенон	R ¹	R ²
1,2a	H	H
1,2b	MeO	H
1,2c	MeO	MeO
1,2d	MeS	H
1,2e	Et ₂ N	H

Для приготовления растворов кетоцианина использовали ацетонитрил “Криохром” марки “осч”. Измерения разностных спектров триплет-триплетного (Т-Т) поглощения и продуктов лазерного возбуждения, а также кинетики дезактивации триплетного состояния проводили на установке лазерного импульсного фотолиза [13, 14]. Лазерное возбуждение осуществляли с помощью 3-й ($\lambda = 354$ нм) гармоники лазера Nd:YAG, “Solar”. Для стационарного облучения растворов кетоцианина использовали лампу КГМ-100. Облучение проводили как полным, так и фильтрованным светом через светофильтры ЖС-18 + СЗС-21. Растворенный кислород воздуха удаляли продувкой раствора аргоном. Обработку результатов эксперимента вы-

полняли с помощью программного обеспечения (OriginLab, версия 8.0). Соединение экспериментальных точек на спектральных кривых в экспериментах по лазерному фотолизу проводили с помощью операции сплайн. Регистрацию спектров поглощения проводили на спектрофотометре “Agilent 8453”, спектров флуоресценции осуществляли на спектрофлуориметре “ Cary Eclipse”. Все измерения выполняли при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Поглощение и флуоресценция

На рис. 1 приведены спектры поглощения соединений **1a**, **1d** и **1e** в ацетонитриле. Спектры характеризуются двумя полосами поглощения, из которых наиболее интенсивной является длинноволновая полоса с максимумами при 340–460 нм. Максимумы коротковолновой полосы расположены в интервале 260–330 нм. Согласно [15, 16] наиболее интенсивная длинноволновая полоса в спектрах поглощения диенонов обусловлена переносом заряда от электронодонорной группы на карбонильную, тогда как наименее интенсивная коротковолновая полоса обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом в ароматическом кольце. Длинноволновая полоса поглощения претерпевает существенный батохромный сдвиг максимума с ростом электронодонорности заместителя. Коротковолновую полосу следует отнести к состоянию с переносом заряда от электронодонорного заместителя на атом азота пиридинового остатка.

В пользу этого говорит положительный сольватохромный эффект при увеличении полярности растворителя. Интенсивность коротковолновой полосы растет по мере увеличения электронодонорности заместителя. При сравнении исследуемых в настоящей работе диенонов с ранее изученными 2-бензилиден-5-(пиридин-4-илметилиден)циклопентанонами (**2a-e**) с такими же электронодонорными заместителями в бензольном цикле [17] следует обратить внимание на величину спектрального сдвига полос поглощения (табл. 1). Из данных таблицы следует, что наличие атома азота в положении 3 пиридинового остатка происходит гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения и батохромный сдвиг коротковолновой полосы. На рис. 2 приведены спектры поглощения **1d** и **2d** в ацетонитриле. Следует отметить, что при изменении положения атома азота в пиридиновом остатке из 3 в 4 наблюдается рост оптической плотности коротковолновой полосы поглощения, что говорит об увеличении силы осциллятора для $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода. Это свидетельствует в пользу увеличения степени сопряжения атома азота, находящегося в положении 4 пиридинового остатка.

Таблица 1. Спектральные характеристики 2-бензилиден-5-(пиридин-3-илметилен)циклопентанона и его производных (**1a–e**) и 2-бензилиден-5-(пиридин-4-илметилен)циклопентанона и его производных (**2a–e**)

	Максимум поглощения, нм	Максимум флуоресценции, нм	Стоксов сдвиг, нм	$I_{\text{фл}}$, отн. ед.	$\tau_{1/2}$, мкс
1a	343	—	—	—	0.3
1b	369*, 316	480	111	10	0.1
1c	382*, 329	520	138	380	1.2
1d	380*, 317	523	143	210	0.1
1e	457*, 317	605	148	290	1.5
2a	344	—	—	—	0.7
2b	371*, 308	498	127	15	0.9
2c	386*, 316	546	160	650	2.5
2d	384*, 307	540	156	450	1.0
2e	465*, 308	627	162	85	3.0

* Более интенсивная полоса.

Для диенона **1c** в отличие от диенонов **1b**, **1d** и **1e** наблюдается батохромный сдвиг и рост интенсивности коротковолновой полосы поглощения, что обусловлено наличием метоксигруппы в *мета*-положении. Существенно отметить, что при переходе от **1d** к **1c** для основной полосы поглощения характерен сдвиг в 2 нм, в отличие от коротковолновой полосы, батохромный сдвиг которой составляет 12 нм.

На рис. 3 приведены спектры флуоресценции 2-бензилиден-5-(пиридин-3-илметилен)циклопентанона с различными электронодонорными заместителями в бензольном цикле. Спектры испускания состоят из одной полосы, которая претерпевает батохромный сдвиг при увеличении электронодонорности заместителя. Для незамещенного диенона **1a** флуоресценция не была обнаружена. Разгорание флуоресценции при

введении электронодонорных заместителей обусловлено инверсией $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ уровней в молекуле диенона, приводящей к расположению $\pi\pi^*$ уровня над $\pi\pi^*$ [18, 19].

В таблице 1 приведены спектральные характеристики 2-бензилиден-5-(пиридин-3-илметилен)циклопентанона и его производных **1a–e**.

Интенсивность флуоресценции измеряли в условиях одинакового поглощения на длине волны возбуждения. Из данных таблицы следует, что с ростом электронодонорности заместителя имеет место увеличение Стоксова сдвига, достигающего 148 нм для диэтиламинопроизводного диенона. Наблюдаемые изменения спектров люминесценции производных 2-бензилиден-5-(пиридин-3-ил-

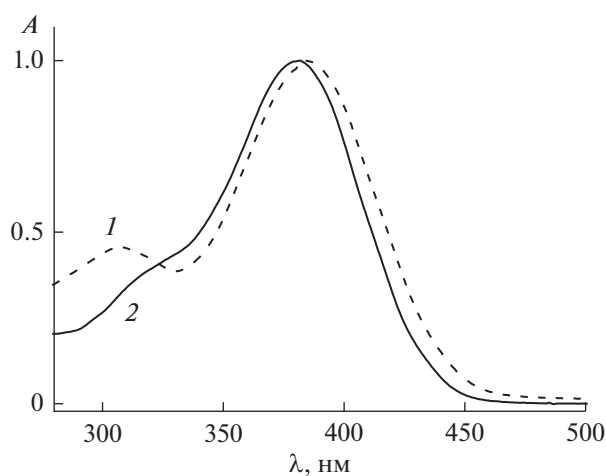


Рис. 2. Спектры поглощения **2d** (1) и **1d** (2) в ацетонитриле.

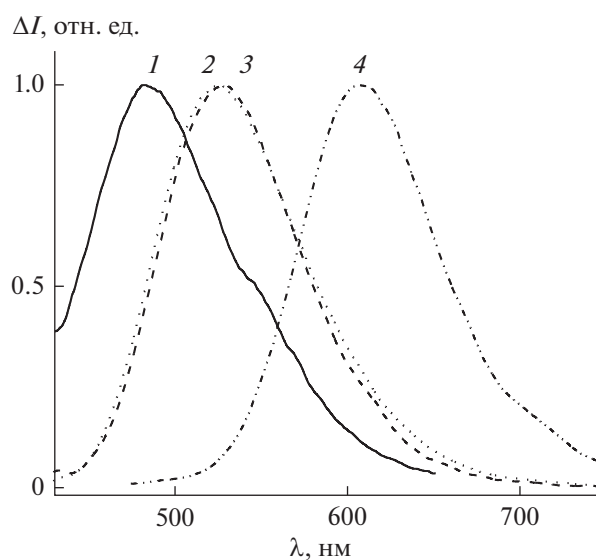


Рис. 3. Нормированные спектры флуоресценции **1b** (1), **1c** (2), **1d** (3), **1e** (4).

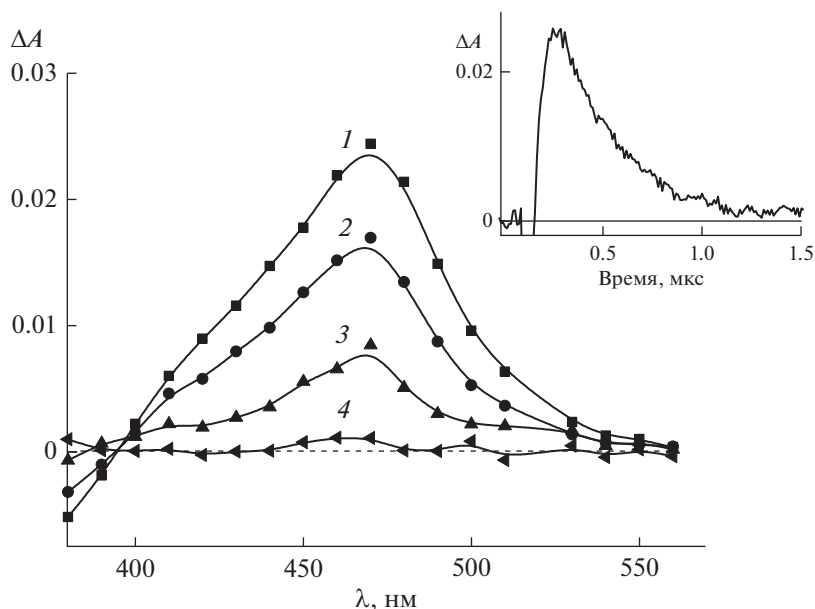


Рис. 4. Разностные спектры триплет-триплетного поглощения **1a** в ацетонитриле, измеренные через 0.25 (1), 0.5 (2), 0.75 (3) и 5 (4) мкс после лазерного импульса. На вставке – кинетика дезактивации триплетного состояния ($\lambda = 470$ нм).

метилен)циклопентанона указывают на стабилизацию возбужденного состояния при введении электронодонорных заместителей.

ИМПУЛЬСНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ ФОТОЛИЗ

При лазерном импульсном облучении обескислороженных растворов **1a–e** наблюдали кратковременные обратимые изменения в спектре поглощения, обусловленные интеркомбинацион-

ным переходом в триплетное состояние. Наряду с образованием триплетного состояния со временем жизни $\tau_{1/2}$, равным 0.3–1.5 мкс, наблюдали образование стабильного продукта фотохимической реакции, который следует отнести к изомеру красителя [20]. Для незамещенного диенона **1a** наблюдали только триплет-триплетное поглощение со временем полупревращения 0.3 мкс (рис. 4).

Лазерное импульсное облучение метокси-, диметокси- и метилтиопроизводных диенонов (**1b–d**) приводит к образованию триплетного состояния и промежуточного продукта. Время полупревращения триплетного состояния для диенонов **1b–d** составляет 0.1, 1.2 и 0.1 мкс соответственно. На рис. 5 приведены разностные спектры поглощения и кинетика превращения **1c**, измеренные к различным моментам времени после лазерного импульса.

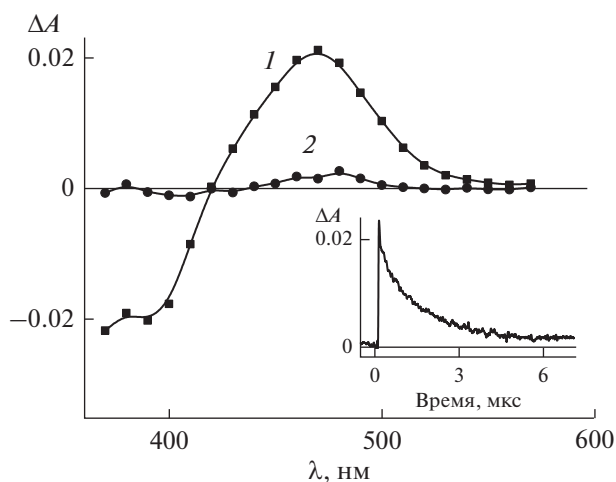


Рис. 5. Разностные спектры поглощения **1c** в ацетонитриле, измеренные через 0.2 (1) и 2.5 мкс (2) после лазерного импульса. На вставке – кинетика дезактивации триплетного состояния ($\lambda = 470$ нм).

Спектр 1 (рис. 5) с максимумом при 470 нм отражает суммарное поглощение, обусловленное образованием как триплетного состояния **1c**, так и промежуточного фотопродукта, в то время как спектр 2 с максимумом при 480 нм отвечает поглощению только продукта. Разностные спектры поглощения **1b** и **1d** подобны разностным спектрам **1c**.

Ранее нами было показано [12], что для 2,5-бис-(диаминобензилиден)циклопентанона как при лазерном импульсном, так и при стационарном облучении наблюдается образование стабильного фотопродукта (B) фотохимической реакции, проявляющего способность к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние.

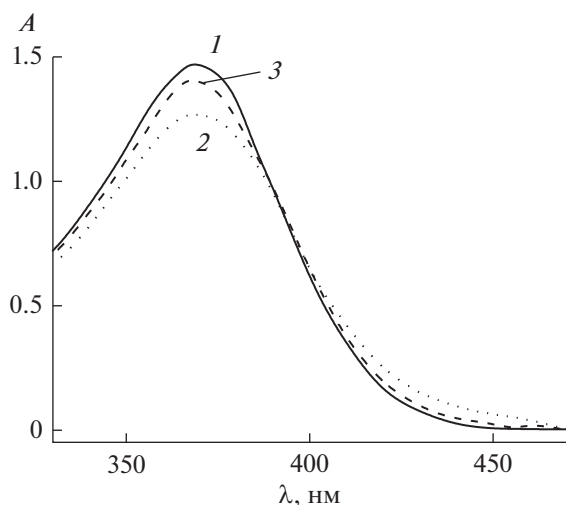


Рис. 6. Спектры поглощения **1c** в ацетонитриле, измеренные до (**1**), после облучения серий лазерных импульсов (**2**) и после стационарного облучения в течение 1 мин в области поглощения продукта (**3**).

Продукт (**B**) обнаруживает способность к фотоиндуцированному переходу в исходный 2,5-бис-(диаминобензилиден)циклопентанон, протекающему как через синглетно-возбужденное, так и через триплетное состояние. Для производных 2-бензилиден-5-(пиридин-3-илметилиден)циклопентанона также происходит образование стабильного продукта фотохимической реакции при лазерном облучении. На рис. 6 приведены спектры поглощения **1b**, измеренные до лазерного облучения (спектр **1**), после серии повторных лазерных импульсов (спектр **2**), а также при последующем стационарном облучении в области $\lambda > 450$ нм (спектр **3**), отвечающей поглощению продукта (**B**) фотохимической реакции. При стационарном облучении происходит переход в исходный диенон. Для **1e** не наблюдали образование стабильного продукта фотохимической реакции, в отличие от соединений **1a–d**.

ВЫВОДЫ

1. Введение электронодонорных заместителей в 2-бензилиден-5-(пиридин-3-илметилиден)циклопентанон приводит к батохромному сдвигу полосы в спектрах поглощения и флуоресценции.
2. При импульсном лазерном облучении 2-бензилиден-5-(пиридин-3-илметилиден)циклопентанона и его метокси-, диметокси-, метилтио-, диэтиламинопроизводных имеет место интеркомбинационный переход в триплетное состояние с временем жизни 0.3–1.5 мкс.
3. Стационарное и импульсное облучение 2-бензилиден-5-(пиридин-3-илметилиден)циклопентанона и его метокси-, диметокси-, метил-

тиопроизводных приводит к образованию стабильных продуктов, способных к фотопревращению в исходные диеноны.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00020) в части “синтеза и спектрально-люминесцентных измерений кетоцианиновых красителей” и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части “исследования методом лазерного импульсного фотолиза”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Doroshenko A.O., Pivovarenko V.G. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2003. V. 156. P. 55.
2. Khalaf A.A., Etaiw S.H., Issa R.M. et al. // Rev. Roum. Chim. 1977. V. 22. P. 1251.
3. Kessler M.A., Wolfbeis O.S. // Spectrochim. Acta A. Molecular Spectroscopy. 1991. V. 47. № 2. P. 187.
4. Barnabas M.V., Liu A., Trifunac A.D. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 1. P. 212.
5. Zoto C.A., Ucak-Astarlioglu M.G., Connors R.E. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1105. P. 396.
6. Вацадзе С.З., Манаенкова М.А., Свириденкова Н.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. С. 1141.
7. Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П. и др. // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 661.
8. Doroshenko A.O., Grigorovich A.V., Posokhov E.A. et al. // Mol. Eng. 1998. V. 8. № 3. P. 199.
9. Rurack K., Dekhtyar M.L., Bricks J.L. et al. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 48. P. 9626.
10. Rurack K., Bricks J.L., Reck G. et al. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 14. P. 3087.
11. Doroshenko A.O., Sychevskaya L.B., Grygorovych A.V. et al. // J. Fluorescence. 2002. V. 12. № 3–4. P. 455.
12. Захарова Г.В., Зюзькевич Ф.С., Гутров В.Н. и др. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 2. С. 121.
13. Атабекян Л.С., Чибисов А.К., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 5. С. 381.
14. Захарова Г.В., Авакян В.Г., Маркелов В.П. и др. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 6. С. 451.
15. Mondal J.A.I., Verma S., Ghosh H.N. et al. // J. Chem. Sci. 2008. V. 120. № 1. P. 45.
16. Marcotte N., Fery-Forgues S. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2000. V. 130. P. 133.
17. Гутров В.Н., Захарова Г.В., Артюшевский Н.А. и др. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 3. С. 193.
18. Захарова Г.В., Зюзькевич Ф.С., Гутров В.Н. и др. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 2. С. 121.
19. Kedia N., Sarkar A., Shannigrahi M., Bagchi S. // Spectrochim. Acta. A. 2011. V. 81. P. 79.
20. Pronkin P., Tatikolov A. // Sci – Open Access Journal. 2019. V. 1. № 1. P. 19. <https://doi.org/10.3390/sci1010019>