ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2020, том 54, № 5, с. 333–338

ФОТОНИКА

УДК 541.14+543.42

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОТОНИКА 2,4-ДИБЕНЗИЛИДЕНЦИКЛОБУТАНОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

© 2020 г.
В. Н. Гутров[a], Г. В. Захарова[a, *], М. В. Фомина[a, **], Р. О. Старостин[a, b], В. Н. Нуриев[a, b], С. П. Громов[a, b], А. К. Чибисов[a]

[a] *Центр фотохимии РАН, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, ул. Новаторов, 7а, корп. 1, Москва, 119421 Россия*

[b] *Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, ГСП-1, Москва, 119991 Россия*

**E-mail: gvzakharova@gmail.com*

***E-mail: mv_fomina@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.04.2020 г.
После доработки 20.04.2020 г.
Принята к публикации 20.04.2020 г.

Исследованы спектральные, люминесцентные и спектрально-кинетические свойства 2,4-дибензилиденциклобутанона и его диэтиламино-, метилтио-, метокси-, диметоксипроизводных. Наличие электронодонорных заместителей приводит к длинноволновому смещению максимума полосы поглощения на 45–140 нм по сравнению с незамещенным диеноном и к длинноволновому смещению максимума флуоресценции на 50–125 нм по сравнению с метоксипроизводным. Под действием лазерного импульса происходит переход диенонов в триплетное состояние с временем жизни 0.15–3.5 мкс и образование стабильного фотопродукта.

Ключевые слова: диеноны на основе циклобутанона, поглощение, флуоресценция, нс-лазерный фотолиз

DOI: 10.31857/S002311932005006X

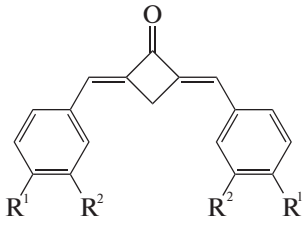
Исследование спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств кросс-сопряженных диенонов, известных как кетоцианиновые красители, является предметом ряда работ [1–7]. Было показано, что кетоцианины обнаруживают сольватохромные свойства, проявляющиеся в сдвигах максимумов спектров поглощения и спектров флуоресценции в зависимости от полярности среды и структуры молекулы красителя, а также проявляют способность к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние с квантовым выходом 0.25–0.36 и временем жизни 0.4 мкс [8, 9] и выступают в качестве сенсибилизаторов синглетного кислорода [10]. Свойством данного класса соединений является также их способность участвовать в реакциях [2 + + 2]-фотоциклоприсоединения [11]. Реакцией фотоциклоприсоединения и ее стереоселективностью можно управлять с помощью супрамолекулярной предорганизации двойных связей.

Ранее нами были исследованы спектрально-люминесцентные и спектрально-кинетические свойства симметричных 2,5-дибензилиденциклопентанонов с различными электронодонорными заместителями, находящимися в *пара*-положениях бензольных циклов [12].

В настоящей работе приведены результаты спектрально-люминесцентного исследования производных 2,4-дибензилиденциклобутанона с электронодонорными заместителями, а также результаты спектрально-кинетического изучения промежуточных продуктов импульсного лазерного возбуждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диенон (2,4-дибензилиденциклобутанон) и его производные были синтезированы в ЦФ РАН ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.



1a–e

	R^1	R^2
1a	H	H
1b	OMe	H
1c	OMe	OMe
1d	SMe	H
1e	NEt_2	H

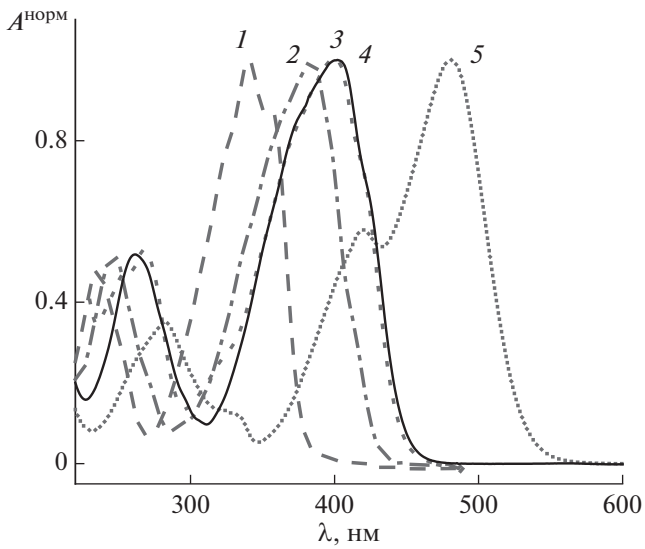


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения 1**a** (*1*), 1**b** (*2*), 1**c** (*3*) и 1**d** (*4*) и 1**e** (*5*) в ацетонитриле.

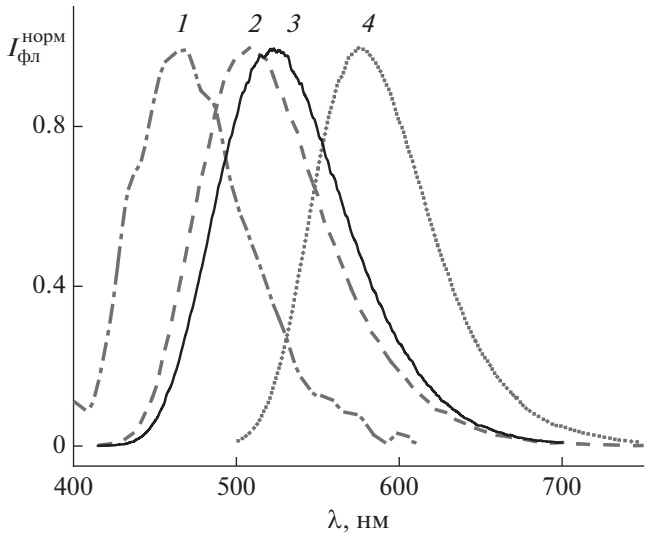


Рис. 2. Нормированные спектры флуоресценции 1**b** (*1*), 1**c** (*2*), 1**d** (*3*) и 1**e** (*4*) в ацетонитриле.

Для приготовления растворов диенонов использовали ацетонитрил марки “Криохром” осч и толуол марки “Aldrich”. Измерения разностных спектров триплет-триплетного (Т-Т) поглощения кетоцианина и продукта его фотореакции, а также кинетики дезактивации триплетного состояния проводили на установке лазерного импульсного фотолиза [13, 14]. Импульсное фотовозбуждение осуществляли с помощью 3-й (λ = 354 нм) и 2-й (λ = 532 нм) гармоник лазера Nd:YAG, “Solar”. Растворенный кислород воздуха удаляли путем барботирования раствора газообразным аргоном. Для стационарного облучения растворов кетоцианинов использовали лампу КГМ-100. Облучение проводили как полным, так и фильтрованным светом через светофильтры ЖС-18 + + СЗС-21 и ОС-11 + СЗС-21. Время облучения варьировали в интервале 1–2 мин. Обработку результатов эксперимента выполняли с помощью программы 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 и фосфоресценции – на спектрофлуориметре Cary Eclipse. Спектры фосфоресценции регистрировали через 100 мкс после прекращения излучения импульсной лампы как источника возбуждения (опция спектрофлуориметра). Измерения выполняли как при комнатной температуре, так и при 77 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поглощение и люминесценция

На рис. 1 приведены нормированные спектры поглощения кетоцианинов **1a–e** в ацетонитриле. Из рис. 1 следует, что спектры поглощения состоят из двух групп полос. Первая группа полос расположена в области 200–300 нм, вторая – в области 300–550 нм. Интенсивность полос второй группы превышает интенсивность первой. Полосы первой группы относятся к $\pi \rightarrow \pi^*$-переходу, характерному для ароматических кетонов. Полосы второй группы относятся к состоянию с переносом заряда на карбонильную группу [15, 16]. Введение электронодонорных заместителей в *пара*-положения бензольных циклов 2,4-дибензилиденциклобутанона приводит к длинноволновому смещению спектров поглощения. При этом максимальная величина сдвига составляет 140 нм для **1e**.

На рис. 2 приведены нормированные спектры флуоресценции **1b–e**. Спектры испускания состоят из одной полосы, которая претерпевает батохромный сдвиг при увеличении электронодонорности заместителя. Отметим, что незамещенный диенон **1a** не обладает флуоресценцией ввиду того, что нижним является $n\pi^*$-уровень. Разгорание флуоресценции при введении электронодонорных заместителей обусловлено инверсией положений $n\pi^*$- и $\pi\pi^*$-уровней в молекуле диенона, в результате которой $n\pi^*$-уровень располагается над $\pi\pi^*$-уровнем.

Для **1a–c, 1e** обнаружена фосфоресценция в ацетонитриле при 77 К (рис. 3). В спектрах фосфоресценции наблюдали две полосы, причем для

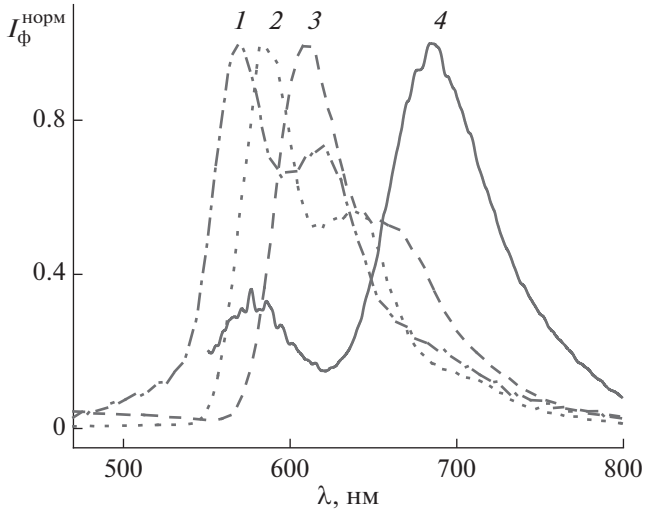


Рис. 3. Нормированные спектры фосфоресценции 1**a** (*1*), 1**b** (*2*), 1**c** (*3*) и 1**e** (*4*) в ацетонитриле при 77 K.

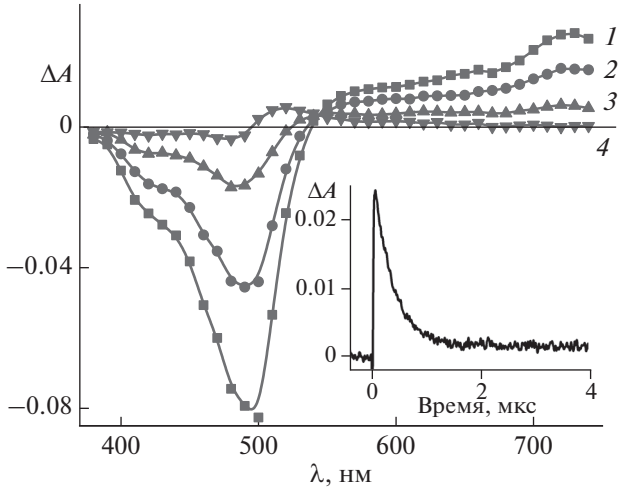


Рис. 4. Разностные спектры фотоиндуцированного поглощения обескислороженного раствора 1**e** в ацетонитриле, измеренные через 2 (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*) и 50 (*4*) мкс после лазерного импульса (354 нм). На вставке – кинетика дезактивации триплетного состояния при 720 нм.

1a–c малоинтенсивная полоса лежит в длинноволновой части спектра, в отличие от **1e**, малоинтенсивная полоса которого относится к замедленной флуоресценции красителя, максимум которой совпадает с максимумом быстрой флуоресценции. Наличие замедленной флуоресценции для **1e** обусловлено наименьшим энергетическим зазором между T_1 и S_1 уровнями (2740 см$^{-1}$) по сравнению с **1b** (4090 см$^{-1}$) и **1c** (3440 см$^{-1}$).

В табл. 1 приведены результаты спектрально-люминесцентных измерений. Интенсивность флуоресценции измеряли в условиях одинакового поглощения на длине волны возбуждения.

Из приведенных данных следует, что с ростом электронодонорности заместителя имеет место увеличение Стоксова сдвига, достигающего 120 нм для тиометоксипроизводного диенона. Наблюдаемые изменения флуоресцентных свойств производных 2,4-дибензилиденциклобутанона указывают на стабилизацию его возбужденного состояния при введении электронодонорных заместителей.

Импульсный лазерный фотолиз

При лазерном импульсном облучении обескислороженных растворов диенонов в ацетонитриле наблюдали кратковременные обратимые изменения в спектрах поглощения кетоцианинов. На рис. 4 приведены разностные спектры поглощения **1e**, измеренные к различным моментам времени после лазерного импульса. Короткоживущее поглощение при 720 нм относится к Т-Т поглощению, тогда как поглощение при 520 нм – к поглощению стабильного фотопродукта. На вставке приведена кинетическая кривая дезактивации триплетного состояния **1e** в ацетонитриле.

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные свойства диенонов **1a–e** в ацетонитриле

Диенон	$\lambda_{макс}^{погл}$, нм	$\lambda_{макс}^{фл}$, нм	$I_{фл}^{отн}$	Стоксов сдвиг, нм	E_T, см$^{-1}$*
1a	340	–	–	–	17605
1b	384	470	0.0001	86	17182
1c	398	507	0.3	109	16286
1d	402	522	0.7	120	–
1e	481	576	1	95	14619

* По данным фосфоресценции.

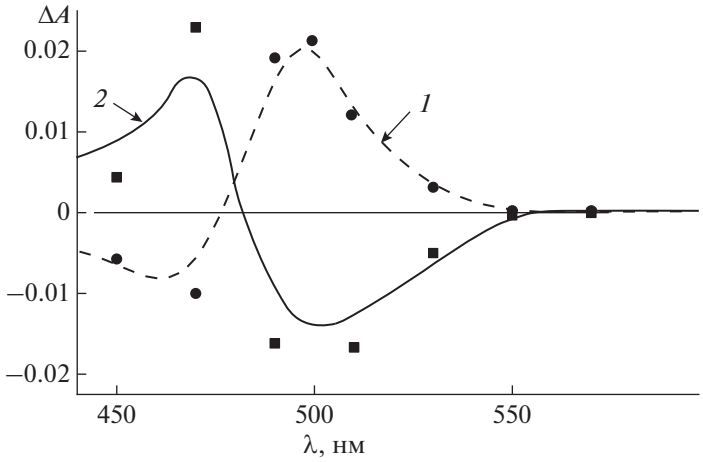


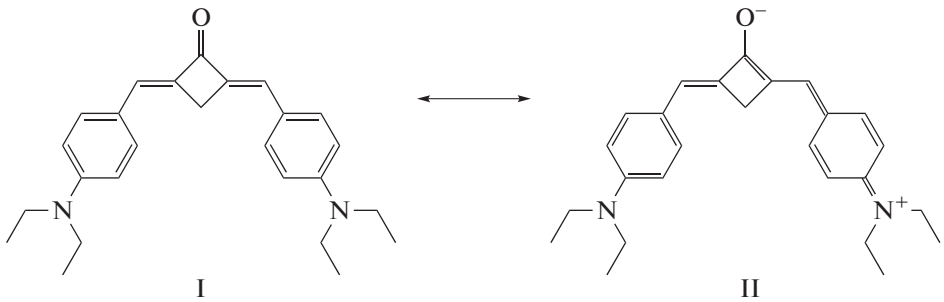
Рис. 5. Разностные спектры поглощения в толуоле, измеренные через 3 мкс после лазерного импульса: (*1*) **1e**, $\lambda_{возб}$ = 354 нм; (*2*) **B**, $\lambda_{возб}$ = 532 нм.

В пользу триплетной природы диенонов свидетельствуют данные по сокращению их времени жизни в воздушнонасыщенном растворе, что особенно проявляется для диенона **1e**, имеющего наибольшее время жизни Т-состояния (3.5 мкс). Кроме того, сокращение времени жизни триплетных молекул имеет место в присутствии нафтацена как акцептора триплетной энергии (E_T = 10250 см$^{-1}$ [17]). Подтверждением переноса энергии является возникновение Т-Т поглощения нафтацена при 460 нм. Для метокси-, диметокси- и метилтиозамещенных диенонов (**1b**, **1c** и **1d**) время жизни триплетных молекул значительно короче и составляет 0.2, 0.15, 0.25 мкс соответственно. Для незамещенного диенона **1a** не наблюдали ни Т-Т поглощения, ни образования стабильного фотопродукта.

Ранее нами было показано [18], что для 2,5-бис-(диэтиламинобензилиден)циклопентанона в ацетонитриле при лазерном импульсном и стационарном облучении образуется стабильный фотопродукт (**B**), способный к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние, а также к фотоиндуцированному переходу в исходный 2,5-бис-(диэтиламинобензилиден)циклопентанон.

Исследования, проведенные в толуоле показали сокращение времени жизни триплетного состояния диенона **1e** и увеличение выхода стабильного фотопродукта.

Согласно [19], кетоцианиновые красители присутствуют в растворе в виде резонансных форм (схема), соотношение между которыми зависит от природы растворителя. В неполярных растворителях преобладает кето-форма и, следовательно, в толуоле изменения в поглощении **1e** относятся к фотопревращениям кето-формы (I).



Схема

При лазерном возбуждении ($\lambda_{возб}$ = 354 нм) обескислороженного раствора диенона **1e** в толуоле наблюдали образование короткоживущего триплетного состояния с временем жизни 0.5 мкс и долгоживущего стабильного фотопродукта **B**. На рис. 5 приведен разностный спектр поглощения обескислороженного раствора **1e** в толуоле, измеренный через 3 мкс после лазерного импуль-

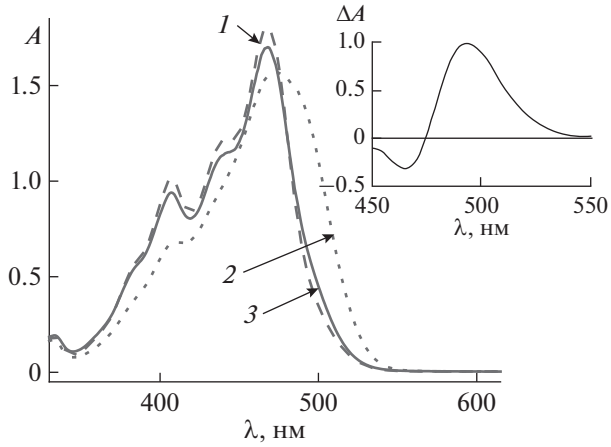


Рис. 6. Спектры поглощения **1e** в толуоле до облучения (*1*), после облучения через комбинацию светофильтров ЖС-18 + СЗС-21 в течение 2 мин (*2*) и после последующего облучения через светофильтры ОС-11 + СЗС-20 (*3*). На вставке приведен разностный спектр между кривыми *2* и *1*.

са (кривая *1*). Измеренный спектр отвечает поглощению долгоживущего фотопродукта **B**. Последующее облучение **B** лазерным импульсом при 532 нм приводит к образованию исходного диенона **1e** (рис. 5, кривая *2*).

Полученные результаты подтверждаются данными по стационарному облучению. На рис. 6 приведены спектры поглощения **1e**, измеренные до (спектр *1*) и после (спектр *2*) облучения через светофильтры, выделяющие область поглощения красителя, а также после последующего облучения в области $\lambda > 515$ нм (спектр *3*), через светофильтры, выделяющие область поглощения продукта **B** фотохимической реакции.

При стационарном облучении в области поглощении фотопродукта **B** происходит его переход в исходный **1e**. На вставке рис. 6 представлен разностный спектр поглощения, полученный вычитанием спектра *1* из спектра *2* и отвечающий поглощению продукта **B**. Спектр **B** совпадает со спектром, полученным при импульсном фотовозбуждении **1e** (рис. 5, кривая *2*). Согласно [20], кетоцианиновые красители проявляют склонность к реакции фотоизомеризации, поэтому, наблюдаемый нами продукт **B** может быть фотоизомером красителя.

ВЫВОДЫ

Установлено наличие батохромного сдвига максимумов поглощения и флуоресценции при введении электронодонорных заместителей в молекулу 2,4-дибензилиденциклобутанона. Наибольшие сдвиги наблюдаются для диэтиламинозамещенного диенона.

Молекулы дибензилиденциклобутанона и его производных обнаруживают способность к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние с временем жизни 0.15–3.5 мкс.

При импульсном лазерном и стационарном возбуждении имеет место образование стабильного фотопродукта, способного к обратному фотоиндуцированному переходу в исходный диенон.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khalaf A.A., Etaiw S.H., Issa R.M. et al.* // Rev. Roum. Chim. 1977. V. 22. № 8. P. 1251.
2. *Kessler M.A., Wolfbeis O.S.* // Spectrochim. Acta. A.: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 1991. V. 47. № 2. P. 187.
3. *Татиколов А.С., Красная Ж.А., Шведова Л.А. и др.*// Журн. науч. прикл. фотогр. 2001. Т. 46. № 1. С. 34.
4. *Doroshenko A.O., Pivovarenko V.G.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2003. V. 156. № 1–3. P. 55.
5. *Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П. и др.* // Усп. хим. 2008. Т. 77. № 8. С. 707.
6. *Kedia N., Sarkar A., Shannigrahi M. et al.* // Spectrochim Acta, A.: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011. V. 81. № 1. P. 79.
7. *Zoto C.A., Ucak-Astarlioglu M.G., Connors R.E.* // J. Mol. Struct. 2016. V. 1105. P. 396.
8. *Barnabas M.V., Liu A., Trifunac A.D. et al.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 1. P. 212.

9. *Захарова Г.В., Зюзькевич Ф.С., Нуриев В.Н. и др.* // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 1. С. 29.

10. *Zou Q., Zhao H., Zhao Y. et al.* // J. Med. Chem. 2015. Т. 58. № 20. P. 7949.

11. *Овчинникова И.Г., Никулов Д.К., Барташевич Е.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. Т. 60. № 5. С. 805.

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. 381.

14. *Захарова Г.В., Авакян В.Г., Маркелов В.П. и др.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 6. С. 451.

15. *MondalJ.A.l., VermaS., GhoshH.N. et al.* // J. Chem. Sci. 2008. V. 120. № 1. P. 45.

16. *Marcotte N., Fery-Forgues S.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2000. V. 130. P. 133.

17. Handbook of Photochemistry, 3rd ed. Boca Raton–London–New York: Taylor & Francis Group. 2006. 635 p.

18. *Гутров В.Н., Захарова Г.В., Зюзькевич Ф.С. и др.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 6. С. 463.

19. *Thipperudrappa J., Deepa H.R., Raghavendra U.P. et al.* // J. Biol. Chem. Lum. 2017. № 32. P. 51.

20. *Pronkin P., Tatikolov A.* // Sci. – Open Access Journal. 2019. V. 1. № 1. P. 19. https://doi.org/10.3390/sci1010019