

УДК 541.14+543.42

## ИНТЕРМЕДИАТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ФОТОРЕАКЦИИ 2,4-БИС(4-ДИЭТИЛАМИНОДИБЕНЗИЛИДЕН)ЦИКЛОБУТАНОНА В МЕТАНОЛЕ

© 2020 г. В. Н. Гутров<sup>а</sup>, Г. В. Захарова<sup>а, \*</sup>, М. В. Фомина<sup>а, \*\*</sup>, С. П. Громов<sup>а, b</sup>, А. К. Чибисов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
ул. Новаторов, 7а, кор. 1, Москва, 119421 Россия

<sup>b</sup>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 02.07.2020 г.

После доработки 02.07.2020 г.

Принята к публикации 06.07.2020 г.

Методом лазерного импульсного фотолиза установлено образование интермедиатов (триплетное состояние, анион- и катион-радикалы) в окислительно-восстановительной фотореакции 2,4-бис(4-диэтиламинобензилиден)циклобутанона в метаноле в присутствии донора (аскорбиновая кислота) и акцепторов (метилвиологен и *n*-нитроацетофенон) электрона. Реакции фотовосстановления аскорбиновой кислотой и фотоокисления метилвиологеном и *n*-нитроацетофеноном протекает через триплетное состояние с образованием анион-радикала и катион-радикала красителя соответственно. Образование радикальных продуктов окислительно-восстановительной фотореакции характеризуется кратковременными обратимыми изменениями в спектрах поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} = 460$  нм (анион-радикал, время жизни  $3 \times 10^{-4}$  с) и с  $\lambda_{\text{макс}} = 395$  и 620 нм (катион-радикал, время жизни  $5 \times 10^{-5}$  с).

**Ключевые слова:** 2,4-бис(4-диэтиламинобензилиден)циклобутанон, импульсный лазерный фотолиз, анион-радикал, катион-радикал

**DOI:** 10.31857/S0023119320060054

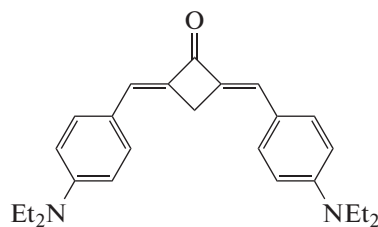
Симметричные кросс-сопряженные диены (кетодицианиновые красители), содержащие электронодонорные группы в *para*-положениях, проявляют сольватохромные свойства [1] и могут быть использованы в частности для определения полярности среды [2, 3]. Диены способны к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние с квантовым выходом 0.25–0.36 и временем жизни  $4 \times 10^{-7}$  с [4, 5] и участвуют в реакции [2 + 2]-фотоциклоприсоединения [6]. Способность к интеркомбинационной конверсии диенонов позволяет использовать триплетные молекулы в качестве сенсibilизатора синглетного кислорода в фотодинамической терапии [7].

Ранее нами были исследованы спектрально-люминесцентные и спектрально-кинетические свойства симметричных 2,4-добензилиденциклобутанонов с различными электронодонорными заместителями, находящимися в *para*-положениях бензольных циклов [8]. В настоящей работе приведены результаты обнаружения интермедиа-

тов в окислительно-восстановительной фотореакции диэтиламинозамещенного 2,4-добензилиденциклобутанона в метаноле, используя метод импульсного лазерного фотолиза.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диенон 2,4-бис(4-диэтиламинобензилиден)циклобутанон (ДАЦБ) был синтезирован в ЦФ РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.



ДАЦБ

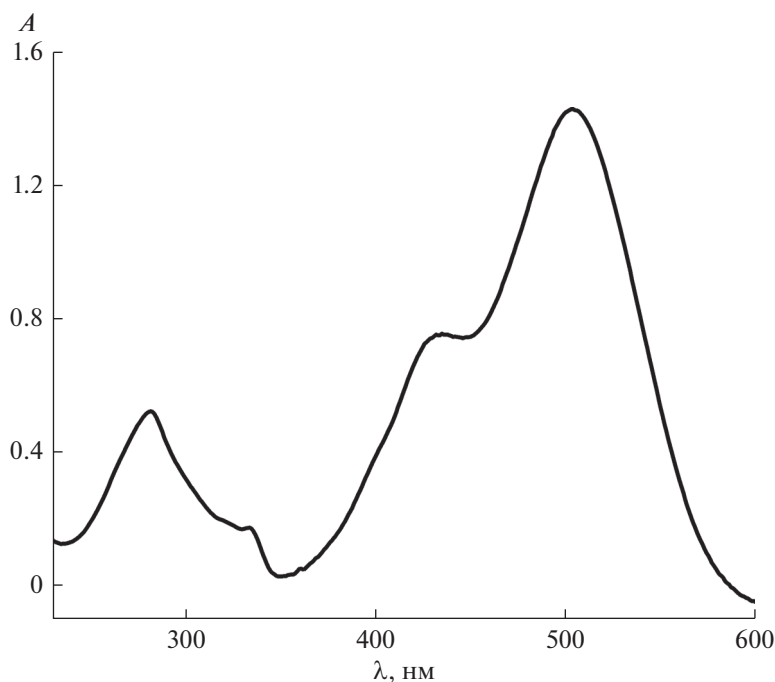


Рис. 1. Нормированный спектр поглощения ДАЦБ ( $1 \times 10^{-4}$  моль/л) в метаноле.

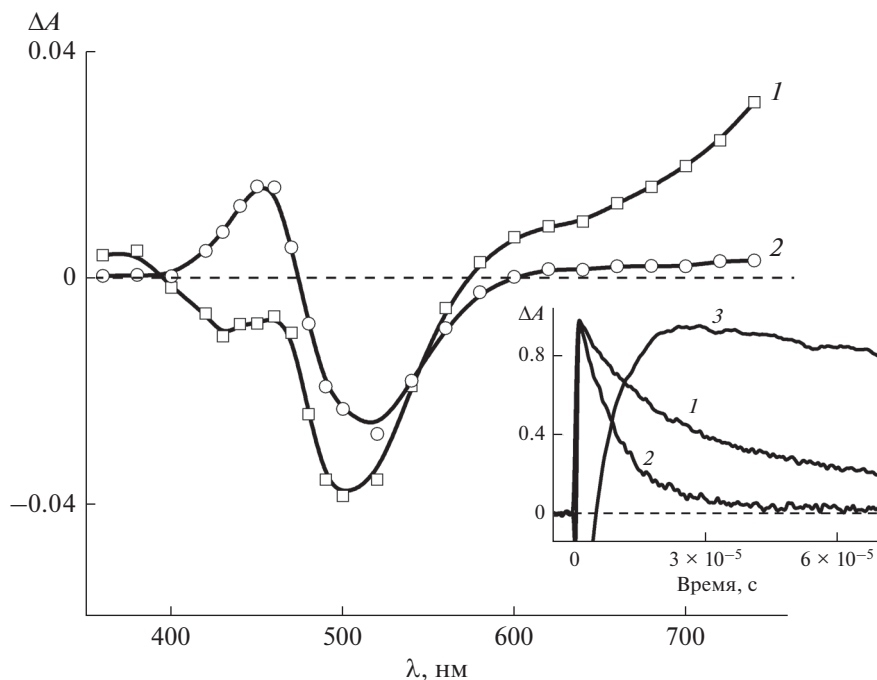
Для приготовления растворов ДАЦБ использовали метанол марки “Merck”. Измерения разностных спектров триплет-триплетного (Т-Т) поглощения диенона и радикальных промежуточных продуктов фотореакции проводили на установке лазерного импульсного фотолиза [9, 10]. Импульсное фотовозбуждение осуществляли с помощью 2-й ( $\lambda = 532$  нм) гармоники лазера Nd:YAG, “Solar”. Растворенный кислород воздуха удаляли путем барботирования раствора газообразным аргоном. Обработку результатов эксперимента выполняли с помощью программы Origin-Lab версия 8.0. Регистрацию спектров поглощения проводили на спектрофотометре Agilent 8453. В качестве донора электрона использовали аскорбиновую кислоту (АК), в качестве акцепторов — *n*-нитроацетофенон (*n*-НАФ) и метилвиологен ( $MV^{2+}$ ) (Aldrich).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведен спектр поглощения раствора ДАЦБ в метаноле. Спектр поглощения состоит из двух групп полос. Первая группа полос расположена в области 250–320 нм, вторая — в области 400–550 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 [11].

Ранее нами было показано [8], что при стационарном облучении раствора ДАЦБ в ацетонитриле наблюдали образование стабильного продукта фотохимической реакции, а при импульсном лазерном облучении наблюдали кратковременное обратимое изменение в спектре поглощения, обусловленное интеркомбинационным переходом в триплетное состояние с временем жизни  $3.5 \times 10^{-6}$  с. При переходе к метанолу наблюдали увеличение времени жизни Т-состояния до  $1.5 \times 10^{-5}$  с. Образование стабильного фотопродукта в метаноле не было обнаружено. Поскольку молекулы ДАЦБ в растворе присутствуют в виде резонансных форм, соотношение между которыми зависит от природы растворителя [12], то в метаноле, по-видимому, преобладает енольная форма красителя, а наличие водородных связей [13] уменьшает вероятность фотоизомеризации красителя.

На рис. 2 приведены разностные спектры поглощения обескислороженного раствора ДАЦБ, измеренные в присутствии аскорбиновой кислоты к различным моментам времени после лазерного импульса. Спектр 1 измерен через  $3 \times 10^{-6}$  с и добавление АК в концентрации  $5 \times 10^{-4}$  моль/л практически не оказывает влияния на величину изменения поглощения  $\Delta A$  к моменту  $3 \times 10^{-6}$  с по сравнению чистым раствором ДАЦБ. Впуск воздуха в кювету приводит к практически к полному исчезновению спектра 1, что указывает на триплетную природу интермедиата, образующегося при лазерном возбуждении. Таким образом,



**Рис. 2.** Разностные спектры поглощения обескислороженного раствора ДАЦБ ( $1 \times 10^{-4}$  моль/л) в метаноле в присутствии  $5 \times 10^{-4}$  моль/л АК, измеренные через  $3 \times 10^{-6}$  (1) и  $3 \times 10^{-5}$  с (2). На вставке приведены нормированные кинетические кривые при  $\lambda = 740$  нм в отсутствие (1) и в присутствии  $5 \times 10^{-4}$  моль/л АК (2) и при  $\lambda = 460$  нм в присутствии  $5 \times 10^{-4}$  моль/л АК (3).

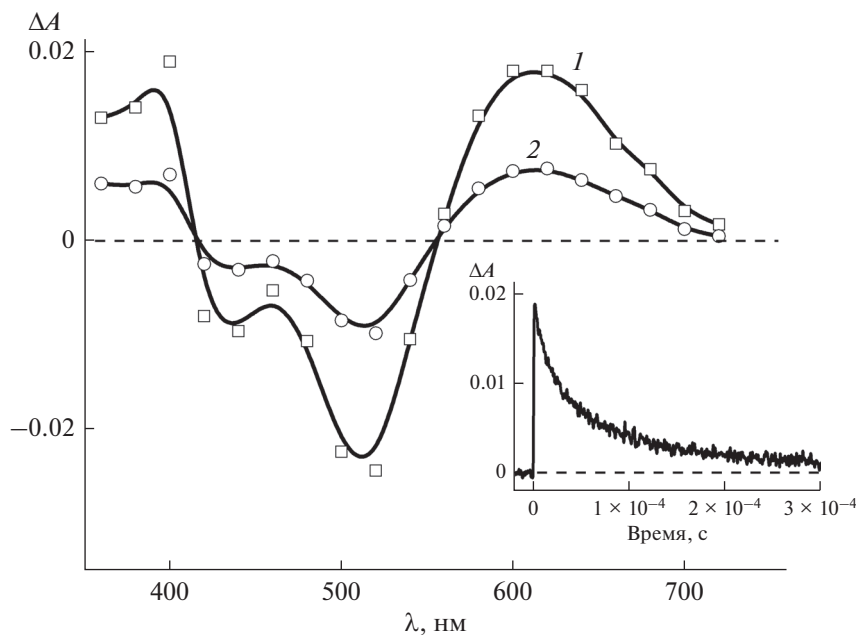
разностный спектр поглощения 1 с максимумом  $\lambda_{\text{макс}} > 740$  нм обусловлен Т-Т поглощением ДАЦБ. Разностный спектр поглощения, измеренный через  $3 \times 10^{-5}$  с (спектр 2), относится к поглощению полувосстановленной формы (анион-радикал) красителя ( $\lambda_{\text{макс}} = 460$  нм). Приведенные на вставке кинетические кривые 1, 2 дезактивации триплетного состояния указывают на сокращение времени жизни триплетного состояния ДАЦБ, обусловленное тушением Т-состояния аскорбиновой кислотой с образованием анион-радикала красителя (вставка, кривая 3). Время жизни анион-радикала —  $3 \times 10^{-4}$  с.

На рис. 3 приведены разностные спектры поглощения обескислороженного раствора ДАЦБ в присутствии акцептора электрона — *n*-нитроацетофенона (*n*-НАФ) в метаноле. Добавление *n*-НАФ в концентрации  $2 \times 10^{-5}$  моль/л приводит к полному тушению триплетного состояния ДАЦБ в результате переноса электрона с образованием катион-радикала диенона (ДАЦБ<sup>•+</sup>). Разностные спектры поглощения имеют максимумы при 390 и 615 нм и относятся к поглощению катион-радикала красителя (ДАЦБ<sup>•+</sup>) — продукту одноэлектронного окисления ДАЦБ. На вставке рис. 3 приведена кинетическая кривая гибели ДАЦБ<sup>•+</sup>. Время жизни ДАЦБ<sup>•+</sup> составляет  $5 \times 10^{-5}$  с.

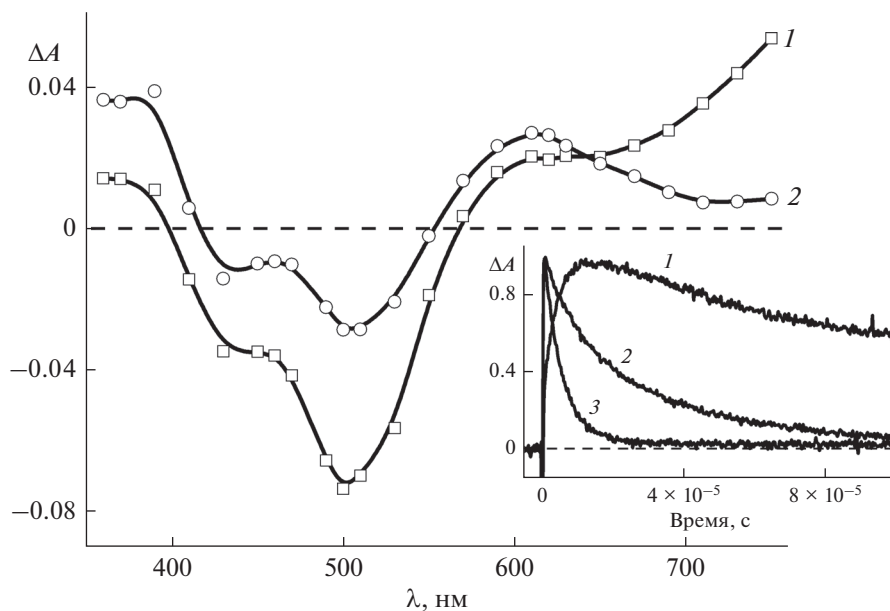
Образование катион-радикалов диенонов отмечалось в работе [14].

На рис. 4 приведены разностные спектры поглощения обескислороженного раствора ДАЦБ в присутствии акцептора электрона — метилвиологена в метаноле. Спектр, измеренный через  $3 \times 10^{-6}$  с (спектр 1), относится к спектру Т-Т поглощения диенона. Спектр, измеренный через  $3 \times 10^{-5}$  с (спектр 2), имеет максимумы при 390 и 610 нм и относится к поглощению как катион-радикала диенона, так и полувосстановленной формы метилвиологена (МВ<sup>•+</sup>) [15] с временем жизни  $7 \times 10^{-5}$  с (вставка, кривая 1). Добавление метилвиологена приводит к сокращению времени жизни триплетного состояния (вставка, кривые 2, 3), что свидетельствует о протекании реакции фотопереноса электрона.

В работе исследовали возможность ДАЦБ выступать в качестве фотосенсибилизатора в реакции восстановления *n*-нитроацетофенона аскорбиновой кислотой. При концентрациях  $1 \times 10^{-6}$  моль/л *n*-НАФ и  $5 \times 10^{-5}$  моль/л АК первичной стадией фотореакции является одноэлектронное окисление ДАЦБ в триплетном состоянии с образованием сольватно-разделенной ион-радикальной пары ДАЦБ<sup>•+</sup>...*n*-НАФ<sup>•-</sup> с последующей диссоци-

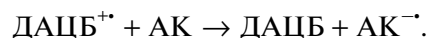


**Рис. 3.** Разностные спектры поглощения обескислороженного раствора ДАЦБ ( $1 \times 10^{-4}$  моль/л) в метаноле, измеренные через  $5 \times 10^{-6}$  с (1) и через  $4 \times 10^{-5}$  с в присутствии  $2 \times 10^{-3}$  моль/л *n*-НАФ (2). На вставке приведена кинетическая кривая при 620 нм.



**Рис. 4.** Разностные спектры поглощения обескислороженного раствора ДАЦБ ( $1 \times 10^{-4}$  моль/л) в метаноле, измеренные через  $3 \times 10^{-6}$  (1) и  $3 \times 10^{-5}$  (2) с в присутствии  $MV^{2+}$  ( $5 \times 10^{-5}$  моль/л). На вставке приведены нормированные кинетические кривые при  $\lambda = 740$  нм в присутствии  $5 \times 10^{-5}$  моль/л  $MV^{2+}$  (1) и при  $\lambda = 740$  нм в отсутствие (2) и в присутствии  $5 \times 10^{-5}$  моль/л  $MV^{2+}$  (3).

ацией на ион-радикалы ДАЦБ<sup>•+</sup> и *n*-НАФ<sup>•-</sup>. Вторичной стадией фотосенсибилизированной окислительно-восстановительной реакции является реакция термического восстановления ДАЦБ<sup>•+</sup> аскорбиновой кислотой, приводящая к регенерации ДАЦБ



Сокращение времени жизни катион-радикала диенона в присутствии АК (рис. 5) свидетельствует о протекании фотосенсибилизированной окислительно-восстановительной реакции.

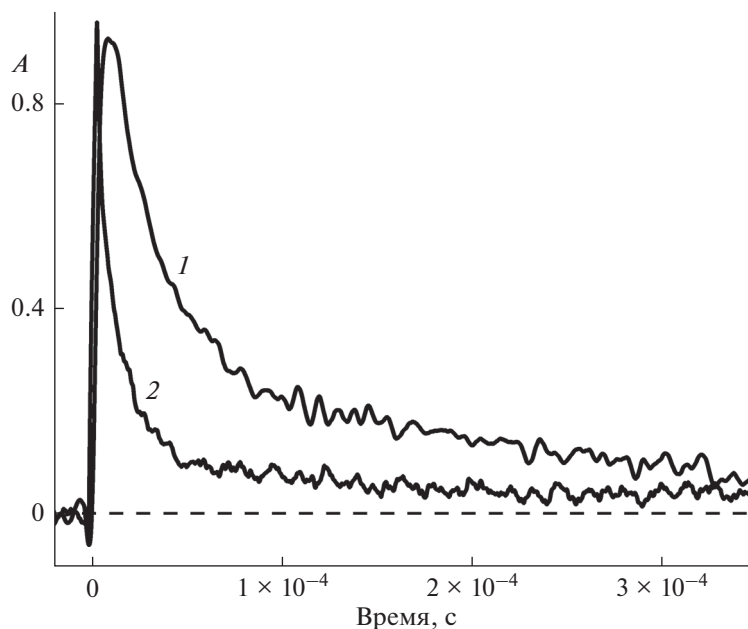


Рис. 5. Нормированные кинетические кривые гибели ДАЦБ<sup>+</sup>• при  $\lambda = 620$  нм, измеренные в отсутствие (1) и в присутствии  $5 \times 10^{-5}$  моль/л АК (2).

## ВЫВОДЫ

Диенон 2,4-бис(4-диэтиламинобензилиден)циклобутанон вступает в окислительно-восстановительную фотореакцию, протекающую через образование интермедиатов: триплетного состояния, анион- и катион-радикалов красителя.

В присутствии донора электрона — аскорбиновой кислоты образуется анион-радикал — полувосстановленная форма красителя с временем жизни  $3 \times 10^{-4}$  с.

В присутствии акцепторов электрона — *n*-нитроацетофенона и метилвиологена образуется катион-радикал — полуокисленная форма красителя с временем жизни  $5 \times 10^{-5}$  с.

Диенон 2,4-бис(4-диэтиламинобензилиден)циклобутанон выступает в качестве фотосенсибилизатора в реакции восстановления *n*-нитроацетофенона аскорбиновой кислотой.

## 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 диенона.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Doroshenko A.O., Pivovarenko V.G. // J. Photochem. Photobiol. A. 2003. V. 156. № 1–3. P. 55.
2. Khalaf A.A., Etaiw S.H., Issa R.M., Elshafei A.K. // Rev. Roum. Chim. 1977. V. 22. № 8. P. 1251.
3. Kessler M.A., Wolfbeis O.S. // Spectrochim. Acta. A.: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 1991. V. 47. № 2. P. 187.
4. Barnabas M.V., Liu A.D., Trifunac A.D., Krongauz V.V., Chang C.T. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 1. P. 212.
5. Захарова Г.В., Зюзькевич Ф.С., Нуриев В.Н., Вацадзе С.З., Плотников В.Г., Громов С.П., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 1. С. 29.
6. Овчинникова И.Г., Никулов Д.К., Барташевич Е.В., Маточкина Е.Г., Кодесс М.И., Слепухин П.А., Дружинин А.В., Федорова О.В., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. Т. 60. № 5. С. 805.
7. Lin Y., Jiang X., Duan X. et al. // ACS Med. Chem. Lett. 2017. V. 9. № 1. P. 23.
8. Гутров В.Н., Захарова Г.В., Фомина М.В., Старостин Р.О., Нуриев В.Н., Громов С.П., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 333.
9. Атабекян Л.С., Чибисов А.К., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 5. С. 381.
10. Захарова Г.В., Авакян В.Г., Маркелов В.П., Святославский Н.Л., Святославская Т.А., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 6. С. 451.
11. Mondal J.A., Verma S.H., Ghosh H.N., Palit D.K. // J. Chem. Sci. 2008. V. 120. № 1. P. 45.
12. Thipperudrappa J., Deepa H.R., Raghavendra U.P., Hanagodimath S.M., Melavanki R.M. // Luminescence. 2017. V. 32. № 1. P. 51.
13. Pivovarenko V.G., Klueva A.V., Doroshenko A.O., Demchenko A.P. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 325. P. 389.
14. Шведова Л.А. Фотоника карбоцианиновых и кетонацианиновых красителей. // Диссертация канд. физ.-мат. наук. М., 1984. 139 с.
15. Kalyanasundaram K., Porter G. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1978. V. 364. P. 29.