

УДК 514.14

## КОНКУРЕНТНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ И РАСКРЫТИЯ ЧЕТЫРЕХЧЛЕННОГО ЦИКЛА В ЦИКЛОБУТАНАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕАКЦИИ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ *бис*-СТИРИЛБЕНЗОХИНОЛИНОВЫХ ДИАД

© 2022 г. М. Ф. Будыка<sup>а, \*</sup>, Т. Н. Гавришова<sup>а</sup>, В. М. Ли<sup>а</sup>, Н. И. Поташова<sup>а</sup>, Ю. А. Федулова<sup>а, б</sup><sup>а</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия<sup>б</sup>Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия\*E-mail: [budyka@icp.ac.ru](mailto:budyka@icp.ac.ru)

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

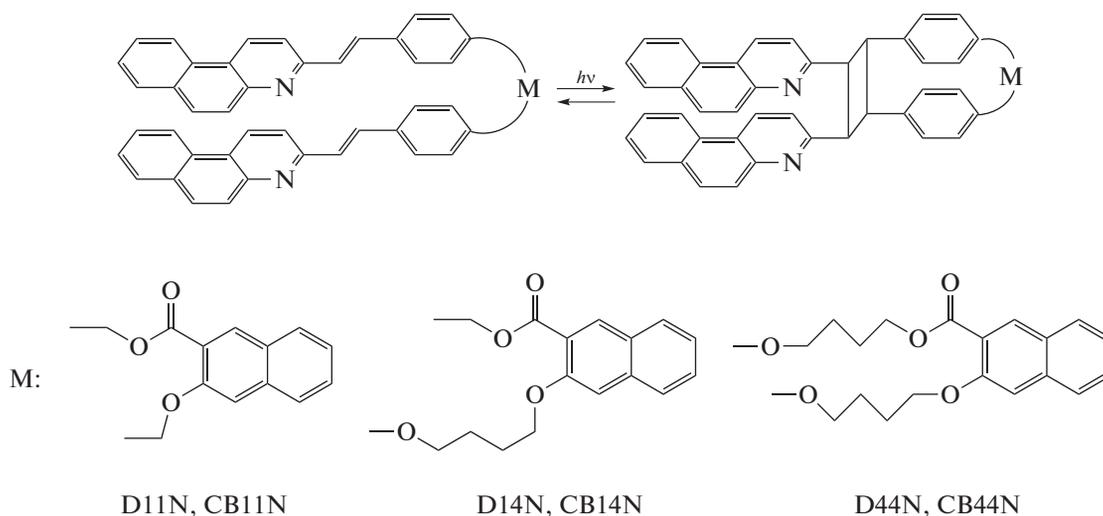
Циклобутаны, содержащие два вицинальных бензо[f]хинолиновых (BQ) заместителя, являются продуктами реакции [2 + 2]-(кросс-)фотоциклоприсоединения (ФЦП) ковалентно-связанных бифотохромных диад, в которых стирилбензохинолиновые фотохромы связаны с 2,3-нафтиленовым (NA) каркасом метиленовыми мостиками разной длины. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства циклобутана СВ44N в сравнении с аналогами. Предположено, что в циклобутанах с BQ заместителями фотохимическое раскрытие четырехчленного цикла (реакция ретро-ФЦП) после возбуждения BQ происходит в результате переноса (перераспределения) энергии (ПЭ) от BQ\* на циклобутан с образованием интермедиата X, в котором возможен как возврат в исходный циклобутан, так и раскрытие цикла с образованием соответствующей диады. С процессом ПЭ от BQ\* на циклобутан конкурирует индуктивно-резонансный (Фёрстеровский) ПЭ от BQ\* на удаленную NA группу, что объясняет зависимость спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств серии родственных циклобутанов от длины метиленовых мостиков.

**Ключевые слова:** диарилэтилен, бифотохромная диада, фотоциклоприсоединение, циклобутан, флуоресценция, перенос энергии FRET, квантовохимические DFT расчеты

DOI: 10.31857/S0023119322050023

Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) ненасыщенных соединений – это одна из фундаментальных фотохимических реакций, которая активно используется в синтетической органической химии [1–3]. Когда субстратом реакции ФЦП является этилен или его производные, в качестве продукта образуются соответствующие циклобутаны. Образование производных циклобутана было нами обнаружено при исследовании фотохимических свойств серии родственных *бис*-стирилбензохинолиновых диад, в которых два 3-стирилбензо[f]хинолиновых (SBQ) фотохрома связаны разными мостиковыми группами [4–8]. Было найдено, что в диадах под действием света протекают две конкурентные реакции – *транс*-цис фотоизомеризация фотохромов и межфотохромная реакция ФЦП (или кросс-ФЦП, если реагируют разные SBQ-фотохромы), причем квантовый выход реакции ФЦП ( $\phi_{\text{PCA}}$ ), а также обратной реакции ретро-ФЦП – раскрытия циклобутанового кольца

( $\phi_{\text{PCA}}$ ) – зависел от длины мостиковых групп. Так, для схожих по структуре диад D11N, D14N, D44N, схема 1, где SBQ фотохромы связаны с фрагментом 3-окси-2-нафтойной кислоты (NA) метиленовыми мостиками разной длины, получены значения  $\phi_{\text{PCA}}$  0.26, 0.081, 0.18 и значения  $\phi_{\text{PCB}}$  0, 0.0079, 0.11 соответственно [5, 7, 8]. В этом ряду диад в реакции (кросс-)ФЦП образуются соответствующие тетразамещенные циклобутаны СВ11N, СВ14N и СВ44N, схема 1, в которых у одной из сторон циклобутанового кольца имеются два одинаковых вицинальных бензо[f]хинолиновых (BQ) заместителя, а у противоположной стороны циклобутана – две фениленовые группы с разными заместителями в *пара*-положении и удаленный нафтиленовый каркас NA, связанный с фениленовыми группами метиленовыми “мостиками” разной длины.



**Схема 1.** Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения в стирилбензохинолиновых диадах D11N, D14N и D44N с образованием соответствующих циклобутанов CB11N, CB14N и CB44N.

Эффективность реакции ФЦП, кроме прочих факторов, зависит от взаимного расположения двух SBQ фотохромов относительно друг друга, что объясняет влияние длины связывающего мостика на значение  $\varphi_{\text{PCA}}$  для разных диад. Ранее зависимость квантового выхода внутримолекулярной реакции ФЦП от длины метиленового мостика, связывающего два алкена, наблюдалась для  $\alpha,\omega$ -бис(*n*-винилфенил)алканов [9]. Однако в результате ФЦП бис-стирилбензохинолиновых диад образуются циклобутаны, которые имеют одинаковые заместители у четырехчленного ядра, две вицинальные BQ группы и две вицинальные *para*-фениленовые группы, схема 1. Поэтому можно было ожидать, что реакция раскрытия цикла для этих циклобутанов будет происходить с равной эффективностью, т.е. значения  $\varphi_{\text{PCA}}$  для всех циклобутанов будут совпадать. Однако измеренные значения  $\varphi_{\text{PCA}}$  в ряду CB11N, CB14N и CB44N существенно различаются.

В рассматриваемых производных циклобутана реакция ретро-ФЦП при облучении светом в области длинноволновой полосы поглощения (ДВП), где поглощают BQ заместители, начинается с локального возбуждения BQ. После этого происходит перенос (перераспределение) энергии (ПЭ) от BQ\* на циклобутановое ядро с дальнейшим его раскрытием. Можно предположить, что ПЭ происходит “через связи” (through-bond) по суперобменному механизму [10]. Очевидно, что с ПЭ от BQ\* на циклобутановое ядро конкурирует другой фотофизический процесс (кроме флуоресценции BQ\* с квантовым выходом  $\varphi_{\text{fl}}$ ), поскольку квантовый выход реакции ретро-ФЦП  $\varphi_{\text{PCA}} < (1 - \varphi_{\text{fl}})$ , а никаких других фотохимических реакций в циклобутанах после возбуждения BQ не наблюдается.

Таким конкурирующим процессом может быть образование эксимера между двумя вицинальными BQ заместителями [5] и/или ПЭ на NA группу [7]. Для циклобутана CB14N была определена эффективность (квантовый выход) тушения BQ  $\varphi_{\text{Q}} = 0.96$  (параметр  $\varphi_{\text{Q}}$  был обозначен как  $\varphi_{\text{ET}}$ , поскольку тушение было приписано процессу ПЭ BQ → NA без учета ПЭ на циклобутан) [7]. При переходе от циклобутана CB14N к CB44N один из метиленовых мостиков удлиняется до четырех звеньев, поэтому можно предположить, что увеличение  $\varphi_{\text{PCA}}$  для CB44N обусловлено уменьшением эффективности конкурентного ПЭ BQ → NA вследствие увеличения расстояния между донором и акцептором энергии.

Для проверки этого предположения в данной работе более детально исследованы спектрально-люминесцентные свойства циклобутана CB44N. Найдено, что, по сравнению со свободным состоянием, в циклобутане CB44N флуоресценция BQ\* потушена в результате двух процессов переноса энергии: ПЭ на NA группу с квантовым выходом  $\varphi_{\text{ET}} = 0.36$  и ПЭ на циклобутановое ядро с квантовым выходом  $\varphi_{\text{R}} = 0.52$ ; суммарный квантовый выход тушения  $\varphi_{\text{Q}} = 0.88$ . Квантовохимические DFT расчеты показали, что при переходе от CB14N к CB44N расстояние между центрами донорно-акцепторных пар BQ-NA увеличивается от 1.44 до 1.74 нм для одного BQ заместителя и 1.89 нм для другого BQ заместителя. Увеличение расстояния между BQ и NA коррелирует с уменьшением  $\varphi_{\text{ET}}$  в CB44N по сравнению с CB14N и подтверждает вывод, что ПЭ BQ → NA является процессом, конкурирующим с реакцией ретро-ФЦП и уменьшающим квантовый выход раскрытия циклобутана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклобутан СВ44N получали *in situ* путем облучения раствора диады D44N светом с длиной волны 372 нм (светодиод LED-372), синтез диады D44N описан ранее [8].

Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре “Specord M-400”. Флуоресцентные исследования проведены в Аналитическом центре коллективного пользования ИПХФ РАН: спектры эмиссии сняты на спектрофлуориметре “LS-55” фирмы PerkinElmer.

Все исследования выполнены при комнатной температуре, при красном свете, в воздушно-насыщенных растворах в этаноле с добавлением хлористого метилена в кварцевых кюветках 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 [11], точность измерения 15%.

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 [12]. Структуры соединений рассчитаны с полной оптимизацией геометрии. Оптимизированные структуры соответствовали минимуму на поверхности потенциальной энергии, поскольку в колебательных спектрах отсутствовали мнимые частоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные свойства циклобутана СВ44N были исследованы в сравнении со свойствами модельных соединений – 3-метилбензо[f]хинолина (MBQ) и метилового эфира 3-метокси-2 нафтойной кислоты (MNA), схема 2.

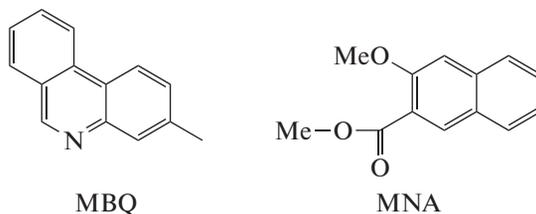


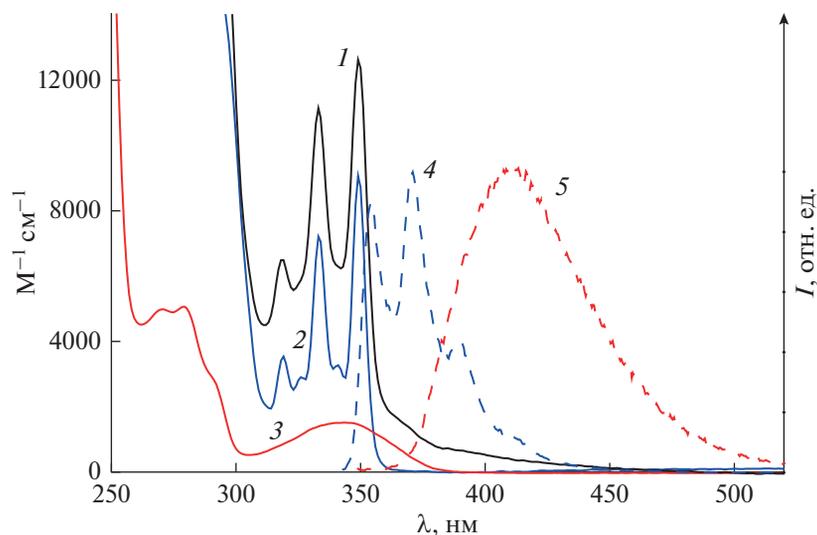
Схема 2. Структура модельных соединений, 3-метилбензо[f]хинолина MBQ и метилового эфира 3-метокси-2 нафтойной кислоты MNA.

На рис. 1 показан спектр поглощения СВ44N (спектр 1), а также спектры модельных хромофоров – MBQ (спектр 2) и MNA (спектр 3). Оба модельных соединения имеют ДВПП в области 310–380 нм. Поглощение циклобутанового ядра с простыми С–С  $\sigma$ -связями ограничено вакуумным ультрафиолетом [13], спектр поглощения оксифениленовых заместителей также ограничен коротковолновой областью  $< 300$  нм, как можно оценить исходя из спектра поглощения анизола (максимум ДВПП 269 нм) [14]. Из этого следует, что спектр поглощения СВ44N в УФ области 300–380 нм является суммой поглощения только ВQ заместителей и удаленной NA группы. Из сравнения со спектрами модельных соединений видно, что структурированная ДВПП СВ44N с максимумами 319, 333 и 349 нм определяется поглощением ВQ заместителей (для удобства сравнения спектр MBQ на рис. 1 сдвинут bathохромно на 3 нм). Спектры поглощения MBQ и NA перекрываются, причем NA вносит сравнительно небольшой вклад в ДВПП в области 300–350 нм, а на длинноволновом спаде ДВПП в области 360–380 нм поглощает только NA, что позволяет се-

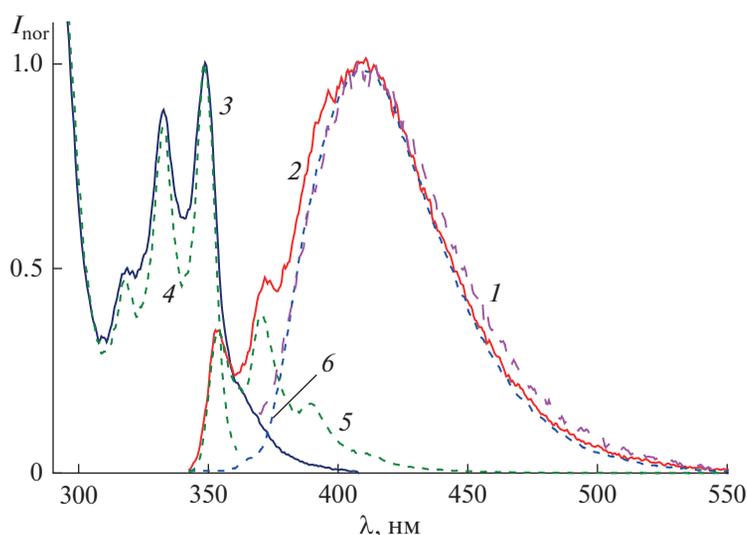
лективно возбуждать этот хромофор, см. ниже спектры флуоресценции. Однако селективное возбуждение NA группы не приводит к раскрытию циклобутанового ядра, поэтому при облучении диады D44N светом с длиной волны 372 нм циклобутан СВ44N образуется, практически, количественно [8]. В то же время, реакция ретро-ФЦП происходит при облучении циклобутана СВ44N коротковолновым светом 316 нм в области поглощения ВQ заместителей [8].

Оба модельных хромофора являются одновременно флуорофорами с квантовыми выходами флуоресценции  $\phi_{fl} = 0.43$  для MBQ и  $\phi_{fl} = 0.38$  для MNA [7]. Как видно на рис. 1, спектр излучения MBQ (спектр 4) перекрывается со спектром поглощения NA (спектр 3), что создает предпосылки для индуктивно-резонансного (Фёрстеровского) переноса энергии (ПЭ), существенно влияющего на фотофизические и фотохимические свойства СВ44N.

Циклобутан СВ44N люминесцирует с квантовым выходом  $\phi_{fl} = 0.22$ . Как и следовало ожидать при наличии нескольких флуорофоров, спектры люминесценции СВ44N зависят от длины волны



**Рис. 1.** Спектры поглощения: (1) – циклобутан СВ44N, (2) – MBQ (удвоен и сдвинут батохромно на 3 нм), (3) – MNA; спектры флуоресценции: (4) – MBQ (возбуждение на 330 нм, сдвинут батофлорно на 4 нм), (5) – MNA (возбуждение на 339 нм).



**Рис. 2.** Нормированные спектры люминесценции циклобутана СВ44N при возбуждении светом с длиной волны (1) 360 нм и (2) 330 нм; спектры возбуждения люминесценции циклобутана СВ44N при наблюдении на длине волны (3) 408 нм и (4) 371 нм; разложение спектра (2) на спектры (5) BQ и (6) NA (см. текст).

возбуждения, а спектры возбуждения люминесценции – от длины волны наблюдения. Поскольку на длинноволновом спаде ДВПП СВ44N поглощает только NA группа, при возбуждении светом 360 нм люминесценция циклобутана (рис. 2, спектр 1) определяется излучением только этой группы и совпадает со спектром излучения модельного MNA с максимумом 411 нм (рис. 1, спектр 5).

При возбуждении светом 330 нм, в области поглощения обоих хромофоров, NA и BQ, в спектре люминесценции циклобутана СВ44N появляются

дополнительные резко выраженные коротковолновые максимумы 354 и 372 нм, рис. 2, спектр 2, которые совпадают по положению с максимумами в спектре излучения MBQ, сдвинутом батофлорно на 4 нм (рис. 1, спектр 4). При наблюдении на длине волны 408 нм, в области излучения NA флуорофора, спектр возбуждения люминесценции (рис. 2, спектр 3) совпадает со спектром поглощения СВ44N в целом, а при наблюдении в области коротковолнового пика 372 нм, где NA не излучает, в спектре возбуждения исчезает длинноволновое плечо 360–390 нм (рис. 2, спектр 4), при-

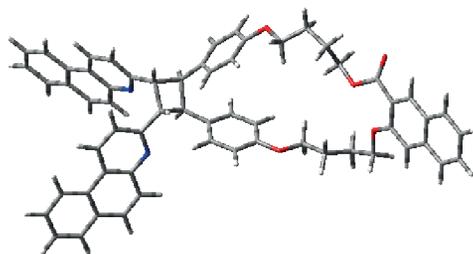


Рис. 3. Структура циклобутана СВ44N, оптимизированная на уровне M06-2X/6-31G\*.

надлежащее NA, и спектр становится похожим на спектр поглощения модельного MBQ (рис. 1).

Очевидно, что максимумы 319, 333 и 349 нм в спектрах возбуждения флуоресценции СВ44N (рис. 2, спектры 3, 4), и коротковолновые максимумы 354 и 372 нм в “полном” спектре излучения циклобутана (рис. 2, спектр 2) относятся к BQ заместителям. Наблюдаемые эффекты свидетельствуют о наличии ПЭ BQ → NA. В соответствии с этим, при наблюдении за излучением донора энергии (BQ), в спектре возбуждения циклобутана СВ44N видны полосы только донора, а при наблюдении за излучением акцептора энергии (NA), в спектре возбуждения видны полосы и донора, и акцептора.

Полный спектр излучения циклобутана при возбуждении светом с длиной волны 330 нм (рис. 2, спектр 2) раскладывается на два спектра – 5 и 6 на рис. 2, причем спектр 6 совпадает со спектром 1, т.е. принадлежит NA, а спектр 5 принадлежит BQ заместителям и совпадает со спектром излучения модельного MBQ, батофлорно сдвинутым на 4 нм. Из соотношения площадей (в шкале волновых чисел) спектров 5 и 6 на рис. 2, можно рассчитать, что BQ заместители вносят 20% в спектр излучения циклобутана СВ44N. С учетом того, что на долю BQ заместителей приходится 84% поглощенного света (на длине волны 330 нм), квантовый выход флуоресценции BQ в СВ44N  $\phi'_n(BQ) = 0.052$ . Это в 8.3 раз меньше, чем в модельном MBQ, т.е. флуоресценция BQ в СВ44N существенно потушена.

Аналогично, исходя из того, что NA группа вносит 80% в спектр излучения циклобутана СВ44N и на ее долю приходится 16% поглощенного света, можно рассчитать, что квантовый выход флуоресценции NA в СВ44N  $\phi'_n(NA) = 1.1$ . Это в 2.9 раза больше, чем  $\phi_n$  для модельного MNA, т.е. сенсibilизированная флуоресценция вносит основной вклад в излучение NA в СВ44N.

Структура циклобутана СВ44N была оптимизирована методом DFT на уровне M06-2X/6-31G\*. На рис. 3 показан конформер СВ44N, который образуется в реакции ФЦП EE изомера диады D44N. В этом конформере NA фрагмент максимально

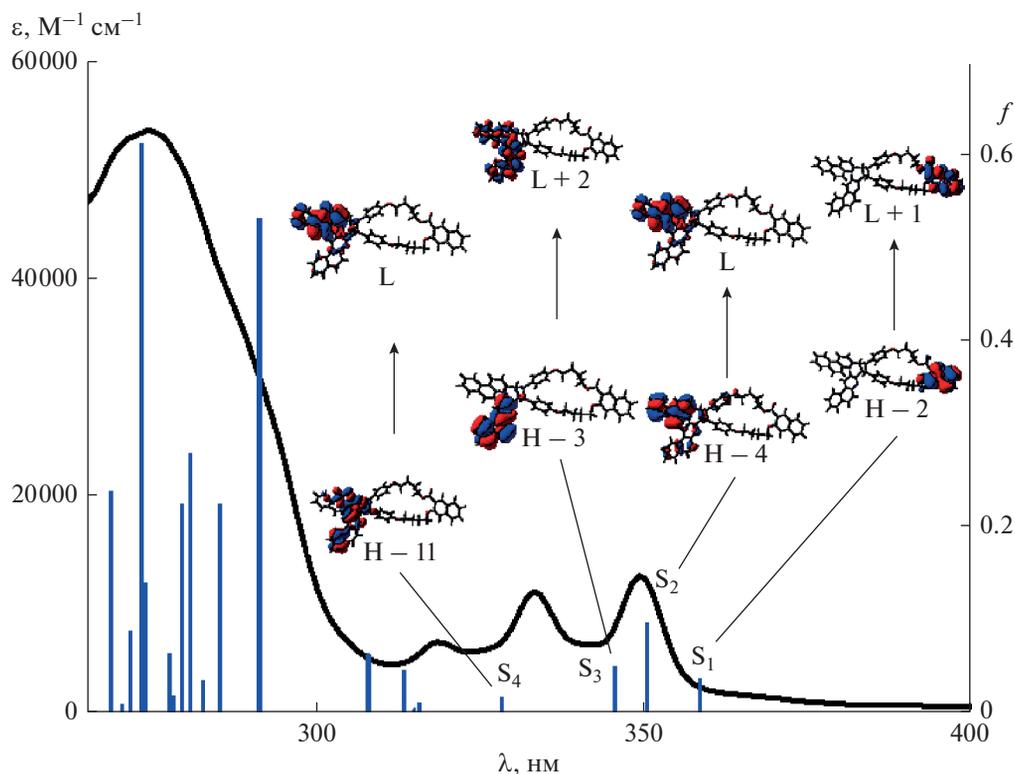
удален от циклобутанового кольца. Расчет показывает, что один BQ заместитель находится на расстоянии 1.74 нм от NA фрагмента, другой – на расстоянии 1.89 нм.

Ранее при расчете тем же методом было найдено, что в циклобутане СВ14N, содержащем более короткую цепочку из одной метиленовой группы (схема 1), расстояние между центрами донорно-акцепторной пары меньше и составляет 1.44 нм [7]. Таким образом, уменьшение эффективности ПЭ при переходе от СВ14N к СВ44N согласуется с увеличением расстояния между донором и акцептором энергии в этих циклобутанах.

На рис. 4 показан экспериментальный и теоретический спектр поглощения СВ44N, рассчитанный на уровне TD-M06-2X/6-31G\*, а также структура молекулярных орбиталей (МО), переходы между которыми дают основной вклад в соответствующие возбужденные состояния. Для удобства сравнения с экспериментальным спектром, расчетный спектр сдвинут батохромно на 0.8 эВ. В табл. 1 приведены параметры рассчитанного спектра: максимум полосы поглощения, вертикальная энергия возбуждения, сила осциллятора и состав перехода.

Следует отметить, что высшая занятая МО (highest occupied, далее – H), и соседняя (H-1) орбиталь локализованы на оксифениленовых заместителях у циклобутанового ядра, а низшая вакантная МО (lowest unoccupied, далее – L) – на одном из BQ заместителей. Ближайшие к граничным орбитали, локализованные на NA фрагменте – это (H-2) и (L + 1), но переход электрона именно между этими орбиталями определяет длинноволновую полосу  $S_0 \rightarrow S_1$  (табл. 1). Это соответствует экспериментальным данным, согласно которым длинноволновый спад ДВПП циклобутана обусловлен поглощением NA фрагмента (рис. 1).

Следующие по энергии возбужденные состояния  $S_2$  и  $S_3$  обусловлены переходами электрона между МО, локализованными на BQ заместителях, рис. 4, что также соответствует экспериментальным данным. Далее идут  $\pi\pi^*$  переходы в состоянии  $S_4$ – $S_6$  (табл. 1) с участием МО (H-10) и (H-11), в которые существенные вклады вносят несвязывающие атомные орбитали атомов азота



**Рис. 4.** Спектры поглощения циклобутана СВ44N, экспериментальный (правая ось) и теоретический (левая ось, расчет методом TD-M06-2X/6-31G\*, спектр сдвинут батохромно на 0.8 эВ); показана структура молекулярных орбиталей, участвующих в указанных переходах, обозначения МО: H (highest occupied) – высшая занятая, L (lowest unoccupied) – низшая вакантная.

BQ заместителей, рис. 4. Обычно малоинтенсивные  $\pi\pi^*$  переходы маскируются соседними более интенсивными  $\pi\pi^*$  переходами.

Высоковозбужденные состояния  $S_{12}$  и  $S_{13}$  связаны с переходами электрона между занятыми орбиталями (H-1), (H) и вакантными орбиталями (L + 7), (L + 9), локализованными на оксифениленовых заместителях; эти состояния лежат по энергии выше  $S_1$  состояния на 0.96 и 0.98 эВ, соответственно, что согласуется с положением ДВПП анизолы, см. выше.

Согласно экспериментальным данным, СВ44N не раскрывается при облучении светом 372 нм в полосе поглощения NA группы, т.е. возбуждение NA группы не приводит к реакции ретро-ФЦП. Отсюда следует вывод, что отсутствует ПЭ с  $NA^*$  на циклобутан.

Очевидно, что ПЭ с  $BQ^*$  на циклобутан происходит в  $S_2$  (и  $S_3$ )  $\pi\pi^*$ -возбужденном состоянии, локализованном на BQ группе, поскольку облучение СВ44N в области поглощения BQ групп приводит к реакции ретро-ФЦП.

Кроме BQ заместителей, СВ44N имеет оксифениленовые заместители у циклобутанового ядра. Заселение высоколежащих  $\pi\pi^*$  возбужденных

состояний, локализованных на этих заместителях, также может приводить к реакции ретро-ФЦП. Этот вывод сложно подтвердить экспериментально, поскольку невозможно селективно возбудить оксифениленовые группы. Малоинтенсивные полосы поглощения этих групп в коротковолновой области спектра перекрываются интенсивными полосами поглощения BQ заместителей и NA группы, рис. 1. Из соотношения молярных показателей поглощения модельных соединений MBQ, MNA и анизолы можно оценить, что, например, на длине волны 260 нм BQ, NA и оксифениленовые группы поглощают 83, 11 и 6% света, соответственно, поэтому доля циклобутана, который может раскрыться в результате возбуждения оксифениленовых групп светом 260 нм, лежит в пределах ошибки измерения  $\Phi_{ГРСА}$ .

На рис. 5 показана диаграмма термов, на которой суммированы полученные экспериментальные и расчетные данные.

Для возбужденного  $MBQ^*$  существует два канала дезактивации – излучательный с константой скорости  $k_{fl}$  и безызлучательный с константой скорости  $k_{nr}$ , рис. 5. Поскольку время жизни

**Таблица 1.** Теоретический спектр поглощения циклобутана СВ44N: максимум полосы ( $\lambda_{\max}$ ) и соответствующая вертикальная энергия возбуждения ( $E_v$ ), сила осциллятора ( $f$ ) и состав перехода, расчет методом TD-M06-2X/6-31G\*, спектр сдвинут в сторону низких энергий на 0.8 эВ

Состояние <sup>a</sup>	$\lambda_{\max}$ , нм	$E_v$ , эВ	$f$	Состав <sup>b</sup>	%
S <sub>1</sub>	358	3.46	0.0365	H-2 → L + 1	81
S <sub>2</sub>	350	3.54	0.0966	H-4 → L	43
S <sub>3</sub>	345	3.59	0.0498	H-3 → L + 2 H-3 → L + 4	30 17
S <sub>4</sub>	328	3.78	0.0169	H-11 → L	47
S <sub>5</sub>	316	3.93	0.0101	H-6 → L H-10 → L + 2	20 18
S <sub>6</sub>	315	3.94	0.0041	H-10 → L + 2	28
S <sub>7</sub>	313	3.96	0.0454	H-3 → L + 2 H-3 → L + 4 H-5 → L + 2	29 25 17
S <sub>8</sub>	308	4.03	0.0629	H-7 → L + 1 H-2 → L + 5	57 26

<sup>a</sup> Даны восемь низших синглетных возбужденных состояний с  $\lambda_{\max} > 300$  нм; обозначения МО: H (highest occupied) – высшая занятая, L (lowest unoccupied) – низшая вакантная. <sup>b</sup> Приведены одноэлектронные переходы с вкладом более 15%.

MBQ\*  $\tau = 6.61$  нс и  $\phi_{fl} = 0.43$  [7], получаем  $k_{fl} = \phi_{fl}/\tau = 6.54 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$  и  $k_{nr} = 8.66 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ .

Для возбужденного флуорофора BQ\* в составе СВ44N к этим двум процессам дезактивации, для которых, предположительно, сохраняются константы  $k_{fl}$  и  $k_{nr}$ , добавляются два дополнительных процесса, приводящие к тушению BQ\* – это ПЭ на NA группу с константой скорости  $k_{ET}$  (и квантовым выходом  $\phi_{ET}$ ) и ПЭ на циклобутановое ядро с константой скорости  $k_R$  (и квантовым выходом  $\phi_R$ ), который инициирует реакцию ретро-ФЦП, рис. 5. Суммарную эффективность тушения BQ\* по этим двум каналам можно определить как  $\phi_Q = (\phi_{ET} + \phi_R) = 1 - \phi'_{fl}/\phi_{fl}$ , где  $\phi_{fl}$  и  $\phi'_{fl}$  – квантовые выходы излучения флуорофора в свободном состоянии и при наличии тушения. Используя MBQ в качестве модели свободного флуорофора с  $\phi_{fl} = 0.43$  и рассчитанное выше для BQ в СВ44N значение  $\phi'_{fl}(BQ) = 0.052$ , получаем  $\phi_Q = 0.88$ .

Из тушения BQ\* можно найти только суммарную эффективность тушения  $\phi_Q$ , но не ее составляющие  $\phi_{ET}$  и  $\phi_R$ . Раздельно эти параметры можно оценить из других данных. Поскольку следствием ПЭ является как тушение донора, так и

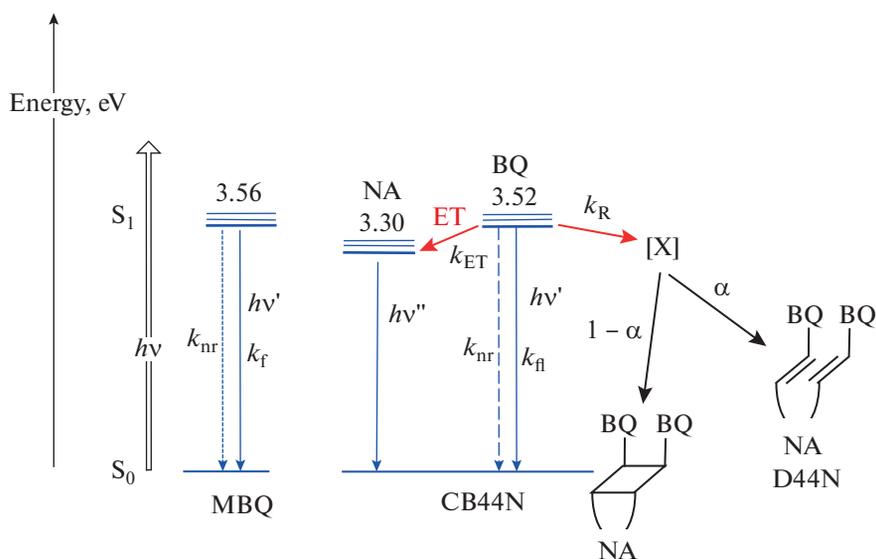
сенсбилизация акцептора, эффективность ПЭ  $\phi_{ET}$  можно рассчитать исходя из увеличения квантового выхода флуоресценции акцептора (в данном случае – NA):

$$\phi_{ET} = \left( \phi'_A / \phi_A - 1 \right) A_A / A_D,$$

где  $\phi'_A$  и  $\phi_A$  – квантовые выходы излучения акцептора в присутствии донора и в свободном состоянии,  $A_A/A_D$  – отношение оптических плотностей акцептора и донора энергии на длине волны возбуждения. Все необходимые параметры известны, см. выше, получаем  $\phi_{ET} = 0.36$ , после чего находим  $\phi_R = \phi_Q - \phi_{ET} = 0.52$ . Отсюда получаем значения констант скоростей  $k_{ET} = 4.54 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$  и  $k_R = 6.55 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ , что на порядок больше констант скоростей спонтанных процессов в свободном BQ (в MBQ).

По теории Фёрстера [15], константа скорости ПЭ  $k_{ET}$  определяется временем жизни донора ( $\tau_D$ ), радиусом Фёрстера ( $R_0$ ) и расстоянием между донором и акцептором ( $R$ ):

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \left[ \frac{R_0}{R} \right]^6.$$



**Рис. 5.** Диаграмма термов для MBQ и CB44N, указаны энергии 0–0 переходов, рассчитанные по пересечению спектров поглощения и излучения, показаны излучательные и безызлучательные переходы; ET (energy transfer) – перенос энергии, X – интермедиат реакции ретро-ФЦП; обозначения параметров даны в тексте.

Ранее для донорно-акцепторной пары BQ–NA был рассчитан интеграл перекрытия по модели Фёрстера  $J = 8.9 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^4$  [7]. С использованием этого параметра и среднего значения ориентационного фактора  $\kappa^2 = 2/3$ , получаем для пары BQ–NA радиус Фёрстера  $R_0 = 2.01 \text{ nm}$ . С учетом рассчитанного значения  $k_{\text{ET}}$ , получаем среднее расстояние между BQ и NA в CB44N  $R = 1.67 \text{ nm}$ , что согласуется с результатами квантовохимических расчетов, согласно которым в максимально развернутом конформере циклобутана расстояние BQ–NA равно 1.74 и 1.89 нм для разных BQ заместителей, см. выше.

Квантовый выход реакции ретро-ФЦП, измеренный по кинетике спектральных изменений,  $\phi_{\text{ррса}} = 0.11$ , что меньше рассчитанного квантового выхода  $\phi_{\text{R}} = 0.52$ , т.е. основная часть энергии возбуждения диссипирует, не приводя к раскрытию циклобутана. По-видимому, в результате ПЭ на циклобутановое ядро сначала образуется интермедиат X, и квантовый выход  $\phi_{\text{R}}$  характеризует именно этот первичный процесс, рис. 5. Далее некоторая часть X, определяемая фактором распределения  $\alpha$ , превращается в диаду, остальная часть  $(1-\alpha)$  возвращается в исходный циклобутан, рис. 5. Из соотношения  $\phi_{\text{ррса}}/\phi_{\text{R}}$  получаем значение  $\alpha = 0.21$ .

Известно, что циклобутаны с вицинальными ароматическими заместителями, например, производными карбазола, проявляют эксимерную флуоресценцию при наличии дополнительного мостика, обеспечивающего более близкое расположение заместителей друг к другу (карбазолофаны) [16]. Для исследуемого ряда циклобутанов

также нельзя полностью исключить возможность образования эксимера между двумя BQ заместителями, поскольку экспериментально наблюдаются основные характеристики эксимера – батофлорно сдвинутый спектр флуоресценции (который в данном случае приписывается излучению NA) при сохранении спектра возбуждения флуоресценции BQ.

В любом случае, и образование эксимера, и ПЭ от BQ к NA, являются конкурентными процессами по отношению к реакции ретро-ФЦП. Для выяснения детального механизма реакции ретро-ФЦП и возможных конкурентных процессов необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические исследования.

Ранее тушение BQ в циклобутане CB14N было приписано ПЭ  $\text{BQ} \rightarrow \text{NA}$ , без учета вклада ПЭ на циклобутановое ядро [7]. Учет этого канала тушения по приведенному выше алгоритму дает следующие параметры для CB14N:  $\phi_{\text{Q}} = 0.95$ ,  $\phi_{\text{ET}} = 0.5$ ,  $\phi_{\text{R}} = 0.45$ . Для CB14N  $\phi_{\text{ррса}} = 0.079$ , поэтому фактор распределения в интермедиате X для этого циклобутана  $\alpha = 0.18$ , что близко к значению для CB44N.

Таким образом, при переходе от CB14N к CB44N эффективность ПЭ  $\phi_{\text{ET}}$  уменьшается от 0.5 до 0.36, при этом увеличиваются как  $\phi_{\text{R}}$ , от 0.45 до 0.52, так и  $\phi_{\text{ррса}}$ , от 0.079 до 0.11. Это согласуется с выводом, что в рассматриваемом ряду родственных циклобутанов процесс ПЭ  $\text{BQ} \rightarrow \text{NA}$  конкурирует с реакцией ретро-ФЦП и приводит к снижению ее эффективности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства тетразамещенного циклобутана СВ44N, имеющего у одной из сторон четырехчленного цикла два одинаковых вицинальных бензо[f]хинолиновых (BQ) заместителя, а у противоположной стороны цикла – две вицинальные фенильные группы с окси-заместителями в *para*-положении, которые связаны с удаленным нафтиленовым (NA) каркасом тетраметиленовыми “мостиками”.

В циклобутане СВ44N под действием света, приводящего к возбуждению BQ заместителей, наблюдается индуктивно-резонансный (Фёрстеровский, FRET) перенос энергии (ПЭ) от BQ\* к NA, приводящий к тушению BQ\* и сенсбилизации NA, а также реакция раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП). Предполагается, что ретро-ФЦП инициируется процессом ПЭ от BQ\* на циклобутановое ядро, в результате которого образуется интермедиат X. Далее некоторая часть X превращается в диаду, остальная часть возвращается в исходный циклобутан. Соотношение между двумя каналами превращения X характеризуется фактором распределения  $\alpha$ .

Квантовохимические DFT расчеты показали, что расстояние между центрами донорно-акцепторных пар BQ-NA в СВ44N увеличивается по сравнению с циклобутаном СВ14N, имеющим более короткий метиленовый мостик. Увеличение расстояния между BQ и NA коррелирует с уменьшением эффективности переноса энергии BQ → NA и увеличением квантового выхода реакции ретро-ФЦП. Полученные данные, а также сравнение свойств серии родственных циклобутанов показывают, что ПЭ BQ → NA является процессом, конкурирующим с реакцией ретро-ФЦП, поэтому спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства циклобутанов зависят от длины метиленовых мостиков в этих соединениях.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poplata S., Troster A., Zou Y.Q., Bach T. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 9748.
2. Hoffmann N. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 1052.
3. Ramamurthy V., Sivaguru J. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 9914.
4. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 216.
5. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Potashova N.I., Li V.M. // ChemistrySelect. 2018. V. 3. P. 10651.
6. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Федулова Ю.А. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 206.
7. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Ushakov E.N. // ChemistrySelect. 2021. V. 6. P. 3218.
8. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Fedulova J.A. // Spectrochim. Acta Part A. 2022. V. 267. P. 120565.
9. Nishimura J., Nakamura Y., Hayashida Y., Kudo T. // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. P. 679.
10. Russo V., Curutchet C., Mennucci B. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 853.
11. Becker H.D. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 145.
12. Gaussian 09, Revision B.01 // M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
13. Bunker R.J., Peyerimho S.D. // Chem. Phys. 1975. V. 8. P. 56.
14. Dearden J.C., Forbes W.F. // Can. J. Chem. 1950. V. 37. P. 1305.
15. Braslavsky S.E., Fron E., Rodriguez H.B., Roman E.S., Scholes G.D., Schweitzer G., Valeur B., Wirz J. // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 1444.
16. Nakamura Y., Kaneko M., Tani K., Shinmyozu T., Nishimura J. // J. Org. Chem. 2002. V. 67. P. 8706.