

УДК 514.14

ВЛИЯНИЕ ПРОТОНИРОВАНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИС-СТИРИЛБЕНЗОХИНОЛИНОВОЙ ДИАДЫ С НАФТИЛЕНОВЫМ КАРКАСОМ И СООТВЕТСТВУЮЩЕГО ДИБЕНЗОХИНОЛИЛЦИКЛОБУТАНА

© 2023 г. М. Ф. Будыка^{а, *}, В. М. Ли^а, Н. И. Поташова^а, Т. Н. Гавришова^а, В. И. Козловский^б, И. В. Сулименков^б

^а Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^б Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук в Черноголовке, Черноголовка, Россия

*E-mail: budyka@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 28.04.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Исследованы фотофизические и фотохимические свойства протонированных форм ковалентно-связанной бифотохромной диады D44N, содержащей два стирилбензо[f]хинолиновых (SBQ) фотохрома, и соответствующего циклобутана CB44N, содержащего два бензо[f]хинолиновых (BQ) заместителя. CB44N образуется из D44N в результате обратной реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП). Диада и циклобутан содержат в качестве мостиковой группы фрагмент 3-окси-2-нафтойной кислоты (NA). Показано, что протонирование атомов азота в SBQ и BQ группах приводит к батохромным сдвигам спектров поглощения и батофлорным сдвигам спектров флуоресценции диады и циклобутана. В протонированной диаде квантовый выход реакции ФЦП уменьшается, предположительно, вследствие кулоновского отталкивания, которое препятствует сближению катионов протонированных SBQ фотохромов. В протонированном циклобутане квантовый выход обратной реакции раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП), наоборот, увеличивается, вследствие отсутствия конкурентного процесса переноса энергии от BQ к NA, который ранее наблюдался в нейтральном циклобутане.

Ключевые слова: диарилэтилен, стирилбензохинолин, протонированная форма, бифотохромная диада, флуоресценция, перенос энергии, фотоизомеризация, [2+2]-фотоциклоприсоединение, циклобутан

DOI: 10.31857/S0023119323050029, EDN: MSSPWW

Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) широко используется как в фундаментальных фотохимических исследованиях, так и в прикладных работах по синтетической органической химии, биохимии и химии полимеров [1–6]. Когда субстратом реакции ФЦП является диарилэтилен, в качестве продукта образуются соответствующие тетраарилциклобутаны.

Реакция ФЦП, наряду с конкурентной реакцией *транс-цис* фотоизомеризации (ФИ) фотохромов, протекает в стирилбензохинолиновых диадах, в которых два 3-стирилбензо[f]хинолиновых (SBQ) фотохрома связаны ковалентными мостиками разной структуры [7–11]. В ряду SBQ-диад в реакции ФЦП (или кросс-ФЦП, если диада содержит разные SBQ-фотохромов) образуются тетразамещенные циклобутаны, в которых у одной

из сторон циклобутанового кольца имеются два одинаковых вицинальных бензо[f]хинолиновых (BQ) заместителя. На схеме 1 реакция ФЦП показана на примере диады D44N, в результате реакции образуется циклобутан CB44N.

Обратная реакция раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП) в рассматриваемых производных циклобутана происходит при облучении светом в области длинноволновой полосы поглощения (ДВПП). Исследование фотохимических свойств SBQ-диад, в которых ковалентный мостик включает фрагмент 3-окси-2-нафтойной кислоты (NA), выявило интересную особенность, связанную с наличием этого фрагмента. Было показано, что поглощение света циклобутанами в области ДВПП обусловлено BQ заместителями, и реакция ретро-ФЦП начинается в результате переноса (перераспределения) энергии (ПЭ) от локаль-

но возбужденного ВQ заместителя на циклобутановое ядро. ПЭ приводит к последующему раскрытию циклобутана [12]. Оказалось, что с процессом ПЭ от ВQ* на циклобутановое ядро конкурирует индуктивно-резонансный (Фёрстеровский, FRET) перенос энергии от ВQ* к NA фрагменту, поскольку терм возбужденного ВQ* находится выше терма NA*. Благодаря флуоресцентным свойствам ВQ удалось измерить эффек-

тивности (квантовые выходы) обоих процессов ПЭ в циклобутане СВ44N: ПЭ на NA группу происходит с квантовым выходом $\phi_{ET} = 0.36$, а ПЭ на циклобутановое ядро – с квантовым выходом $\phi_R = 0.52$; суммарный квантовый выход тушения флуоресценции ВQ в СВ44N по обоим каналам ПЭ $\phi_Q = 0.88$ [12].

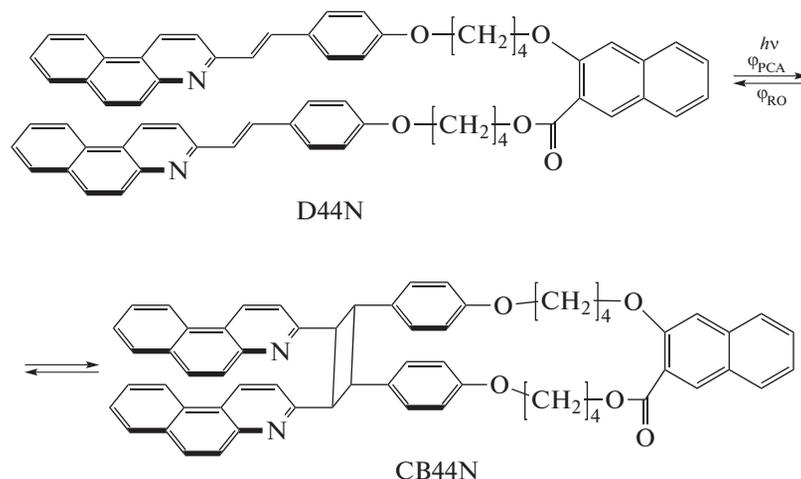


Схема 1. Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения в диаде D44N с образованием циклобутана СВ44N.

Наличие конкурентного ПЭ ВQ → NA приводит к сравнительно невысокому квантовому выходу реакции раскрытия циклобутана $\phi_{RO} = 0.11$ [9]. Фактически, NA группа является “скрытым тушителем”, который не влияет на фотохимические свойства исходной диады D44N, но “включается” после образования циклобутана СВ44N [8].

Мы предположили, что отключение конкурентного процесса ПЭ ВQ → NA может повысить эффективность реакции раскрытия циклобутанового кольца. Чтобы отключить ПЭ необходимо терм возбужденного донора энергии (ВQ*) понизить ниже терма возбужденного акцептора энергии (NA*).

Известно, что при протонировании ароматических гетероциклов происходит сдвиг спектров поглощения и люминесценции в длинноволновую область, что связано с понижением терма

возбужденного состояния гетероцикла [13]. Если при протонировании ВQ терм катиона ВQH⁺* опустится ниже терма NA*, это затруднит процесс ПЭ ВQH⁺* → NA, что приведет к ослаблению конкурентного канала диссипации энергии возбуждения и повысит эффективность реакции ретро-ФЦП.

Для проверки этого предположения в настоящей работе исследованы спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства протонированных форм диады D44N и циклобутана СВ44N, схема 1. В качестве модельных соединений использовались 3-(4-метоксистирил)бензо[f]хинолин MSBQ, 3-метилбензо[f]хинолин MBQ и метиловый эфир 3-метокси-2 нафтойной кислоты MNA, схема 2.

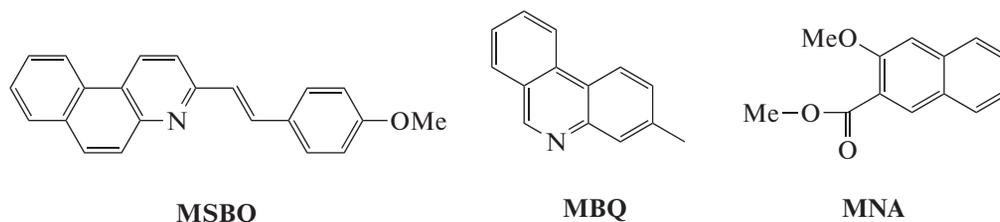


Схема 2. Структура модельных соединений, 3-(4-метоксистирил)бензо[f]хинолина MSBQ, 3-метилбензо[f]хинолина MBQ и метилового эфира 3-метокси-2 нафтойной кислоты MNA.

Исследования показали, что, действительно, в протонированном циклобутане $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+\cdot 2\text{HCl}^-$ квантовый выход реакции раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП) ϕ_{RO} увеличивается почти вдвое по сравнению с нейтральной формой. В протонированной диаде $\text{D44N}\cdot 2\text{HCl}$ квантовый выход реакции ФЦП, наоборот, уменьшается, предположительно, вследствие кулоновского отталкивания, которое препятствует сближению катионов протонированных SBQ фотохромов. При длительном фотолизе реакционных смесей обнаружено протекание побочных фотохимических реакций, выяснение природы которых требует дополнительных исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклобутан $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$ получали *in situ* путем облучения раствора (нейтральной) диады D44N светом с длиной волны 397 нм; циклобутан не поглощает на этой длине волны, поэтому образовывался количественно. Синтез диады D44N описан ранее [9]. Протонированные формы соединений получали путем добавления к 2 мл рабочего раствора 50 мкл разбавленной (0.2 M) или концентрированной HCl.

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

Для регистрации масс-спектров использовался времяпролетный масс-спектрометр высокого разрешения с ортогональным вводом ионов (О-TOF) [14]. Рабочее разрешение масс-спектрометра в описанных экспериментах составляло 25000 (FWHM). Относительная погрешность определения величин m/z пиков в масс-спектре была не хуже 8×10^{-6} . Метод ионизации – электрораспыление исследуемых растворов (ESI); использовался оригинальный самодельный ионный источник, который описан в [15, 16]. Перед регистрацией масс-спектров образцы испаряли (при комнатной температуре), сухой остаток растворяли в метаноле. Концентрация исследуемых соединений в приготовленных растворах составляла $\sim 10^{-5}$ M.

Все исследования выполнены при комнатной температуре, при красном свете, в воздушном-насыщенных растворах в этаноле с добавлением хлористого метилена в кварцевых кюветах 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 [17], точность измерения 15%.

В качестве источника света использовали светодиод LED-397 ($\lambda_{\text{max}} = 397$ нм, FWHM = 13 нм).

Ошибка измерения квантовых выходов реакций 20%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны спектры поглощения и флуоресценции модельных соединений в нейтральном растворе и при добавлении разбавленной HCl. Добавление кислоты не влияло на спектральные свойства MNA, для которого максимум ДВПП равен 344 нм, а максимум полосы излучения – 410 нм, рис. 1, спектры 1 и 2. При добавлении кислоты к MBQ наблюдался батохромный сдвиг ДВПП от 346 до 362 нм и батофлорный сдвиг спектра флуоресценции от 367 до 419 нм, причем для обоих спектров происходило сглаживание колебательной структуры, рис. 1, спектры 3, 4 (нейтральный раствор) и 5, 6 (в присутствии кислоты). Эти эффекты связаны с протонированием атома азота и образованием катиона MBQH^+ . При добавлении HCl для MNA наблюдалось небольшое уменьшение квантового выхода флуоресценции (ϕ_{fl}) от 0.5 до 0.42, а для MBQ – небольшое увеличение ϕ_{fl} от 0.43 до 0.49. Для незамещенного BQ квантовый выход флуоресценции увеличивается при протонировании [18, 19].

По пересечению нормированных спектров поглощения и излучения были определены энергии 0-0 переходов, которые составили 26640 см^{-1} (3.30 эВ) для MNA, 28715 см^{-1} (3.56 эВ) для MBQ и 26158 см^{-1} (3.24 эВ) для гидрохлорида $\text{MBQ}\cdot\text{HCl}$. Видно, что в нейтральной форме S_1 терм MBQ на 0.26 эВ выше терма MNA. В результате спектр поглощения MNA (рис. 1, спектр 1) существенно перекрывается со спектром излучения MBQ (рис. 1, спектр 4), что и обуславливает эффективный ПЭ $\text{BQ} \rightarrow \text{NA}$ в циклобутане $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$ и других циклобутанах, содержащих фрагменты BQ и NA.

В протонированной форме S_1 терм $\text{MBQ}\cdot\text{HCl}$ опускается на 0.06 эВ ниже терма MNA. Это приводит к тому, что, в отличие от спектра излучения MBQ (рис. 1, спектр 4), спектр излучения $\text{MBQ}\cdot\text{HCl}$ (рис. 1, спектр 6), практически, не перекрывается со спектром поглощения MNA (рис. 1, спектр 1), что создает предпосылки для отключения ПЭ на NA при протонировании BQ в циклобутане $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$.

Модельный хромофор MSBQ и диада D44N в нейтральной форме обладают колебательно-разрешенными ДВПП в области 330–380 нм [9], которые при добавлении разбавленной HCl теряли структуру и сдвигались батохромно в область 400–420 нм, что свидетельствовало о протонировании обоих SBQ фрагментов и образовании ди-гидрохлорида $\text{D44N}\cdot 2\text{HCl}$. Однако в циклобутане $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$ при добавлении разбавленной HCl протонировался только один BQ заместитель и образовывался лишь (моно)гидрохлорид $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}\cdot\text{HCl}$, спектр

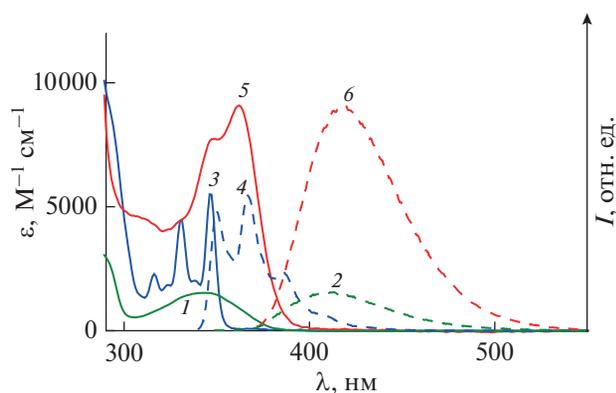


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 3, 5) и флуоресценции (2, 4, 6, нормированы относительно спектров поглощения): MNA (1, 2, возбуждение на 339 нм), MBQ (3, 4, возбуждение на 330 нм), MBQ·HCl (5, 6, возбуждение на 362 нм).

поглощения которого представлял собой сумму спектров нейтрального и протонированного ВQ хромофоров. Очевидно, пространственная близость двух ВQ заместителей, связанных жестким циклобутановым каркасом, приводит к тому, что после протонирования одного заместителя возникает кулоновский барьер, который препятствует протонированию второго заместителя. Поэтому для получения дигидрохлорида СВ44N·2HCl необходимо было использовать концентрированную HCl. В отличие от циклобутана, в диаде два SBQ фрагмента связаны между собой ковалентной цепочкой с гибкими тетраметиленовыми группами, что позволяет диаде находиться в форме развернутого конформера [9], в котором SBQ фрагменты пространственно удалены друг от друга, поэтому протонирование одного атома азота не мешает протонированию другого. Эти различия в химических свойствах диады и циклобутана были использованы при анализе масс-спектров, см. ниже.

На рис. 2 показаны спектры поглощения и флуоресценции нейтрального циклобутана СВ44N и дигидрохлорида СВ44N·2HCl. Структурированная ДВПП нейтрального циклобутана с четко выраженными вибранными полосами 319, 333 и 349 нм (рис. 2, вставка, спектр 1) обусловлена ВQ заместителями и по форме совпадает со спектром MBQ, батохромно сдвинутым на 3 нм [12]. В то же время, спектр флуоресценции СВ44N с максимумом 411 нм (рис. 2, вставка, спектр 2) обусловлен, в основном, излучением NA фрагмента, а излучение ВQ заместителей потушено на 88% и проявляется в виде небольших пиков при 354 и 372 нм на коротковолновом спаде полосы излучения [12].

Как и следовало ожидать, при протонировании ВQ заместителей в циклобутане наблюдался батохромный сдвиг ДВПП (на 23 нм) до 372 нм и сглаживание ее колебательной структуры, рис. 2, спектр 1. По сравнению с модельным MBQ·HCl,

максимум ДВПП дигидрохлорида СВ44N·2HCl батохромно сдвинут на 10 нм. Хотя в области 320–380 нм поглощают оба хромофора, и NA, и ВQH⁺, однако ДВПП дигидрохлорида СВ44N·2HCl обусловлена преимущественно поглощением катионов ВQH⁺, которые, например, на длине волны 372 нм поглощают более 98% света, как следует из соотношения молярных показателей поглощения (МПП).

Интересные эффекты наблюдались в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции дигидрохлорида СВ44N·2HCl, рис. 2. Как отмечено выше, спектр флуоресценции нейтрального СВ44N с максимумом 411 нм (см. спектр 2 на вставке на рис. 2) определяется, в основном, излучением NA группы. Для дигидрохлорида СВ44N·2HCl наблюдалось уменьшение интенсивности и небольшой батохромный сдвиг спектра флуоресценции до 415 нм, рис. 2, спектр 2. Согласно данным для модельных соединений, в этой области могут излучать как катионы ВQH⁺, так и фрагмент NA, причем эти флуорофоры имеют сравнимые квантовые выходы флуоресценции. Исходя из соотношения МПП, на длине волны возбуждения 356 нм катионы ВQH⁺ поглощают 94% света, из чего можно было предположить, что спектр флуоресценции дигидрохлорида СВ44N·2HCl будет обусловлен преимущественно излучением ВQH⁺. В таком случае, спектр возбуждения флуоресценции должен совпадать со спектром поглощения (спектр 1 на рис. 2). Однако эти спектры существенно различаются: спектр возбуждения (спектр 3 на рис. 2) близок к спектру поглощения NA группы (рис. 1, спектр 1). Из рассмотренных данных можно сделать вывод, что катион ВQH⁺, если и вносит, то небольшой вклад в флуоресценцию СВ44N·2HCl. Как и для нейтрального СВ44N, спектр излучения дигидрохлорида определяется, в основном, излучением NA группы, а флуоресценция катионов ВQH⁺ в циклобутане потушена.

Для выяснения причины тушения флуоресценции катионов ВQH⁺ в циклобутане мы исследовали влияние концентрации HCl на флуоресценцию модельного MBQ·HCl. Оказалось, что интенсивность флуоресценции MBQ·HCl уменьшается при увеличении концентрации HCl. Уменьшить эффект тушения можно применяя разбавленную HCl, однако это, как показано выше, приводит к протонированию только одного ВQ заместителя в циклобутане. Для протонирования обоих ВQ заместителей необходимо использовать концентрированную HCl, что приводит к тушению флуоресценции ВQH⁺.

Таким образом, исследование спектрально-люминесцентных свойств модельных соединений и циклобутана СВ44N в присутствии кислоты подтвердило предположение о сдвиге терма протонированного ВQH⁺ ниже терма NA, что создает

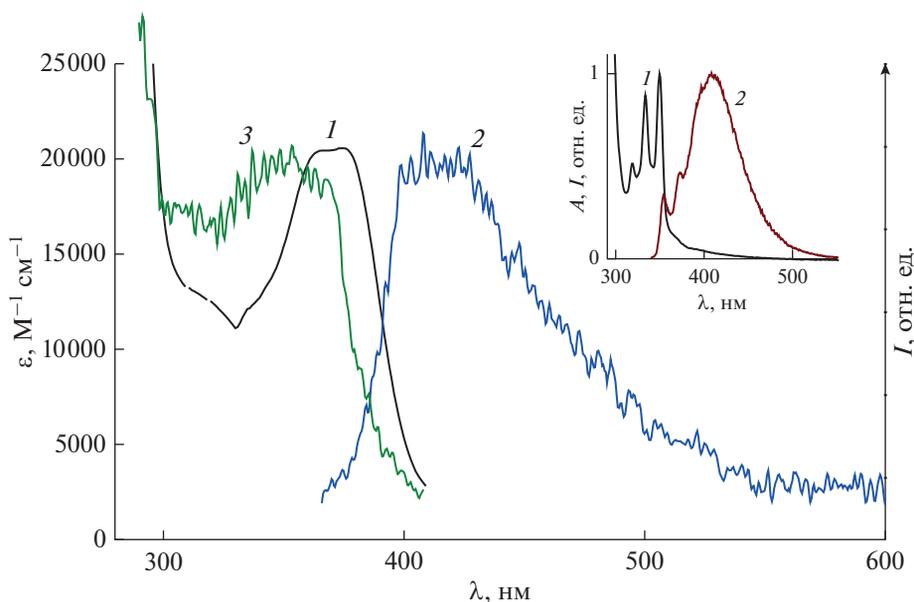


Рис. 2. Спектры дигидрохлорида циклобутана СВ44N·2HCl: спектр поглощения *1*; нормированный относительно спектра поглощения спектр флуоресценции (*2*, возбуждение на 356 нм) и возбуждения флуоресценции (*3*, наблюдение на 417 нм). Вставка: нормированные спектры нейтрального циклобутана СВ44N: *1* – поглощение, *3* – флуоресценция (возбуждение на 330 нм).

предпосылки для отключения ПЭ от BQH^+ к NA и повышения квантового выхода реакции ретро-ФЦП.

Это предположение подтвердилось при исследовании фотохимических свойств дигидрохлорида СВ44N·2HCl. Из двух хромофоров в составе дигидрохлорида (BQH^+ и NA) на длине волны 397 нм поглощает только катион BQH^+ , что позволяет селективно возбуждать его. Ожидалось, что возбуждение BQH^+ инициирует реакцию раскрытия циклобутанового кольца с образованием диады (протонированной формы).

На рис. 3 показаны спектральные изменения при облучении дигидрохлорида СВ44N·2HCl светом 397 нм. По мере фотолиза наблюдалось уменьшение коротковолновой полосы поглощения в области 270–290 нм и рост ДВПП в области 410–420 нм, что характеризовало образование дигидрохлорида диады D44N·2HCl. Кинетическая кривая изменения оптической плотности на длине волны облучения выходила на плато, которое в случае обратимых реакций характеризует фото-стационарное состояние (ФС), в данном случае $ФС_{397}$, рис. 3, вставка.

Отметим, что в диапазоне времени 0–60 с (рис. 3, спектры 1–6) наблюдались изобестические точки при 264.0 и 293.5 нм, которые затем исчезали, что свидетельствовало о протекании побочных реакций. Эти реакции проявились в виде медленных спектральных изменений при увеличении време-

ни фотолиза на порядок и более; выяснение их природы требует дальнейших исследований.

Анализ реакционной смеси методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI, электроспрей) подтвердил протекание реакции раскрытия циклобутанового кольца (ретро-ФЦП). По условиям метода регистрируются катионы, которые в данном случае являются протонированными формами соединений. Диада и циклобутан представляют собой раскрытый и циклический изомеры, имеющие одинаковый состав $C_{61}H_{50}N_2O_5$ и поэтому неразличимые по массе. Однако они легко различимы по относительной интенсивности пиков монопротонированной и дипротонированной форм. Этот эффект наблюдался ранее в масс-спектрах диад и циклобутанов с хромофорами, содержащими атомы азота, способные протонироваться [20]. Как показано выше, в растворе для получения дипротонированного циклобутана требуются более жесткие условия по сравнению с диадой, поскольку сближение двух хинолиновых ядер при образовании циклобутанового ядра затрудняет присоединение второго протона к монокатиону вследствие кулоновского отталкивания.

Протонированный молекулярный ион диады и циклобутана $(M + H)^+$ имеет состав $C_{61}H_{51}N_2O_5$ и $m/z = 891.3798$, состав двухзарядного иона $(M + 2H)^{2+}$ $C_{61}H_{52}N_2O_5$ и $m/z = 446.1938$. В масс-спектре диады максимальным является пик дикатиона, а относительная интенсивность пика катиона

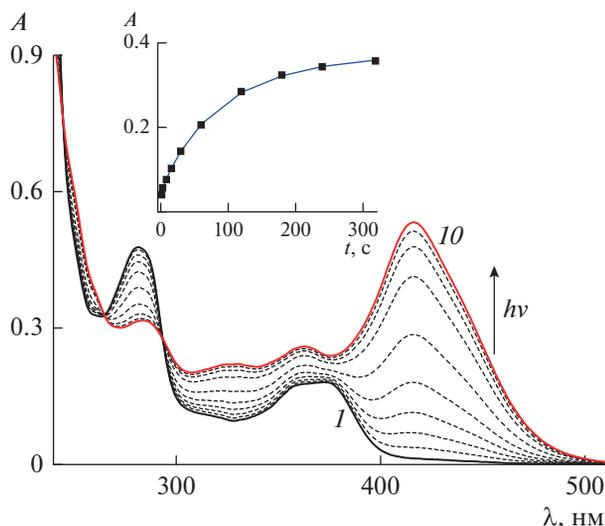


Рис. 3. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора дигидрохлорида циклобутана СВ44N · 2HCl (8×10^{-6} M) светом с длиной волны 397 нм, интенсивность 4.4×10^{-9} эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, время фотолиза (1)–(10) 0–320 с. Вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 397 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая (см. текст).

равна 9.4%, табл. 1. В масс-спектре циклобутана наблюдается обратное соотношение, максимальным является пик катиона, а интенсивность пика дикатиона равна 24.6%. В масс-спектре ΦC_{397} максимальным является пик дикатиона, табл. 1, что свидетельствует о раскрытии циклобутана в диаду, которая преобладает в реакционной смеси; по данным кинетического моделирования (см. ниже), суммарное содержание изомеров диады равно 80%.

При облучении протонированного циклобутана протекает как обратимая реакция ФЦП, схема 1, так и обратимые реакции *транс-цис* ФИ

с участием всех четырех изомеров протонированной диады, *EE*, *EZ*, *ZE* и *ZZ*, схема 3.

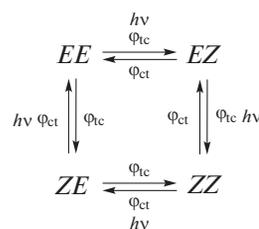


Схема 3. Цикл реакций *транс-цис* фотоизомеризации с участием четырех изомеров протонированной диады D44N.

Суммарно схемы 1 и 3 включают в себя 4 квантовых выхода реакций: квантовые выходы *транс-цис* (Φ_{tc}) и *цис-транс* (Φ_{ct}) фотоизомеризации, квантовые выходы ФЦП (Φ_{PCA}) и раскрытия циклобутана (Φ_{RO}). Для описания кинетики спектральных изменений, происходящих при фотолизе, мы использовали ту же кинетическую схему, что и для нейтральной диады [9], состоящую из системы дифференциальных уравнений (1)–(5):

$$dc_{CB}/dt = (2\Phi_{PCA}\epsilon_t c_{EE} - \Phi_{RO}\epsilon_{CB}c_{CB})I_0F. \quad (1)$$

$$dc_{EE}/dt = (\Phi_{ct}\epsilon_c(c_{ZE} + c_{EZ}) - 2\Phi_{tc}\epsilon_t c_{EE} - 2\Phi_{PCA}\epsilon_t c_{EE} + \Phi_{RO}\epsilon_{CB}c_{CB})I_0F, \quad (2)$$

$$dc_{ZE}/dt = (\Phi_{tc}\epsilon_t c_{EE} - (\Phi_{ct}\epsilon_c + \Phi_{tc}\epsilon_t)c_{ZE} + \Phi_{ct}\epsilon_c c_{ZZ})I_0F, \quad (3)$$

$$dc_{EZ}/dt = (\Phi_{tc}\epsilon_t c_{EE} - (\Phi_{tc}\epsilon_t + \Phi_{ct}\epsilon_c)c_{EZ} + \Phi_{ct}\epsilon_c c_{ZZ})I_0F, \quad (4)$$

$$dc_{ZZ}/dt = (\Phi_{tc}\epsilon_t(c_{ZE} + c_{EZ}) - 2\Phi_{ct}\epsilon_c c_{ZZ})I_0F, \quad (5)$$

где ϵ_t – МПП соответствующего хромофора на длине волны облучения; c_i – концентрация циклобутана или изомера диады (протонированных форм), I_0 – интенсивность света, $F = (1 - 10^{-A})/A$ – фотокинетический фактор, а оптическая плотность A определяется как

$$A = A_{CB} + A_{EE} + A_{ZE} + A_{EZ} + A_{ZZ}.$$

При выводе этой кинетической схемы использовалось упрощение, согласно которому реакции *транс-цис* и *цис-транс* ФИ SBQ фотохромов во всех изомерах диады протекают с одинаковыми квантовыми выходами Φ_{tc} и Φ_{ct} , соответственно (схема 3). Систему уравнений (1)–(5) решали численно, при этом минимизировали среднеквадратичную ошибку оптической плотности $\Delta A = (\sum(A_{calc} - A_{exp})^2/m)^{1/2}$, где A_{calc} – оптическая плотность, рассчитанная численным интегрированием, A_{exp} – измеренная оптическая плотность реакционной смеси, m – число экспериментальных точек на кинетической кривой. Аппроксимация считалась приемлемой, если ошибка не превы-

Таблица 1. Интенсивность пиков молекулярных моно- и дикатионов в масс-спектрах

Образец	m/z	I/I_{max} , %
D44N	446.192	100
	891.384	9.4
СВ44N	446.196	24.6
	891.387	100
ΦC_{397}	446.190	100
	891.380	16.6

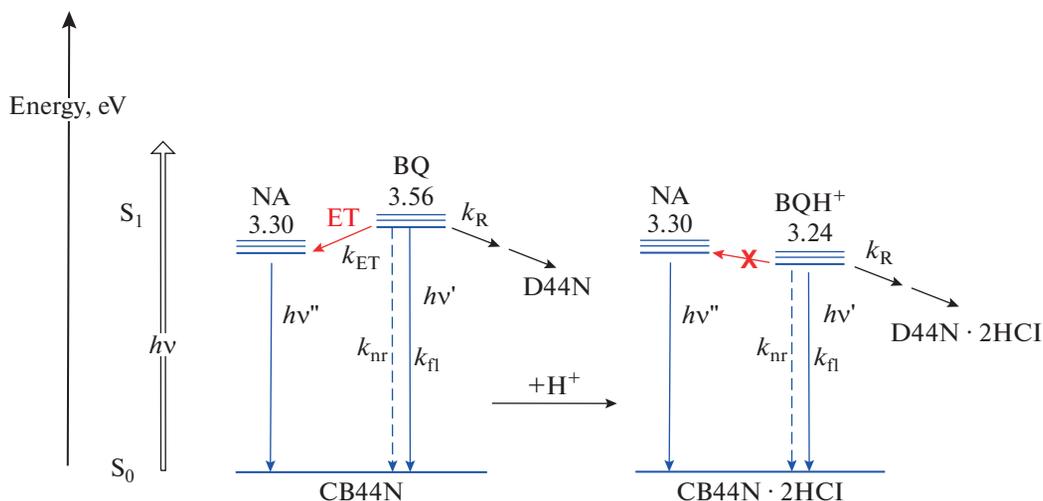


Рис. 4. Диаграмма термов для СВ44N в нейтральной и протонированной формах, указаны энергии 0-0 переходов, рассчитанные по пересечению спектров поглощения и излучения модельных соединений, показаны излучательные и безызлучательные переходы; ET (energy transfer) – перенос энергии; обозначения параметров даны в тексте.

шала точность измерения оптической плотности (0.001).

На рис. 3, вставка, показана аппроксимирующая кинетическая кривая, полученная при обработке экспериментальных данных, при этом получены следующие значения квантовых выходов для дигидрохлоридов D44N·2HCl и СВ44N·2HCl: $\phi_{ic} = 0.41$, $\phi_{ct} = 0.74$, $\phi_{PCA} = 0.012$, $\phi_{RO} = 0.21$. Для нейтральных форм D44N и СВ44N ранее полученные значения $\phi_{PCA} = 0.16$ и $\phi_{RO} = 0.11$ [9].

Таким образом, квантовый выход реакции раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП) в протонированном циклобутане увеличился почти вдвое по сравнению с нейтральной формой, как предполагается, вследствие отключения конкурентного канала диссипации энергии возбуждения. Кулоновское отталкивание положительно заряженных протонированных BQ-заместителей в циклобутане также может повышать эффективность реакции ретро-ФЦП.

Для реакции ФЦП наблюдается обратный эффект, ее квантовый выход в протонированной диаде, наоборот, уменьшился по сравнению с нейтральной формой, предположительно, вследствие кулоновского отталкивания, которое препятствует сближению положительно заряженных протонированных SBQ фотохромов в дигидрохлориде диады D44N·2HCl, что затрудняет реакцию ФЦП.

Ранее исследовалось влияние кислоты на реакцию ФЦП некоторых аза-диарилэтиленов, причем основное внимание уделялось стереохимии реакции. Например, в результате ФЦП дипиридилэтиленов в нейтральной среде или в избытке HCl образуется смесь изомерных димеров (соответствующих циклобутанов), а в присутствии

1 эквивалента HCl образуется *син*-димер с высокой селективностью; квантовые выходы реакции не приводятся [21]. Предполагается, что катион-π взаимодействие протонированного и нейтрального дипиридилэтилена приводит к образованию комплексов с ориентацией голова-к-хвосту, облучение которых дает *син*-димер. Протонированные стильбазолы также ориентируются голова-к-хвосту, что приводит к селективной реакции ФЦП с количественным образованием одного изомера циклобутана [22, 23].

На рис. 4 показана диаграмма термов для СВ44N в нейтральной и протонированной формах. В нейтральном циклобутане СВ44N терм S₁ состояния BQ находится выше терма NA, с безызлучательным (k_{nr}) и излучательным (k_{fl}) каналами дезактивации локально возбужденного BQ* конкурирует ПЭ на NA (k_{ET}) и на циклобутановое ядро (k_R); последний приводит к последующему раскрытию циклобутана в диаду D44N [12].

В дигидрохлориде СВ44N·2HCl терм протонированного катиона BQH⁺* опускается ниже терма NA, что отключает процесс ПЭ BQH⁺* → NA, но, по-видимому, не мешает ПЭ на циклобутановое ядро, инициирующего реакцию ретро-ФЦП, поскольку эффективность (квантовый выход) этой реакции увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств протонированной формы циклобутана СВ44N (СВ44N·2HCl) подтвердило предположение о возможности инверсии S₁ термов BQ к NA фрагментов и отключения переноса энергии (ПЭ) в

циклобутане от ВQ к NA. В нейтральном циклобутане СВ44N процесс ПЭ ВQ* → NA конкурирует с ПЭ на циклобутановое ядро, который инициирует реакцию раскрытия циклобутана. В протонированной форме наблюдается ожидаемый сдвиг терма S₁ состояния ВQ ниже терма S₁ состояния NA, что приводит к отключению ПЭ ВQH⁺* → NA, в результате эффективность (квантовый выход) реакции ретро-ФЦП увеличивается почти вдвое по сравнению с нейтральной формой. Некоторый вклад в этот эффект может вносить также кулоновское отталкивание протонированных ВQ-заместителей.

Для реакции ФЦП наблюдается обратный эффект, ее квантовый выход в протонированной диаде, наоборот, уменьшается по сравнению с нейтральной формой, предположительно, вследствие кулоновского отталкивания, которое препятствует сближению положительно заряженных протонированных SBQ фотохромов в дигидрохлориде диады D44N·2HCl, что затрудняет реакцию ФЦП.

В заключение отметим, что стирилбензохинолиновые диады (и подобные соединения) можно рассматривать как новый класс фотохромов, действующих по механизму реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, в таком случае диада и циклобутан являются, соответственно, открытой и закрытой формами фотохрома [20]. С этой точки зрения, протонирование позволяет сдвинуть область спектральной чувствительности в видимую область и использовать для переключения фотохрома сравнительно мягкий свет. Препятствием на пути практического применения диад как фотохромов являются побочные фотохимические реакции, выяснение природы которых требует дальнейших исследований.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственных заданий № Государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7 (синтез соединений) и 122040500059-8 (масс-спектральные исследования), спектральные и фотохимические исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант 22-23-00482) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ 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. *Doi T., Kawai H., Murayama K., Kashida H., Asanuma H.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 10533.
5. *Kashida H., Doi T., Sakakibara T., Hayashi T., Asanuma H.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 7960.
6. *Truong V.X., Li F., Ercole F., Forsythe J.S.* // ACS Macro Lett. 2018. V. 7. P. 464.
7. *Budyka M.F., Gavrishova T.N., Potashova N.I., Li V.M.* // ChemistrySelect. 2018, 3, 10651.
8. *Budyka M.F., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Ushakov E.N.* // ChemistrySelect. 2021. V. 6. P. 3218.
9. *Budyka M.F., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Fedulova J.A.* // Spectrochim. Acta Part A. 2022. V. 267. 120565.
10. *Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 216.
11. *Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Федулова Ю.А.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 206.
12. *Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Поташова Н.И., Федулова Ю.А.* // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. С. 317.
13. *Tervola E., Truong K.-N., Ward J.S., Priimagi A., Rissanen K.* // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 29385.
14. *Dodonov A.F., Kozlovski V.I., Soulimenkov I.V., Raznikov V.V., Loboda A.V., Zhou Zhen, Horwath T., Wollnik H.* // Eur. J. Mass Spectrom. 2000. V. 6. P. 481.
15. *Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Дозмороз С.А., Козловский В.И.* // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. С. 13.
16. *Kozlovski V.I., Brusov V.S., Sulimenkov I.V., Pikhtelev A.R., Dodonov A.F.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2004. V. 18. P. 780.
17. *Becker H.D.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 145.
18. *Nakamizo M.* // Spectrochim. Acta. 1966. V. 22. P. 2039.
19. *Marzocco C.J., Deckey G., Colarulli R., Siuzdak G., Halpern A.M.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 2935.
20. *Budyka M.F., Fedulova J.A., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Tovstun S.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 24137.
21. *Yamada S., Kusafuka M., Sugawara M.* // Tetrah. Lett. 2013. V. 54. P. 3997.
22. *Mondal B., Captain B., Ramamurthy V.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2011. V. 10. P. 891.
23. *Ortega G., Hernandez J., Gonzalez T., Dorta R., Briceno A.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. P. 670.