

УДК 514.14

# СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИПИРЕНИЛЦИКЛОБУТАНОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕАКЦИИ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ИЗ БИФОТОХРОМНЫХ ДИАД

© 2025 г. М. Ф. Будыка<sup>1</sup>, \*, В. М. Ли<sup>1</sup>, Т. Н. Гавришова<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 28.06.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 07.09.2024 г.

Исследованы свойства дипиренилциклобутанов **CB10** и **СВoX**, которые являются продуктами реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) соответствующих бифотохромных диад **D10** и **DoX**. По спектрам поглощения и флуоресценции в циклобутане **СВoX** выявлено наличие разных типов пиреновых заместителей с сильным и слабым взаимодействием в основном  $S_0$  и возбужденном  $S_1$  состояниях. В обоих циклобутанах наблюдается перенос энергии (ПЭ) от пиренильных заместителей на циклобутановые ядра, инициирующий реакцию раскрытия циклобутанов (ретро-ФЦП), которая происходит по механизму преддиссоциации. Фотохромная пара “**D10**–**CB10**” является примером фотохрома нового типа, работающего по механизму реакции ФЦП, и может функционировать в качестве двухканального цветотокоррелированного флуоресцентного фотопереключателя.

**Ключевые слова:** бифотохромная диада, [2+2]-фотоциклоприсоединение, циклобутан, пирен, флуоресценция, перенос энергии, преддиссоциация, фотопереключатель

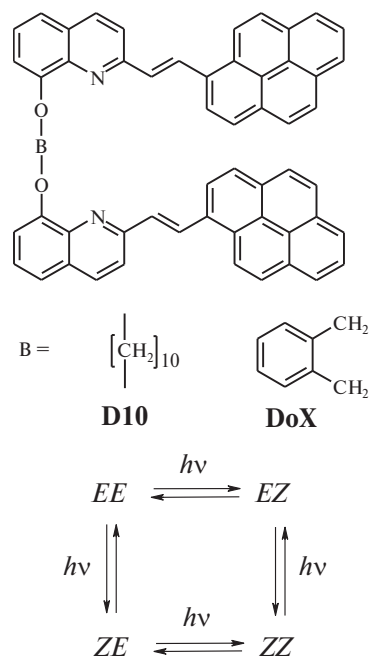
DOI: 10.31857/S0023119325010048 EDN: SPMLKY

## ВВЕДЕНИЕ

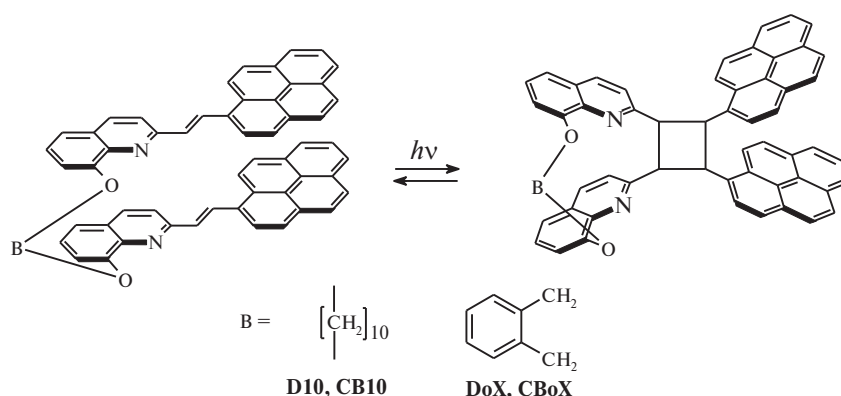
Бифункциональные диады привлекают внимание как с точки зрения исследования фундаментальных закономерностей протекающих в них процессов – образования эксимеров и эксиплексов [1, 2], переноса электрона и энергии [3–8], фотохимических реакций [9, 10], так и вследствие возможности их практического использования в разнообразных оптоэлектронных устройствах [11, 12] и для обработки цифровой информации [13–15].

Исследование бифотохромных диад, имеющих одинаковые фотохромные группы на основе 2-[2-(пирен-1-ил)этинил]-хинолина (РЕQ), но разные мостиковые группы, ковалентно связывающие РЕQ фотохромы, схема 1, выявило сходство и различие в их спектрально-люминесцентных и фотохимических свойствах [16, 17]. В диадах наблюдается реакция *транс-цис*-фотоизомеризации (ФИ) РЕQ фотохромов, схема 1, и реакция межфотохромного [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием соответствующих тетразамещенных циклобутанов, имеющих по два пиренильных заместителя, схема 2. Все реакции являются обратимыми и протекают до достижения фотостационарного состояния

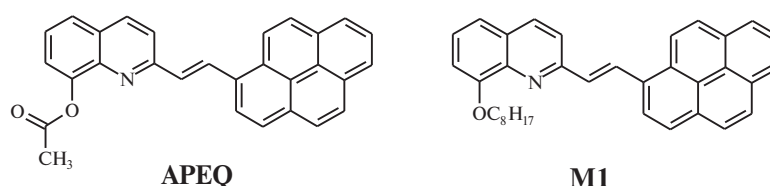
(ФС)  $PS_\lambda$ , состав которого зависит от длины волны облучения  $\lambda$ .



**Схема 1.** Структура диад **D10** и **DoX**, содержащих 2-[2-(пирен-1-ил)этинил]-хинолин (РЕQ) в качестве фотохромных групп и разные мостиковые группы, и цикл реакций фотоизомеризации с участием РЕQ фотохромов и образованием разных изомеров диад.



**Схема 2.** Реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения в *EE* изомерах диад **D10** и **DoX** (в конформации “голова-к-голове”) с образованием тетразамещенных циклобутанов **CB10** и **CBoX**.



**Схема 3.** Структура модельных PEQ фотохромов, (*E*)-8-ацетокси-2-[(2-(пирен-1-ил)этил)]-хинолина (**APEQ**) и (*E*)-8-октилокси-2-[(2-(пирен-1-ил)этил)]-хинолина (**M1**), показаны *s-транс* конформеры.

В рамках предложенного недавно механизма преддиссоциации для реакции фотоиндуцированного раскрытия циклобутанового ядра (ретро-ФЦП) [18] представляло интерес исследовать свойства циклобутанов **CB10** и **CBoX**, которые остались неизученными. Согласно механизму преддиссоциации, первой стадией реакции ретро-ФЦП является перенос энергии (ПЭ) от бокового заместителя, который возбуждается под действием света, на циклобутановое ядро [18]. ПЭ инициирует разрыв одной  $\sigma$ -связи четырехчленного кольца и раскрытие его в тетраметиленовый би-радикальный интермедиат (**BI**), который может далее или циклизироваться обратно в циклобутан, или диссоциировать на две молекулы замещенного этилена.

В циклобутанах **CB10** и **CBoX** боковыми заместителями являются пиреновые ядра, которые возбуждаются при облучении циклобутанов в области длинноволновой полосы поглощения (ДВПП). Для выявления процесса ПЭ и его эффективности (квантового выхода  $\phi_{\text{ET}}$ ) в настоящей работе исследованы спектрально-люминесцентные свойства циклобутанов в сравнении с 1-метилпиреном **MP**. Исследованы также фотохимические свойства циклобутана **CB10**. Реакция ретро-ФЦП циклобутана приводит к *EE* изомеру соответствующей диады, схема 2, который вклю-

чается в цикл реакций ФИ PEQ фотохромов, схема 1. Поэтому независимо от исходного субстрата — диады или циклобутана — кинетическая схема фотолиза включает все происходящие реакции — и ФИ, и ФЦП. В настоящей работе кинетика реакций фотолиза циклобутанов и диад была обработана в рамках уточненной кинетической схемы, которая учитывает перенос энергии между PEQ фотохромами в несимметричных *EZ* и *ZE* изомерах диад.

В качестве модельного соединения, содержащего PEQ фотохром, для диады **D10** ранее использовался (*E*)-8-ацетокси-2-[(2-(пирен-1-ил)этил)]-хинолин (**APEQ**), схема 3 [16]. В настоящей работе мы использовали другое модельное соединение, (*E*)-8-октилокси-2-[(2-(пирен-1-ил)этил)]-хинолин (**M1**), схема 3. Этот фотохром имеет ту же самую сопряженную  $\pi$ -систему, что и PEQ группы в диадах **D10** и **DoX**, и поэтому больше подходит в качестве объекта для сравнения при анализе свойств диад.

Как показали исследования, под действием света в циклобутанах **CB10** и **CBoX** наблюдается ПЭ от пиренильных заместителей на циклобутановые ядра с квантовыми выходами  $\phi_{\text{ET}} > 0.5$ . ПЭ инициирует реакцию раскрытия циклобутанов (ретро-ФЦП), которая происходит с довольно низкими квантовыми выходами  $\phi_{\text{RO}} < 0.1$ . По-

скольк  $\varphi_{\text{RO}} < \varphi_{\text{ET}}$ , сделан вывод, что образующийся на первой стадии реакции ретро-ФЦП (после разрыва первой  $\sigma$ -связи) бирадикальный интермедиат преимущественно циклизуется обратно в циклобутан, а не подвергается разрыву второй  $\sigma$ -связи и полному раскрытию цикла. По искажению колебательной структуры спектров поглощения выявлено взаимодействие пиреновых заместителей в основном  $S_0$  состоянии циклобутана **СВoX**. Показано, что фотохромная пара “**D10**–**СВ10**” является примером фотохрома нового типа, работающего по механизму реакции ФЦП, и может функционировать в качестве двухканального цветокоррелированного флуоресцентного фотопереклювателя.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельный фотохром **M1** и диада **DoX** были синтезированы по реакции конденсации соответствующих 2-метилхинолинов (2-метил-8-оксихинолина [19] и 1,10-бис[2-метил(хинолин-8-ил)окси]декана [20]) с 1-пиренкарбальдегидом в присутствии 4-нитрофенола, подробная методика синтеза будет опубликована отдельно. Синтез диады **D10** опубликован ранее [21]. Циклобутаны получали *in situ* путем облучения соответствующих диад длинноволновым светом с  $\lambda = 442$  нм.

Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Specord M-400. Флуоресцентные исследования проведены в Аналитическом центре коллективного пользования ФИЦ

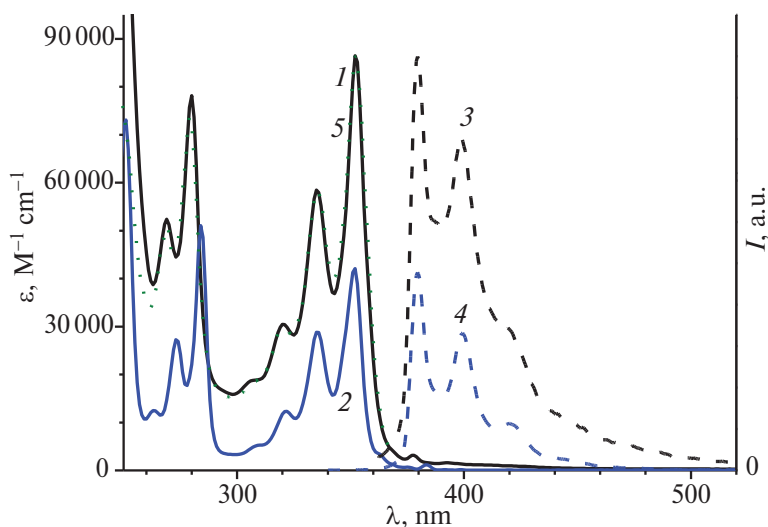
ПХФ и МХ РАН: спектры эмиссии сняты на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS-55.

Все исследования выполнены при комнатной температуре, красном свете, в воздушно-насыщенных растворах в хлористом метиле 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 [21], точность измерения 15%. В качестве источника УФ-света использовали светодиоды LED-316 ( $\lambda_{\text{max}} = 316$  нм, FWHM = 11 нм) и LED-442 ( $\lambda_{\text{max}} = 442$  нм, FWHM = 18 нм). Ошибка измерения квантовых выходов реакций  $\pm 20\%$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Спектральные свойства

На рис. 1 показаны спектры поглощения и флуоресценции циклобутана **СВ10** в сравнении с 1-метилпиреном **MP**. Во всех спектрах хорошо видна колебательная структура, что является характерным признаком пиренового ядра. Интенсивная ДВПП циклобутана **СВ10** (рис. 1, спектр 1), которая имеет максимум  $\lambda_{\text{max}} = 352$  нм и молярный показатель поглощения (МПП)  $\epsilon = 86\,500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  практически совпадает с удвоенным спектром **MP**, сдвинутым батохромно на 7 нм. Это полоса представляет собой разрешенный переход  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $L_a$  полоса) в пиреновом ядре. Важно отме-



**Рис. 1.** Спектры поглощения в хлористом метиле: 1 – циклобутан **СВ10**, 2 – 1-метилпирен **MP** (сдвинут батохромно на 7 нм); нормированные (по максимуму спектров поглощения) спектры флуоресценции: 3 – циклобутан **СВ10** (возбуждение при 352 нм), 4 – метилпирен **MP** (сдвинут батофлорно на 2 нм, возбуждение при 328 нм); 5 – нормированный спектр возбуждения флуоресценции циклобутана **СВ10** (наблюдение на 380 нм).

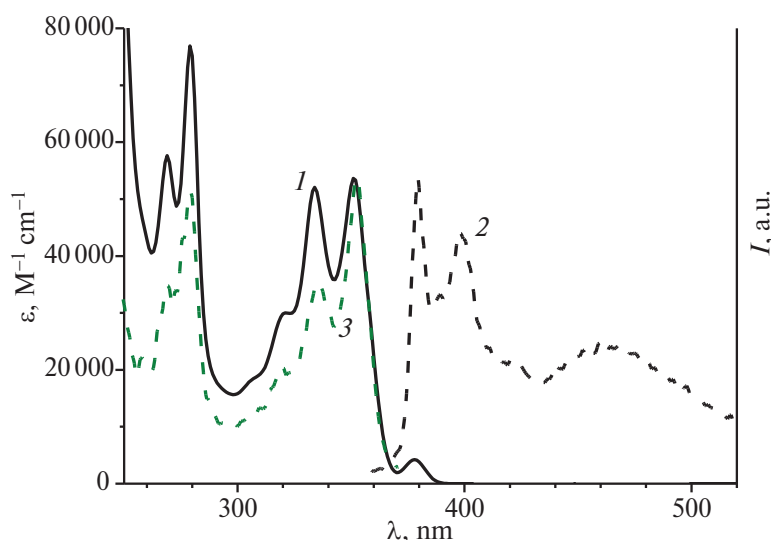


Рис. 2. Спектры циклобутана **CBoX** в хлористом метиле: 1 – поглощение; нормированные спектры: 2 – флуоресценция (возбуждение при 351 нм), 3 – возбуждение флуоресценции (наблюдение на 379 нм).

тить, что относительная интенсивность вибронных полос 0–0 и 0–1 переходов (при 352 и 335 нм) в циклобутане совпадает с таковой в **MP**, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия пиреновых заместителей в циклобутане **CB10** в основном  $S_0$  состоянии (см. ниже). Запрещенный по симметрии переход  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $L_b$  полоса) проявляется в спектре циклобутана в виде малоинтенсивного пика при 378 нм ( $\epsilon = 3160 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), рис. 1, спектр 1. Тем не менее интенсивность этого пика в **CB10** больше, чем в **MP** ( $\epsilon = 1160 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ); наличие объемного заместителя (циклобутана) в положении -1 пиренового ядра нарушает симметрию и частично снимает запрет.

Спектр флуоресценции циклобутана **CB10** (рис. 1, спектр 3), как и спектр поглощения, имеет колебательно разрешенную структуру и практически совпадает со спектром излучения **MP** (рис. 1, спектр 4), батофлорно сдвинутым на 2 нм. Максимум спектра флуоресценции  $\lambda_f = 379.5$  нм соответствует 0–0 переходу, 0–1 переход наблюдается при 398.5 нм; соотношение интенсивностей 0–0 и 0–1 переходов составляет 1.24 (в **MP** – 1.44). Спектр возбуждения флуоресценции **CB10** (рис. 1, спектр 5) совпадает со спектром поглощения.

Квантовый выход флуоресценции циклобутана **CB10**  $\phi_f = 0.055$ , что меньше, чем для **MP**,  $\phi_f = 0.17$ . В циклобутане флуоресценция пиреновых ядер потушена, эффективность (квантовый выход) тушения можно рассчитать как  $\phi_Q = 1 - \phi_D / \phi_D = 0.68$ , где  $\phi_D$  и  $\phi_D$  – квантовые выходы флуоресценции флуорофора, т.е. пирена, в присутствии

тушителя (в **CB10**) и в свободном состоянии (в **MP**).

Предполагается, что в **CB10** основной канал тушения – это ПЭ на четырехчленное кольцо, т.е. в данном случае квантовый выход (эффективность) ПЭ  $\phi_{ET} = \phi_Q = 0.68$ . Согласно механизму преддиссоциации [18], ПЭ является первой стадией реакции ретро-ФЦП для циклобутанов, в которых под действием света возбуждается  $\pi$ -система заместителя, а не  $\sigma$ -остов циклобутанового кольца.

Спектрально-люминесцентные свойства циклобутана **CBoX** заметно отличаются от свойств как **MP**, так и циклобутана **CB10**. На рис. 2 показаны спектры поглощения и флуоресценции циклобутана **CBoX**. В спектрах сохраняется колебательная структура, но нарушается соотношение интенсивностей вибронных полос. В спектре поглощения (рис. 2, спектр 1) интенсивности 0–0 (351 нм,  $\epsilon = 53\,600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) и 0–1 переходов (334 нм,  $\epsilon = 52\,100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) практически сравнялись. Интенсивность запрещенного  $S_0 \rightarrow S_1$  перехода при 378 нм выросла до  $\epsilon = 4\,260 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует о еще большем нарушении симметрии в **CBoX** по сравнению с **CB10** и **MP**.

Квантовый выход флуоресценции циклобутана **CBoX**  $\phi_f = 0.009$ . В спектре флуоресценции **CBoX** наблюдаются две полосы излучения, рис. 2, спектр 2. Длинноволновая полоса в области ~470 нм относится к диаде **DoX**, при наблюдении на длине волны 468 нм спектр возбуждения совпадает со спектром поглощения диады. Диада



присутствует в образце как примесь и образуется из циклобутана во время измерения в результате раскрытия цикла; ее примесь мало заметна в спектре поглощения, но хорошо видна в спектре излучения, поскольку диада имеет на порядок больший, по сравнению с циклобутаном, квантовый выход флуоресценции (0.24 [17] по сравнению с 0.009).

Коротковолновая полоса в области  $\sim 380$  нм характеризует излучение пиреновых заместителей в **СВоХ**. Соотношение интенсивностей 0–0 и 0–1 переходов составляет 1.21. При наблюдении на длине волны 379 нм спектр возбуждения флуоресценции **СВоХ** (рис. 2, спектр 3) имеет характерное для свободного пирена соотношение интенсивностей вибронных полос с максимальным 0–0 переходом и не совпадает со спектром поглощения.

Спектр поглощения характеризует все имеющиеся в растворе хромофоры, а спектр возбуждения флуоресценции – только излучающие хромофоры, т.е. флуорофоры. В циклобутане **СВоХ** хромофоры-флуорофоры – это пиреновые заместители, поэтому несовпадение двух спектров в данном случае свидетельствует о наличии двух типов пиреновых заместителей, одни из которых излучают и видны в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции, а другие не излучают, т.е. полностью потушены, и поэтому видны только в спектре поглощения.

По аналогии с **СВ10**, поскольку для **СВоХ**  $\varphi_{\text{н}} = 0.009$ , получаем эффективность тушения  $\varphi_{\text{Q}} = 0.95$ . Учитывая наличие разных пиреновых заместителей, кроме ПЭ на циклобутановое кольцо, для **СВоХ** можно предположить наличие других процессов тушения, которые приводят к полному тушению некоторой части заместителей и вносят вклад в наблюдаемое уменьшение  $\varphi_{\text{н}}$  для **СВоХ**. Поэтому для **СВоХ**  $\varphi_{\text{ЕТ}} < \varphi_{\text{Q}}$ , и рассчитанное значение  $\varphi_{\text{Q}} = 0.95$  является верхней границей для  $\varphi_{\text{ЕТ}}$ .

Таким образом, спектральные данные свидетельствуют о значительном взаимодействии пиреновых заместителей в циклобутане **СВоХ** в основном  $S_0$  состоянии. Ранее было показано, что пирен склонен ассоциироваться как в основном состоянии, образуя димеры и более крупные агрегаты, так и в возбужденном состоянии, образуя эксимеры [22]. Агрегация в основном состоянии приводит к уширению спектра погло-

щения, в качестве критерия этого процесса был предложен параметр  $P_A$  – соотношение МПП в максимуме и в соседнем минимуме в интенсивной колебательно-разрешенной  $L_a$  полосе [22]. Значение  $P_A$  около 3.0 указывает на отсутствие димеров (агрегатов) пирена; наличие процесса агрегации приводит к уменьшению этого параметра, например в пирен-меченом полиакриламиде величина  $P_A$  уменьшается от 2.49 до 1.41 с увеличением содержания пиреновых звеньев и усилением их взаимодействия между собой (агрегатообразования) [23].

Для **МР**  $P_A = 2.7$  (отношение МПП в максимуме 345 нм и в минимуме 335 нм), что свидетельствует об отсутствии агрегатов в разбавленном растворе пирена ( $\sim 10^{-5}$  М). Для циклобутана **СВ10**  $P_A = 2.3$  (отношение МПП в максимуме 352 нм и минимуме 343 нм), что свидетельствует о незначительном взаимодействии пиренильных фрагментов. Для циклобутана **СВоХ**  $P_A = 1.5$  (отношение МПП в максимуме 351 нм и минимуме 343 нм), что свидетельствует о существенном взаимодействии пиренильных фрагментов в этом циклобутане (см. обсуждение ниже).

По аналогии с параметром  $P_A$  для спектров поглощения предложен параметр  $P_E$ , который представляет собой отношение интенсивностей в максимуме и соседнем минимуме в спектре возбуждения флуоресценции [24]. Рассчитанные значения  $P_E$  равны 2.24 для **МР**, 2.15 для **СВ10** и 1.95 для **СВоХ**. Поскольку, в отличие от  $P_A$ , в данном случае  $P_E$  характеризует только излучающие пиреновые заместители, полученные данные свидетельствуют о незначительном взаимодействии таких заместителей в основном  $S_0$  состоянии.

Используя аналогичный подход, для характеристики взаимодействия пиренов в возбужденном  $S_1$  состоянии можно ввести параметр  $P_F$ , который представляет собой отношение интенсивностей флуоресценции в максимуме и соседнем минимуме в спектре флуоресценции. Рассчитанные значения  $P_F$  равны 2.73 для **МР**, 1.69 для **СВ10**, и 1.77 для **СВоХ**, что свидетельствует о более сильном взаимодействии (излучающих) пиреновых заместителей в возбужденном  $S_1$  состоянии, чем в основном  $S_0$  состоянии.

Известно, что отношение интенсивностей вибронных полос  $I_1/I_3$  в спектре флуоресценции пирена существенно зависит от гидрофобности/полярности растворителя и может быть исполь-

зовано как характеристика этих свойств; например, параметр  $I_1/I_3$  увеличивается от 0.58 для гексана до 1.18 для этанола и 1.87 для воды [25].

Для **МР** в хлористом метиле нами получено значение 1.44, что близко к  $I_1/I_3 = 1.35$  для незамещенного пирена в этом растворителе [25]. Для циклобутанов отношение  $I_1/I_3$  уменьшается до 1.24 для **СВ10** и 1.21 для **СВоХ**, что формально соответствует увеличению гидрофобности (уменьшению полярности) локального окружения пиреновых заместителей в циклобутанах. Однако отмечалось, что трактовать изменение параметра  $I_1/I_3$  для замещенных пиренов следует с осторожностью, поскольку в последних нарушается симметрия, что может вносить свой вклад в наблюдаемый эффект [26].

#### Фотохимические свойства

Фотохимические свойства циклобутана **СВоХ** были исследованы ранее [17]. При облучении диады **ДоХ** длинноволновым светом с  $\lambda = 442$  нм количественно образовывался циклобутан **СВоХ**, который не поглощал действующий свет, поэтому реакция **ФЦП** протекала в необратимом режиме. Однако при облучении коротковолновым светом с  $\lambda = 316$  нм циклобутан **СВоХ** подвергался реакции раскрытия цикла (ретро-**ФЦП**) с квантовым выходом  $\phi_{\text{РО}} = 0.091$ .

Для диады **Д10** также было показано, что при облучении светом в области ДВПП реакция **ФЦП** протекает в необратимом режиме с количественным образованием циклобутана **СВ10** [16]. Мы предположили, что реакция раскрытия четырехчленного цикла в **СВ10** будет протекать при облучении светом в области ДВПП циклобутана. На рис. 3. показаны спектральные изменения, происходящие при облучении циклобутана **СВ10** светом с  $\lambda = 316$  нм. По мере фотолиза уменьшались полосы поглощения циклобутана **СВ10** с одновременным ростом полос поглощения диады **Д10**, что свидетельствовало о раскрытии цикла. Спектральные изменения прекращались по достижении **ФС**  $\text{PS}_{316}$ , которому соответствует спектр 9 на рис. 3. То же самое **ФС**  $\text{PS}_{316}$  достигалось при облучении диады **Д10** светом с длиной волны 316 нм. Поскольку обе реакции, протекающие в диаде — **ФИ** и **ФЦП** — обратимы,  $\text{PS}_{316}$  характеризует “двойное” **ФС** по обеим реакциям.

Для наглядного представления наблюдаемых реакций спектральные изменения при фотолизе

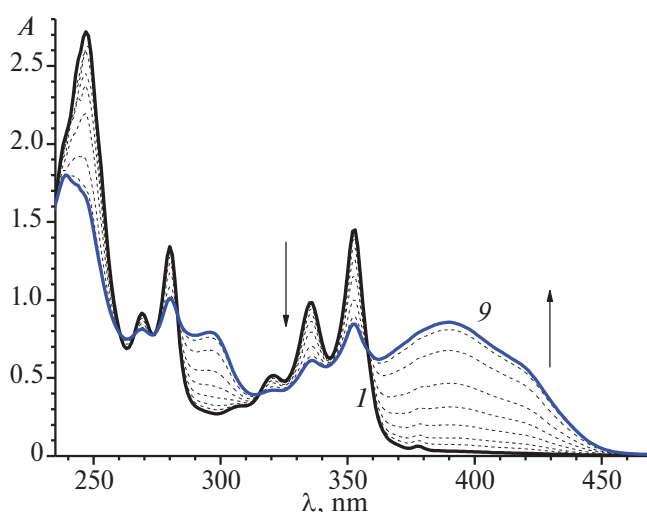
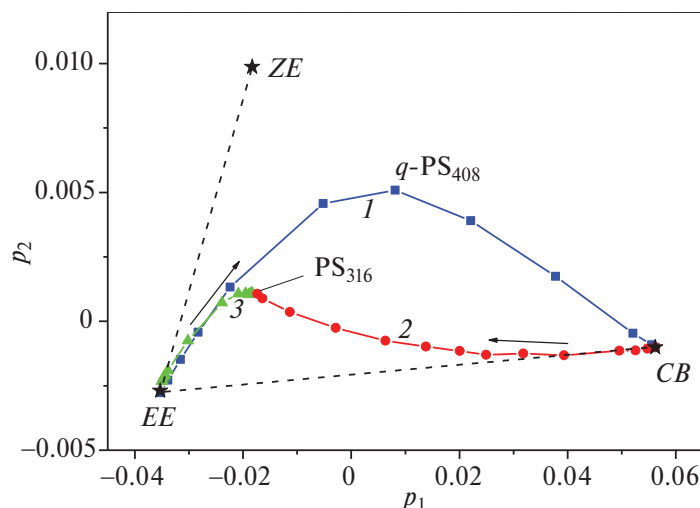


Рис. 3. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора циклобутана **СВ10** ( $1.67 \times 10^{-5}$  М) светом с длиной волны 316 нм, интенсивность  $1.07 \times 10^{-10}$  эйнштейн  $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , время фотолиза 0 (**I**) — 10 000 с (**9**).

диады и циклобутана светом с разной длиной волны были обработаны методом главных компонент (principal component analysis) [17, 27]. При анализе учитывался спектральный диапазон 260–470 нм с шагом 1 нм. На рис. 4 показан график счетов, на котором экспериментальные спектры представлены в базисе первых двух сингулярных векторов. Отмечены точки, соответствующие спектрам трех индивидуальных соединений и двух **ФС**. Спектры **ЕЕ** изомера диады **Д10** и циклобутана **СВ10** измерены экспериментально, спектр **ZE** изомера диады смоделирован с учетом спектра **Z-M1**, рассчитанного по методу Фишера [28].

Как видно на рис. 4, при фотолизе диады светом с  $\lambda = 408$  нм (данные взяты из работы [16]) основные спектральные изменения, которые характеризует первая главная компонента (вектор  $p_1$ ), связаны с реакцией **ФЦП**. Как отмечено выше, в этом случае реакция **ФЦП** протекает в необратимом режиме с количественным образованием циклобутана **СВ10**. В то же время в начале фотолиза диады **Д10** светом с длиной волны как 408 нм (кривая **I**), так и 316 нм (кривая **3**) графики идут между прямыми **ЕЕ–ZE** и **ЕЕ–СВ**, причем ближе к первой. Следовательно, под действием света в диаде протекают одновременно и реакция **ФИ**, и реакция **ФЦП**, причем вначале первая преобладает. Затем кривые плавно изгибаются в сторону точки **СВ**, до которой доходит только кривая **I**, рис. 4. Точка поворота на этой кривой соответствует квази-**ФС**  $\text{q-PS}_{408}$ , когда в реакции



**Рис. 4.** График счетов — обработка методом главных компонент (principal component analysis) спектральных изменений, происходящих при фотолизе диады **D10** светом с длиной волны 408 нм (1) и 316 нм (3) и циклобутана **CB10** светом с длиной волны 316 нм (2); спектры представлены в общем базисе двух первых сингулярных векторов  $p_1$  и  $p_2$ . Отмечены точки, соответствующие экспериментальным спектрам *EE* изомера диады **D10**, циклобутана **CB10** (*CB*), ФС  $PS_{316}$  и квази-ФС  $q-PS_{408}$ , а также модельному спектру *ZE* изомера диады (см. текст); стрелки показывают направление спектральных изменений при фотолизе.

ФИ достигается равновесие между четырьмя изомерами диады (схема 1) и реакция ФЦП становится спектрально более заметной.

При фотолизе диады **D10** светом с  $\lambda = 316$  нм кривая 3 не доходит до точки *CB*, а останавливается по достижении “двойного” ФС  $PS_{316}$ . В этой же точке останавливается кривая 2, описывающая фотолиз циклобутана **CB10** таким же светом. Важно отметить, что начальный участок кривой 2 направлен по прямой *EE*–*CB*, что свидетельствует о раскрытии циклобутана именно в *EE* изомер диады, из которого он образуется. По мере накопления в реакционной смеси этого изомера начинает спектрально проявляться реакция *транс*–*цис* фотоизомеризации РЕQ-фотохромов, и кривая 2 на рис. 4 отклоняется в сторону *ZE* изомера, останавливаясь в точке  $PS_{316}$ .

График счетов для диады **D10** по форме похож на аналогичный график для диады **DoX** (рис. 4 в статье [17]), но имеет существенное отличие. Для обеих диад график фотолиза длинноволновым светом представляет собой дугообразную кривую, точка максимума на которой по вектору  $p_2$  соответствует квази-ФС,  $q-PS_{408}$  для диады **D10** и  $q-PS_{442}$  для диады **DoX**. Для диады **D10** эта точка достигается гораздо раньше (между точками *EE* и *ZE*), чем для диады **DoX** (между точками *ZE* и *ZZ*). Положение точки квази-ФС зависит от концентраций разных хромофоров в смеси и опреде-

ляется соотношением квантовых выходов конкурирующих реакций, см. ниже.

При выводе кинетической схемы следует учесть, что при фотолизе как диады, так и циклобутана в реакционной смеси протекают одновременно четыре реакции ФИ, схема 1, и реакция ФЦП, схема 2, все реакции обратимы. Кроме того, в несимметричных *EZ* и *ZE* изомерах диады происходит внутримолекулярный ПЭ от *транс*-изомера РЕQ-фотохрома к *цис*-изомеру, характерный для мультифотохромных систем [29]. Все эти процессы учитывает модифицированная система пяти дифференциальных уравнений (1)–(5) [17, 30]:

$$dc_{EE}/dt = (\varphi_{ct}(\varepsilon_c + \varphi_{ETd}\varepsilon_t)(c_{ZE} + c_{EZ}) - 2\varphi_{tc}\varepsilon_t c_{EE} - 2\varphi_{PCA}\varepsilon_t c_{EE} + \varphi_{RO}\varepsilon_{CB} c_{CB})I_0 F, \quad (1)$$

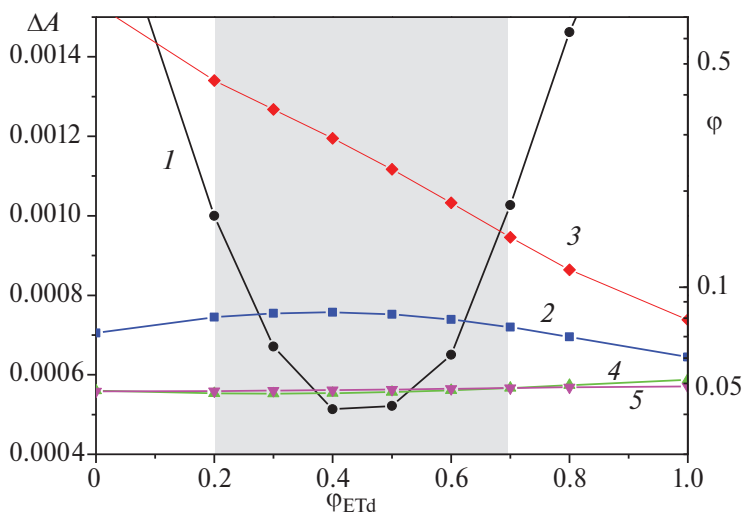
$$dc_{ZE}/dt = (\varphi_{tc}\varepsilon_t c_{EE} - (\varphi_{tc}\varepsilon_t(1 - \varphi_{ETd}) + \varphi_{ct}(\varepsilon_c + \varphi_{ETd}\varepsilon_t))c_{ZE} + \varphi_{ct}\varepsilon_c c_{ZZ})I_0 F, \quad (2)$$

$$dc_{EZ}/dt = (\varphi_{tc}\varepsilon_t c_{EE} - (\varphi_{tc}\varepsilon_t(1 - \varphi_{ETd}) + \varphi_{ct}(\varepsilon_c + \varphi_{ETd}\varepsilon_t))c_{EZ} + \varphi_{ct}\varepsilon_c c_{ZZ})I_0 F, \quad (3)$$

$$dc_{ZZ}/dt = (\varphi_{tc}\varepsilon_t(1 - \varphi_{ETd})(c_{ZE} + c_{EZ}) - 2\varphi_{ct}\varepsilon_c c_{ZZ})I_0 F, \quad (4)$$

$$dc_{CB}/dt = (2\varphi_{PCA}\varepsilon_t c_{EE} - \varphi_{RO}\varepsilon_{CB} c_{CB})I_0 F, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_i$  — МПП соответствующего хромофора (*транс*- или *цис*-изомера РЕQ-фотохрома или циклобутана) на длине волны облучения;  $c_i$  — концентрация изомера диады или циклобутана;  $\varphi_{tc}$  и  $\varphi_{ct}$  — квантовые выходы реакций *транс*–*цис* и *цис*–*транс* ФИ РЕQ-



**Рис. 5.** Влияние эффективности переноса энергии  $\phi_{ETd}$  в *ZE* и *ZE* изомерах диады **D10** на ошибку аппроксимации  $\Delta A$  (левая ось, 1) и значения квантовых выходов реакций (правая ось)  $\phi_{tc}$  (2),  $\phi_{ct}$  (3),  $\phi_{PCA}$  (4)  $\phi_{RO}$  (5); выделена область значений  $\Delta A < 0.001$ .

фотохромов соответственно;  $\phi_{PCA}$  и  $\phi_{RO}$  — квантовые выходы реакций ФЦП и раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП);  $\phi_{ETd}$  — квантовый выход ПЭ от *транс*-изомера РЕQ-фотохрома к *цис*-изомеру в *EZ* и *ZE* изомерах диады;  $I_0$  — интенсивность света,  $F = (1 - 10^{-A})/A$  — фотокинетический фактор; оптическая плотность  $A$  определяется как

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

Эта кинетическая схема выведена при следующих условиях: реакции *транс-цис* и *цис-транс* ФИ РЕQ-фотохромов во всех изомерах диады протекают с одинаковыми квантовыми выходами ( $\phi_{tc}$  и  $\phi_{ct}$ ); в несимметричных *EZ* и *ZE* изомерах диады часть энергии ( $\phi_{ETd}$ ), поглощенной *E*-РЕQ изомером, переносится на *Z*-РЕQ изомер, приводя к его сенсibilизации; оставшаяся на *E*-РЕQ изомере часть энергии  $(1 - \phi_{ETd})$  приводит к его изомеризации.

Возможность ПЭ мы оценивали по теории Фёрстера для диполь-дипольного индуктивно-резонансного ПЭ (FRET) [31]. Для свободно ориентированной модельной донорно-акцепторной пары, где *E*-**M1** является донором энергии, а *Z*-**M1** — акцептором, ранее был рассчитан радиус Фёрстера  $R_0 = 1.76$  нм [17], который определяет расстояние между донором и акцептором, при котором донор потушен наполовину, т.е.  $\phi_{ETd} = 0.5$ .

Расстояние между РЕQ-фотохромами в *ZE* и *EZ* изомерах можно оценить исходя из результатов квантовохимических расчетов по теории функ-

ционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала M06-2X, учитывающего дисперсионные нековалентные взаимодействия [21]. Минимальное расстояние между этиленовыми группами в свернутом конформере *EE* изомера диады **D10** с  $\pi$ -стэкингом равно 3.78 Å [21], максимальное расстояние в развернутом конформере — 20.20 Å. Поскольку для протекания реакции ФЦП необходимо расстояние между фотохромами не более 4.2 Å [32], и эта реакция наблюдается в *EE* изомере диады **D10**, очевидно, что существуют конформеры *ZE* и *EZ* изомеров, в которых РЕQ-фотохромовы находятся на расстоянии порядка нескольких ангстрем, что способствует внутримолекулярному ПЭ.

Квантовые выходы реакций находили путем численного интегрирования системы уравнений (1)–(5), при этом минимизировали среднеквадратичную ошибку оптической плотности  $\Delta A = (\sum (A_{calc} - A_{exp})^2 / m)^{1/2}$ , где  $A_{calc}$  — рассчитанная оптическая плотность,  $A_{exp}$  — измеренная оптическая плотность,  $m$  — число экспериментальных точек на кинетической кривой. Ошибка считалась приемлемой, если не превышала точность измерения оптической плотности (0.001).

Для определения границ изменения  $\phi_{ETd}$  было изучено влияние этого параметра на ошибку аппроксимации и квантовые выходы реакций, причем для учета всех четырех квантовых выводов был проведен совместный анализ кинетики реакций при фотолизе диады длинноволновым светом (408 нм) и фотолизе циклобутана коротко-



волновым светом (316 нм). Полученные зависимости показаны на рис. 5.

Минимальная ошибка  $\Delta A$  (0.00051) наблюдается при  $\varphi_{\text{ETd}} = 0.4$ , при этом квантовые выходы реакций равны  $\varphi_{\text{ic}} = 0.083$ ,  $\varphi_{\text{ct}} = 0.29$ ,  $\varphi_{\text{PCA}} = 0.047$ ,  $\varphi_{\text{RO}} = 0.048$ . В диапазоне ошибки  $\Delta A < 0.001$ , что соответствует изменению величины  $\varphi_{\text{ETd}}$  в пределах 0.2–0.7, средние значения квантовых выходов реакций практически совпадают с таковыми в точке минимума ошибки:  $\varphi_{\text{ic}} = 0.081$ ,  $\varphi_{\text{ct}} = 0.28$ ,  $\varphi_{\text{PCA}} = 0.047$ ,  $\varphi_{\text{RO}} = 0.048$ , при этом стандартное отклонение равно 3.9% для  $\varphi_{\text{ic}}$ , 41% для  $\varphi_{\text{ct}}$ , 1.6% для  $\varphi_{\text{PCA}}$  и 0.8% для  $\varphi_{\text{RO}}$ .

Ранее в работе [17] для диады **DoX** оптимальное значение  $\varphi_{\text{ETd}}$  определялось только по данным фотолиза длинноволновым светом, без учета реакции ретро-ФЦП. По аналогии с диадой **D10** мы для диады **DoX** также провели совместный анализ кинетики реакций при фотолизе диады длинноволновым светом (442 нм) и фотолизе циклобутана коротковолновым светом (316 нм). При этом найдено оптимальное значение  $\varphi_{\text{ETd}} = 0.44$  и получены следующие квантовые выходы реакций:  $\varphi_{\text{ic}} = 0.14$ ,  $\varphi_{\text{ct}} = 0.30$ ,  $\varphi_{\text{PCA}} = 0.019$ ,  $\varphi_{\text{RO}} = 0.087$ . Эти значения в пределах 4% совпадают с полученными ранее, за исключением квантового выхода  $\varphi_{\text{PCA}}$ , который уменьшился на 27% [17].

Как отмечено выше, сочетание квантовых выходов  $\varphi_{\text{ic}}$  и  $\varphi_{\text{PCA}}$  определяет положение точки квази-ФС на графике счетов при фотолизе диады длинноволновым светом, когда реакция ФЦП протекает в необратимом режиме. Диада **DoX**, по сравнению с диадой **D10**, имеет большее значение  $\varphi_{\text{ic}}$  (0.14 по сравнению с 0.083), но меньшее значение  $\varphi_{\text{PCA}}$  (0.019 по сравнению с 0.047), поэтому точка квази-ФС для диады **DoX** находится дальше по шкале второго вектора  $p_2$  (между точками **ZE** и **ZZ**, рис. 4 в статье [17]), чем для диады **D10** (между точками **EE** и **ZE**, рис. 4 в этой статье).

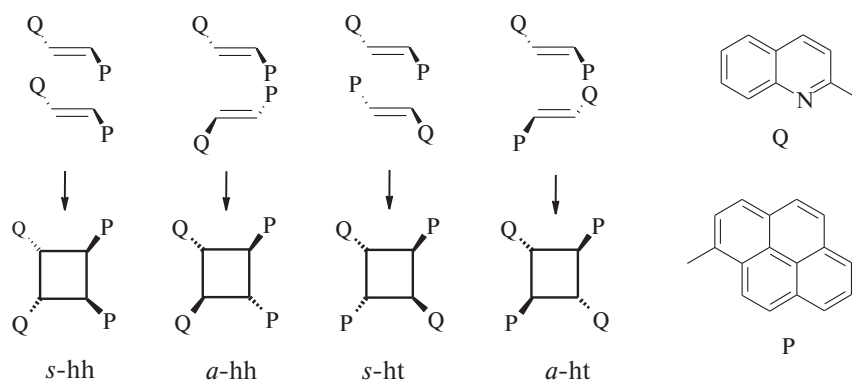
Согласно механизму преддиссоциации, реакция ретро-ФЦП начинается с переноса энергии от возбужденного бокового заместителя на циклобутановое ядро, что приводит к разрыву одной C—C  $\sigma$ -связи ядра и образованию тетраметилового бирадикального интермедиата (**BI**) [18]. Квантовый выход образования **BI**  $\varphi_{\text{BI}} = \varphi_{\text{ET}}$ . Разрыв второй C—C  $\sigma$ -связи в **BI** приводит к полному раскрытию цикла и образованию двух замещенных этиленов (в случае циклобутанов **CB10** и **СВоХ** образуются диады с двумя РЕQ-фрагмен-

тами). Если бы это был единственный канал превращения **BI**, то наблюдалось бы равенство  $\varphi_{\text{RO}} = \varphi_{\text{BI}} = \varphi_{\text{ET}}$ , однако реально  $\varphi_{\text{RO}} < \varphi_{\text{ET}}$ . Для объяснения этого факта было предположено, что только часть **BI** подвергается полному раскрытию цикла, а основная часть **BI** циклизуется обратно в циклобутан в результате геминальной рекомбинации радикалов, в таком случае отношение  $\varphi_{\text{RO}}/\varphi_{\text{ET}}$  дает фактор распределения  $\alpha$  [18]. Для **CB10**  $\varphi_{\text{ET}} = 0.68$ , откуда  $\alpha = 0.071$ , для **СВоХ** получена верхняя граница  $\varphi_{\text{ET}} < 0.95$ , откуда получаем нижнюю границу  $\alpha > 0.092$ .

Другое возможное объяснение несовпадения значений  $\varphi_{\text{RO}}$  и  $\varphi_{\text{BI}}$  состоит в том, что до образования **BI** существует еще один канал потери энергии возбуждения (кроме ПЭ), тогда  $\varphi_{\text{BI}} < \varphi_{\text{ET}}$ , что приводит к неравенству  $\varphi_{\text{RO}} < \varphi_{\text{ET}}$ . В любом случае только некоторая часть энергии возбуждения расходуется на реакцию ретро-ФЦП, а величина квантового выхода ПЭ  $\varphi_{\text{ET}}$  ограничивает возможное значение квантового выхода реакции  $\varphi_{\text{RO}}$ .

Циклобутаны **CB10** и **СВоХ** имеют одинаковые заместители у четырехчленного ядра и различаются только мостиковыми группами, связывающими два хинолиновых заместителя с противоположной стороны от пиренильных заместителей (схема 2): в **CB10** это декаметиленовая группа, в **СВоХ** — орто-ксилиленовая группа. Очевидно, разные дистальные группы приводят к разной структуре циклобутанов **CB10** и **СВоХ**, причем это различие возникает на этапе образования циклобутанов из соответствующих диад. Циклобутаны образуются из свернутых конформеров *EE* изомеров диад, которые стабилизированы за счет  $\pi$ -стэкинг взаимодействия *транс*-(*E*-) изомеров РЕQ фотохромов [17, 21], и раскрываются именно в *EE* изомеры, как свидетельствует метод главных компонент, рис. 4. Протекание реакции ФЦП и ретро-ФЦП по одному и тому же пути следует из достижения одного и того же ФС при облучении как циклобутана, так и диады светом 316 нм, рис. 4, кривые 2 и 3, а также из цикличности спектральных изменений при попеременном облучении светом с разной длиной волны, см. ниже рис. 6.

Если бы реакция раскрытия циклобутана протекала по другому пути (не по горизонтальному, а по вертикальному рассечению четырехчленного цикла на схеме 2), это означало бы реакцию метатезиса с образованием других новых продуктов распада, ковалентно-несвязанных этиленов —



**Схема 4.** Возможное расположение двух РЕQ фотохромов перед реакцией [2+2]-фотоциклоприсоединения, приводящее к образованию соответствующих изомеров тетразамещенного циклобутана.

1,2-ди(пиренил-1)этилена и 1,2-ди(хинолил-2)этилена. В этом случае реакция ретро-ФЦП протекала бы необратимо, поскольку новая реакция ФЦП между новыми этиленами имеет межмолекулярный характер (в отличие от мономолекулярного характера в диаде) и невозможна при используемых небольших концентрациях реагентов ( $\sim 10^{-5}$  М). Кроме того, появление в реакционной смеси новых хромофоров, имеющих другие спектры поглощения, привело бы к отклонению графика счетов в методе главных компонент (рис. 4) из плоскости двух сингулярных векторов, что противоречит экспериментальным данным.

В реакции ФЦП не участвуют *EZ*, *ZE* и *ZZ* изомеры диады, содержащие *цис*-(*Z*-) изомеры РЕQ фотохромов, поскольку в таком случае начальный участок кривой 2 на рис. 4 был бы направлен под углом к прямой *EE*–*СВ*, что также противоречит экспериментальным данным.

Теоретически, в реакции ФЦП двух (свободных) *транс*-(*E*-) изомеров РЕQ фотохрома возможно образование четырех изомеров циклобутана, схема 4. Если два РЕQ фотохрома перед реакцией ФЦП ориентированы “голова-к-голове” (head-to-head, hh), как показано для свернутых конформеров диад на схеме 2, то в циклобутане пиреновые заместители оказываются в положениях 1,2 четырехчленного кольца, по одну сторону кольца в *син*-изомере *s*-hh или по разные стороны кольца в *анти*-изомере *a*-hh, схема 4. Аналогично, если два РЕQ фотохрома перед реакцией ФЦП ориентированы “голова-к-хвосту” (head-to-tail, ht), то в циклобутане пиреновые заместители оказываются в положениях 1,3 четырехчленного кольца, при этом образуются два других изомера циклобутана, *син*-голова-к-хвосту *s*-ht или *анти*-

голова-к-хвосту *a*-ht, схема 4. По ориентации заместителей относительно плоскости циклобутанового кольца *s*-hh и *s*-ht представляют собой *rect* изомеры, а *a*-hh и *a*-ht – *rtct* изомеры 1,2,3,4-тетразамещенного циклобутана.

Наличие мостиковых групп, связывающих РЕQ фотохромы в диадах **D10** и **DoX**, ограничивает набор возможной ориентации этих фотохромов перед реакцией ФЦП и возможных изомеров циклобутанов. В диаде **DoX** с короткой жесткой *орто*-ксилиленовой группой возможно образование только *s*-hh изомера циклобутана **СВoX**. Более длинная и гибкая декаметиленовая группа в **D10** допускает более далекое расположение РЕQ фотохромов друг от друга, приводящее к образованию *a*-hh и *a*-ht изомеров циклобутана **СВ10**, схема 4. Однако это менее вероятное направление реакции ФЦП, поскольку в этом случае соответствующие конформеры диады **D10** будут менее стабильны вследствие ослабленного  $\pi$ -стэкинг взаимодействия между РЕQ фотохромами. Изомер *s*-ht можно исключить, поскольку в этом случае декаметиленовая цепочка должна проходить через циклобутановое кольцо.

Четырехчленное кольцо является неплоским, поэтому, кроме разных изомеров, возможны разные конформеры с аксиальным и экваториальным положением заместителей, как это показано на схеме 5 для *rect* изомера циклобутана. Переход между такими конформерами происходит вследствие инверсных колебаний циклобутанового кольца. Ковалентное связывание хинолиновых заместителей в циклобутанах может затруднить инверсные колебания и стабилизировать конформеры, в которых два вицинальных пиреновых заместителя находятся на разном расстоянии друг

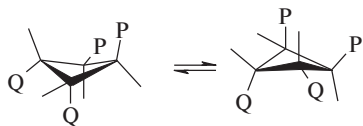


Схема 5. Возможные конформеры *rcff* изомера циклобутана с аксиальным и экваториальным положением заместителей.

от друга и поэтому по-разному взаимодействуют. Возможно, *s-hh* изомер циклобутана **СВоХ** существует в виде разных конформеров: в одном конформере пиренильные заместители удалены друг от друга и слабо взаимодействуют, что проявляется в спектре флуоресценции; в другом конформере заместители сближены, и сильное взаимодействие между ними приводит к искажению спектра поглощения и полному тушению флуоресценции. Выяснение причины различий в свойствах циклобутанов **СВ10** и **СВоХ**, имеющих близкие структуры (схема 2), требует дальнейших исследований.

Недавно было показано, что бифотохромные диады, образующие циклобутаны под действием света, можно рассматривать как новый класс фотохромов, функционирующих по механизму реакции ФЦП [18, 30]. В этом случае диада является открытым, а циклобутан — закрытым изомером фотохрома нового типа. Отметим, что соотношение между спектральными свойствами изомеров таких фотохромов можно легко предсказать, по-

скольку эти свойства определяются размерами  $\pi$ -систем ароматических заместителей [30].

Учитывая, что и диада **D10**, и циклобутан **СВ10** обладают флуоресцентными свойствами, причем их спектры излучения существенно различаются, фотохромная пара “**D10**—**СВ10**” может функционировать в качестве двухканального цветокоррелированного флуоресцентного фотопереклещателя (ФП) [12]. ФП должен под действием света обратимо переключаться между двумя состояниями, поэтому доступный синтетически, но не доступный фотохимически *ЕЕ* изомер диады **D10** не подходит в качестве одного из состояний ФП. В то же время, как видно на рис. 4, в качестве состояний ФП могут быть использованы  $PS_{316}$  и циклобутан **СВ10**. Оба эти состояния достижимы фотохимически в обратимом режиме при облучении светом с разной длиной волны.

На рис. 6 показана работа флуоресцентного ФП в случае, когда исходным состоянием является циклобутан **СВ10**. Спектр *I* (рис. 6) представляет собой спектр флуоресценции циклобутана; спектр возбуждения флуоресценции которого (рис. 6, спектр 3) совпадает со спектром поглощения (см. рис. 1). При облучении циклобутана светом 316 нм происходит фотоиндуцированное раскрытие циклобутана в диаду (реакция ретро-ФЦП). Как отмечалось выше, из-за обратимости реакции ФЦП циклобутан не полностью превра-

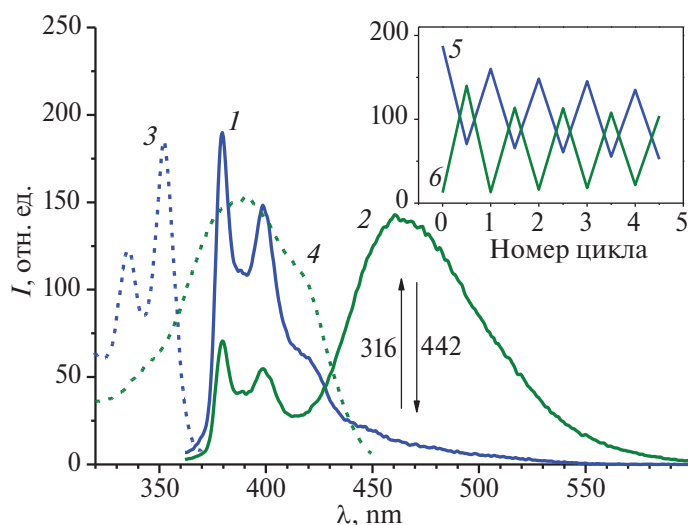


Рис. 6. Спектры флуоресценции (возбуждение при 352 нм): циклобутан **СВ10** (*I*), тот же образец после облучения светом с длиной волны 316 нм в течение 3000 с (*2*); спектры возбуждения флуоресценции: циклобутан **СВ10** (*3*, наблюдение при 380 нм), после облучения светом с длиной волны 316 нм в течение 3000 с (*4*, наблюдение при 465 нм, спектр уменьшен в 2 раза). Вставка: изменение интенсивности флуоресценции образца (возбуждение при 352 нм) на длинах волн: 380 нм (*5*) и 465 нм (*6*) при попеременном облучении светом с длинами волн 316 нм в течение 3000 с и 442 нм в течение 500 с.



щается в диаду под действием света 316 нм, а образуется  $PS_{316}$ , см. рис. 4. Спектр флуоресценции  $PS_{316}$  (рис. 6, спектр 2) представляет собой сумму спектров эмиссии циклобутана и диады, причем последняя вносит основной вклад в длинноволновую полосу спектра эмиссии  $PS_{316}$ ; при наблюдении на длине волны 465 нм спектр возбуждения флуоресценции  $PS_{316}$  (рис. 6, спектр 4) совпадает со спектром поглощения диады.

Как видно на вставке на рис. 6, при облучении светом с разной длиной волны (316 и 442 нм) интенсивность флуоресценции образца на двух каналах считывания (на длинах волн 380 нм и 465 нм) изменяется антибатно, что соответствует двухканальному цветокоррелированному флуоресцентному ФП [12].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы свойства дипиренилциклобутанов **CB10** и **СВоХ**, которые имеют одинаковые заместители у четырехчленного ядра, но различаются мостиковыми группами, связывающими два хинолиновых заместителя: в **CB10** это декаметиленовая группа, в **СВоХ** — *орто*-ксилиленовая группа. Эти циклобутаны образуются из соответствующих бифотохромных диад в реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП). Спектрально-люминесцентные свойства циклобутана **CB10** близки к таковым для модельного 1-метилпирена. В циклобутане **СВоХ** искажена колебательная структура спектров поглощения, а спектр возбуждения флуоресценции не совпадает со спектром поглощения, что выявляет взаимодействие пиреновых заместителей в основном  $S_0$  состоянии. Выявленные различия в свойствах дипиренилциклобутанов **CB10** и **СВоХ**, очевидно, обусловлены различием дистальных заместителей (мостиковых групп между двумя хинолиновыми заместителями), что приводит к различию в структуре соединений и требует дальнейших исследований.

Под действием света в обоих циклобутанах **CB10** и **СВоХ** наблюдается перенос энергии (ПЭ) от пиренильных заместителей на циклобутановые ядра, для **CB10** квантовый выход (эффективность) ПЭ  $\Phi_{ET} = 0.68$ , для **СВоХ** получена оценка верхней границы  $\Phi_{ET} < 0.95$ . ПЭ инициирует реакции раскрытия четырехчленных циклов (ретро-ФЦП), которые происходят с довольно низкими квантовыми выходами  $\Phi_{RO} < 0.1$ .

Полученные данные интерпретированы в рамках механизма преддиссоциации для реакции ретро-ФЦП: ПЭ приводит сначала к разрыву одной C—C  $\sigma$ -связи циклобутана и образованию тетраметиленового бирадикального интермедиата **VI**, который может далее или циклизироваться обратно в циклобутан, или полностью раскрыться в диаду в результате разрыва второй C—C  $\sigma$ -связи. Поскольку  $\Phi_{RO} < \Phi_{ET}$ , предположено, что основная часть **VI** циклизуется обратно в циклобутан в результате геминальной рекомбинации радикалов.

Исследованные циклобутаны и соответствующие диады являются примерами фотохромов нового типа, которые работают по механизму реакции ФЦП и для которых циклобутан является закрытым изомером, а диада — открытым изомером. Показано, что благодаря своим флуоресцентным свойствам, фотохромная пара “**D10**—**CB10**” может функционировать в качестве двухканального цветокоррелированного флуоресцентного фотопереключателя.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.ф.м.н. С.А. Товстуну, к.х.н. Т.П. Мартыанову и к.ф.м.н. В.Б. Назарову за обсуждение результатов работы.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме госзадания № 124013000686-3 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirkus M., Janssen R.A.J., Meskers S.C.J. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 17. P. 4828.
2. Margulies E.A., Shoer L.E., Eaton S.W., Wasielewski M.R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 23735.
3. Long S., Wang Y., Vdovic S., Zhou M., Yan L., Niu Y. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 18567.
4. Cho D.W., Fujitsuka M., Sugimoto A., Majima T. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 7208.
5. Wang S., Bohnsack M., Megow S., Renth F., Temps F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 2080.
6. Kucukoz B., Adinarayana B., Osuka A., Albinsson B. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 16477.
7. Letrun R., Lang B., Yushchenko O., Wilcken R., Svehkarev D., Kolodieznyi D. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 30219.



8. *Chahal M.K., Liyanage A., Gobeze H.B., Payne D.T., Ariga K., Hill J.P., D'Souza F.* // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 3855.
9. *Liang C.K., Desvergne J.P., Bassani D.M.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2014. V. 13. P. 316.
10. *Perrier A., Maurel F., Jacquemin D.* // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. P. 1173.
11. *Doddi S., Ramakrishna B., Venkatesha Y., Bangl P.R.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 56855.
12. *Kim D., Park S.Y.* // Optical Mater. 2018. P. 1800678.
13. *Szacilowski K.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 3481.
14. *Будыка М.Ф.* // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 181.
15. *Andreasson J., Pischel U.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 429. P. 213695.
16. *Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Лу В.М., Гак В.Ю., Гринева И.А.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 204.
17. *Будыка М.Ф., Лу В.М., Гавришова Т.Н.* // Химия высоких энергий. 2024. Т. 58, С. 77.
18. *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
19. *Bera S., Bera A., Banerjee D.* // Org. Lett. 2020. V. 22. P. 6458.
20. *Sahu K.B., Ghosh S., Banerjee M., Maity A., Mondal S., Paira R. et al.* // Med. Chem. Res. 2013. V. 22. P. 94.
21. *Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Лу В.М., Дозмо-ров С.А.* // Изв. АН. Сер.хим. 2023. Т. 72. С. 2013.
22. *Winnik F.M.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 587.
23. *Siu H., Duhamel J.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 15301.
24. *Seixas de Melo J., Costa T., Francisco A., Macanita A.L., Gago S., Goncalves I.S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 1370.
25. *Dong D.C., Winnik M.A.* // Photochem. Photobiol. 1982. V. 35. P. 17.
26. *Seixas de Melo J., Costa T., Miguel M.G., Lindman B., Schillen K.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 12605.
27. *Pomerantsev A.L.,* Chemometrics in Excel. Hoboken, John Wiley & Sons Inc., 2014.
28. *Fischer E.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 3704.
29. *Perrier A., Maurel F., Jacquemin D.* // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. P. 1173.
30. *Budyka M.F., Gavrishova T.N., Li V.M., Tovstun S.A.* // Spectr. Acta Part A. 2024. V. 320. P. 124666.
31. *Braslavsky S.E., Fron E., Rodriguez H.B., Roman E.S., Scholes G.D., Schweitzer G. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 1444.
32. *Chung J.W., You Y., Huh H.S., An B.K., Yoon S.J., Kim S.H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V.131. P. 8163.

## SPECTRAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF DIPYRENYLCYCLOBUTANES FORMED IN THE [2+2]-PHOTOCYCLOADDITION REACTION FROM BIPHOTOCHROMIC DYADS

M. F. Budyka<sup>a,\*</sup>, V. M. Li<sup>a</sup>, T. N. Gavrishova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS*

*Chernogolovka, Russia*

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

The properties of dipyrenylcyclobutanes **CB10** and **CBoX**, which are products of the [2+2]-photocycloaddition reaction (PCA) of the corresponding biphotochromic dyads **D10** and **DoX**, have been studied. The absorption and fluorescence spectra of cyclobutane **CBoX** revealed the presence of different types of pyrene substituents, with strong and weak interactions in the ground  $S_0$  and excited  $S_1$  states. In both cyclobutanes, energy transfer (ET) from the pyrenyl substituents to the cyclobutane rings is observed, initiating the cyclobutane opening reaction (retro-PCA), which occurs via a predissociation mechanism. The photochromic pair “**D10-CB10**” is an example of a new type of photochrome operating by the mechanism of the PCA reaction and can function as a two-channel color-correlated fluorescent photoswitch.

**Keywords:** biphotochromic dyad, [2+2]-photocycloaddition, cyclobutane, pyrene, fluorescence, energy transfer, predissociation, photoswitch