

УДК 514.14

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

© 2025 г. М. Ф. Будыка^{1,*}, В. М. Ли¹, Т. Н. Гавришова¹

¹Федеральный 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 **СВ10** и **СВоХ**, которые являются продуктами реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) соответствующих бифотохромных диад **D10** и **DoX**. По спектрам поглощения и флуоресценции в циклобутане **СВоХ** 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 предиссоциации. Фотохромная пара “**D10–СВ10**” является примером фотохрома нового типа, работающего по механизму реакции ФЦП, и может функционировать в качестве двухканального светокоррелированного флуоресцентного фотопереключателя.

Ключевые слова: бифотохромная диада, [2+2]-фотоциклоприсоединение, циклобутан, пирен, флуоресценция, перенос энергии, предиссоциация, 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)этенил]-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_λ , состав которого зависит от длины волны облучения λ .

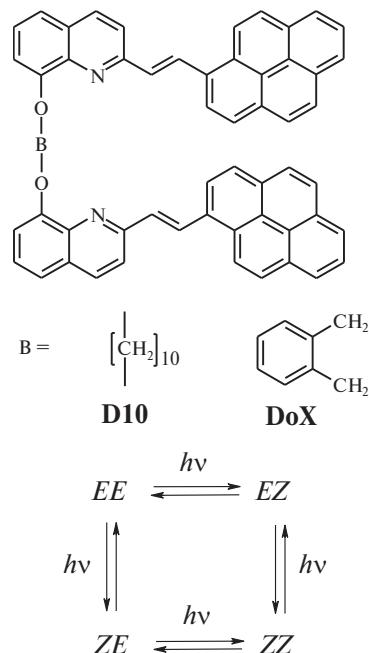


Схема 1. Структура диад **D10** и **DoX**, содержащих 2-[2-(пирен-1-ил)этенил]-хинолин (**РЕQ**) в качестве фотохромных групп и разные мостиковые группы, и цикл реакций фотоизомеризации с участием **РЕQ** фотохромов и образованием разных изомеров диад.

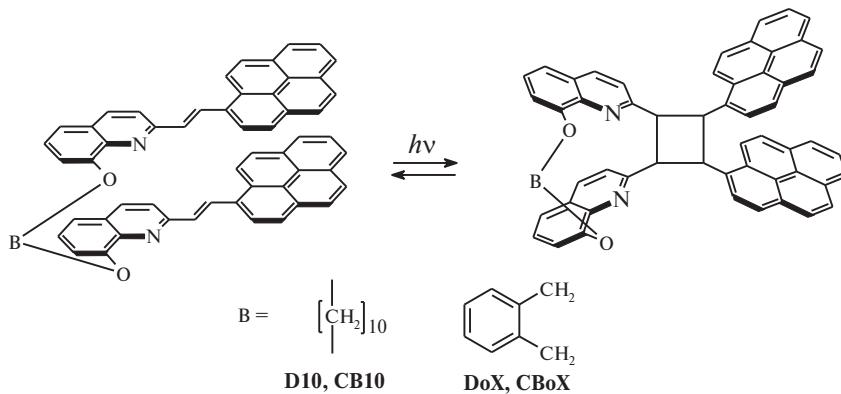


Схема 2. Реакции [2+2]-фотоциклизации в *EE* изомерах диад **D10** и **DoX** (в конформации “голова-к-голове”) с образованием тетразамещенных циклобутанов **CB10** и **CBoX**.

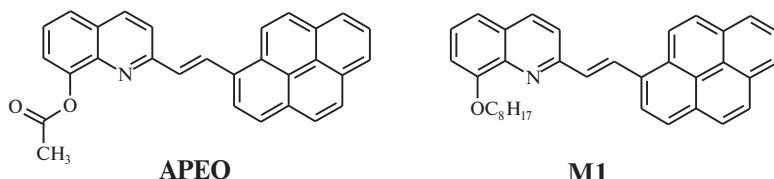


Схема 3. Структура модельных PEQ фотохромов, (*E*)-8-ацетокси-2-[(2-(пирен-1-ил)этенил]-хинолина (**APEQ**) и (*E*)-8-октилокси-2-[(2-(пирен-1-ил)этенил]-хинолина (**M1**), показаны *s-trans* конформеры.

В рамках предложенного недавно механизма предиссоциации для реакции фотоиндуцированного раскрытия циклобутанового ядра (ретро-ФЦП) [18] представляло интерес исследовать свойства циклобутанов **CB10** и **CBoX**, которые остались неизученными. Согласно механизму предиссоциации, 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 σ -связи четырехчленного кольца и раскрытие его в тетраметиленовый бирадикальный интермедиат (**BI**), который может далее или циклизоваться 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 ϕ_{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 включ-

ается 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)этенил]-хинолин (**APEQ**), схема 3 [16]. В настоящей работе мы использовали другое модельное соединение, (*E*)-8-октилокси-2-[(2-(пирен-1-ил)этенил]-хинолин (**M1**), схема 3. Этот фотохром имеет ту же самую сопряженную π -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 $\phi_{ET} > 0.5$. ПЭ инициирует реакцию раскрытия циклобутанов (ретро-ФЦП), которая происходит с довольно низкими квантовыми выходами $\phi_{RO} < 0.1$. По-

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельный фотохром **M1** и диода **DoX** были синтезированы по реакции конденсации соответствующих 2-метилхинолинов (2-метил-8-октилоксихинолина [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 метилене 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) $\varepsilon = 86\,500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 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-

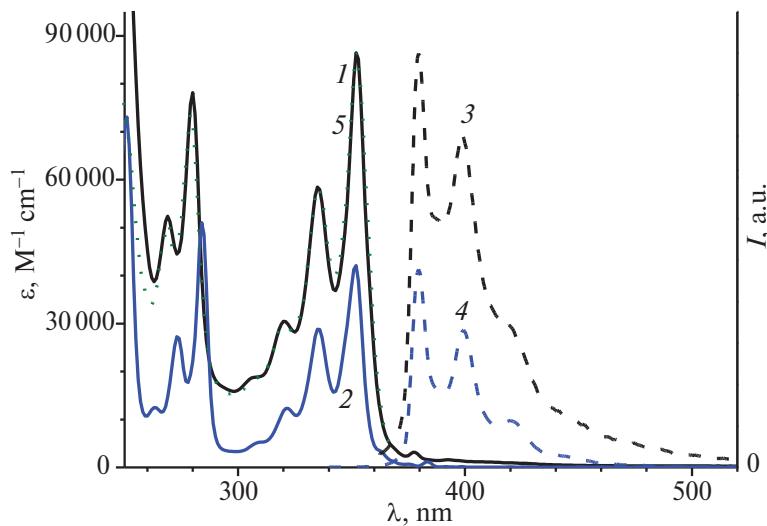


Рис. 1. Спектры поглощения в хлористом метилене: 1 – циклобутан **СВ10**, 2 – 1-метилпирен **MP** (сдвинут батохромно на 7 нм); нормированные (по максимуму спектров поглощения) спектры флуоресценции: 3 – циклобутан **СВ10** (возбуждение при 352 нм), 4 – метилпирен **MP** (сдвинут батохромно на 2 нм,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

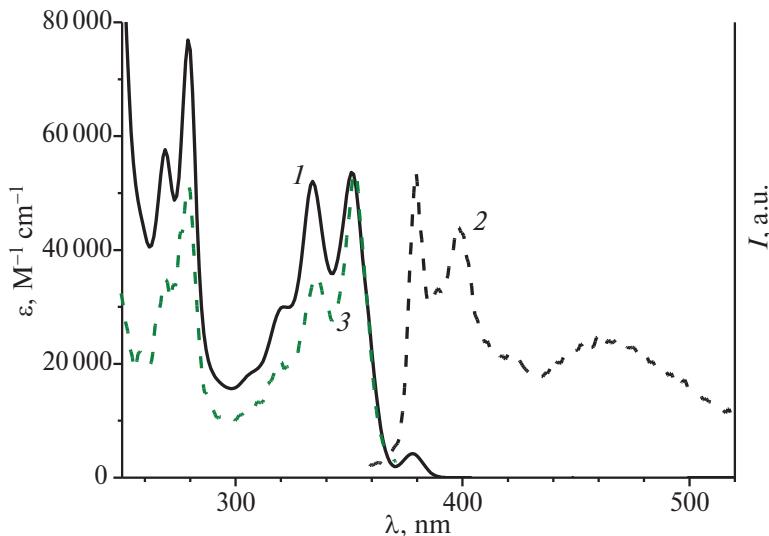


Рис. 2. Спектры циклобутана **CBoX** в хлористом метилене: 1 – поглощение; нормированные спектры: 2 – флуоресценция (возбуждение при 351 нм), 3 – возбуждение флуоресценции (наблюдение на 379 нм).

тить, что относительная интенсивность вибронных полос 0–0 и 0–1 переходов (при 352 и 335 нм) в циклобутане совпадает с таковой в **МР**, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия пиреновых заместителей в циклобутане **СВ10** 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 ($\epsilon = 3160 M^{-1} \cdot cm^{-1}$), рис. 1, спектр 1. Тем не менее интенсивность этого пика в **СВ10** больше, чем в **МР** ($\epsilon = 1160 M^{-1} \cdot cm^{-1}$); наличие объемного заместителя (циклобутана) в положении-1 пиренового ядра нарушает симметрию и частично снимает запрет.

Спектр флуоресценции циклобутана **СВ10** (рис. 1, спектр 3), как и спектр поглощения, имеет колебательно разрешенную структуру и практически совпадает со спектром излучения **МР** (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 **МР** – 1.44). Спектр возбуждения флуоресценции **СВ10** (рис. 1, спектр 5) совпадает со спектром поглощения.

Квантовый выход флуоресценции циклобутана **СВ10** $\phi_f = 0.055$, что меньше, чем для **МР**, $\phi_f = 0.17$. В циклобутане флуоресценция пиреновых ядер потушена, эффективность (квантовый выход) тушения можно рассчитать как $\phi_Q = 1 - \phi_D/\phi_D = 0.68$, где ϕ_D и ϕ_D – квантовые выходы флуоресценции флуорофора, т.е. пирена, в присутствии

тушителя (в **СВ10**) и в свободном состоянии (в **МР**).

Предполагается, что в **СВ10** 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 предиссоциации [18], ПЭ является первой стадией реакции ретро-ФЦП для циклобутанов, в которых под действием света возбуждается π -система заместителя, а не σ -остов циклобутанового кольца.

Спектрально-люминесцентные свойства циклобутана **СВ10** заметно отличаются от свойств как **МР**, так и циклобутана **СВ10**. На рис. 2 показаны спектры поглощения и флуоресценции циклобутана **СВ10**. В спектрах сохраняется колебательная структура, но нарушается соотношение интенсивностей вибронных полос. В спектре поглощения (рис. 2, спектр 1) интенсивности 0–0 (351 нм, $\epsilon = 53,600 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) и 0–1 переходов (334 нм, $\epsilon = 52,100 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) практически сравнялись. Интенсивность запрещенного $S_0 \rightarrow S_1$ перехода при 378 нм выросла до $\epsilon = 4260 M^{-1} \cdot cm^{-1}$, что свидетельствует о еще большем нарушении симметрии в **СВ10** по сравнению с **СВ10** и **МР**.

Квантовый выход флуоресценции циклобутана **СВ10** $\phi_f = 0.009$. В спектре флуоресценции **СВ10** наблюдаются две полосы излучения, рис. 2, спектр 2. Длинноволновая полоса в области ~ 470 нм относится к диаде **ДоЧ**, 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 ~ 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** $\phi_f = 0.009$, получаем эффективность тушения $\phi_Q = 0.95$. 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 ϕ_f для **СВоХ**. Поэтому для **СВоХ** $\phi_{ET} < \phi_Q$, и рассчитанное значение $\phi_Q = 0.95$ является верхней границей для Φ_{ET} .

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-

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

Для диады **D10** 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 **D10**, что свидетельствовало о раскрытии цикла. Спектральные изменения прекращались по достижении ФС PS_{316} , которому соответствует спектр 9 на рис. 3. То же самое ФС PS_{316} достигалось при облучении диады **D10** светом с длиной волны 316 нм. Поскольку обе реакции, протекающие в диаде – ФИ и ФЦП – обратимы, PS_{316} характеризует “двойное” ФС по обеим реакциям.

Для наглядного представления наблюдаемых реакций спектральные изменения при фотолизе

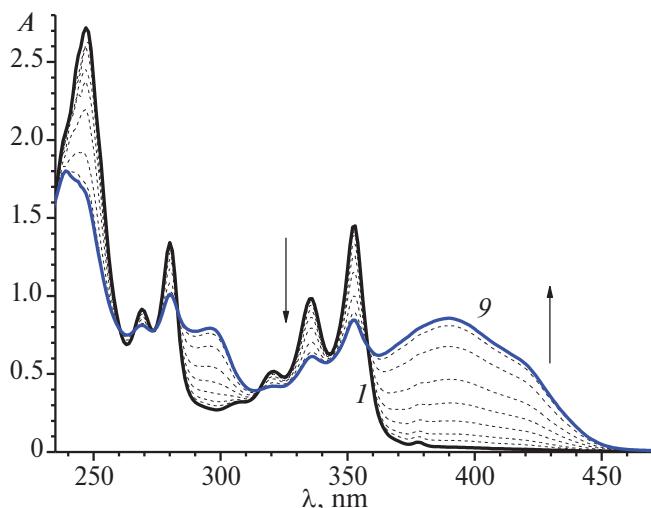


Рис. 3. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора циклобутана **СВ10** (1.67×10^{-5} М) светом с длиной волны 316 нм, интенсивность 1.07×10^{-10} эйнштейн $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, время фотолиза 0 (1) – 10 000 с (9).

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 *EE* изомера диады **D10** 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 **D10** светом с длиной волны как 408 нм (кривая 1), так и 316 нм (кривая 3) графики идут между прямыми *EE-ZE* и *EE-CB*, 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 *CB*, до которой доходит только кривая 1, рис. 4. Точка поворота на этой кривой соответствует квази-ФС $q-PS_{408}$, когда в реакции

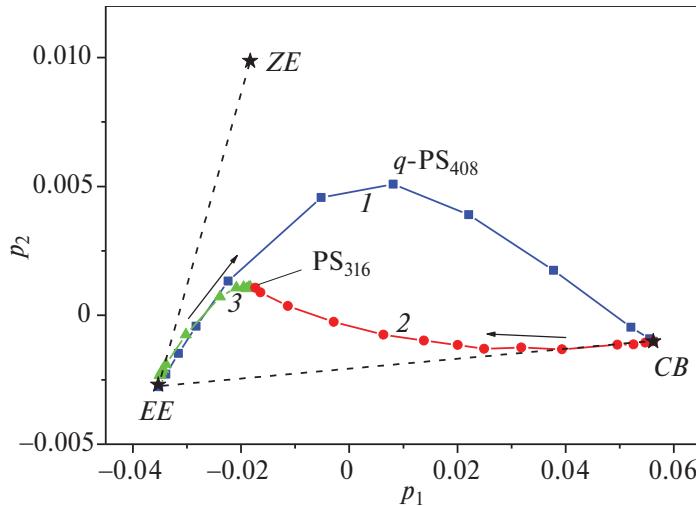


Рис. 4. График счетов – обработка методом главных компонент (principal component analysis) спектральных изменений, происходящих при фотолизе диады **D10** светом с длиной волны 408 нм (1) и 316 нм (3) и циклобутана **CB10** светом с длиной волны 316 нм (2); спектры представлены в общем базисе двух первых сингулярных векторов \$p_1\$ и \$p_2\$. Отмечены точки, соответствующие экспериментальным спектрам *EE* изомера диады **D10**, циклобутана **CB** (CB), ФС PS₃₁₆ и квази-ФС q-PS₄₀₈, 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 PS₃₁₆. 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* изомере диады, из которого он образуется. По мере накопления в реакционной смеси этого изомера начинает спектрально проявляться реакция *транс*-*цис* фотоизомеризации PEQ-фотохромов, и кривая 2 на рис. 4 отклоняется в сторону *ZE* изомера, останавливаясь в точке PS₃₁₆.

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-PS₄₀₈ для диады **D10** и q-PS₄₄₂ 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 PEQ-фотохрома к *цис*-изомеру, характерный для мультифотохромных систем [29]. Все эти процессы учитывает модифицированная система пяти дифференциальных уравнений (1)–(5) [17, 30]:

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

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

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

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

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

где \$\varepsilon_i\$ — МПП соответствующего хромофора (*транс*- или *цис*-изомера PEQ-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 PEQ-

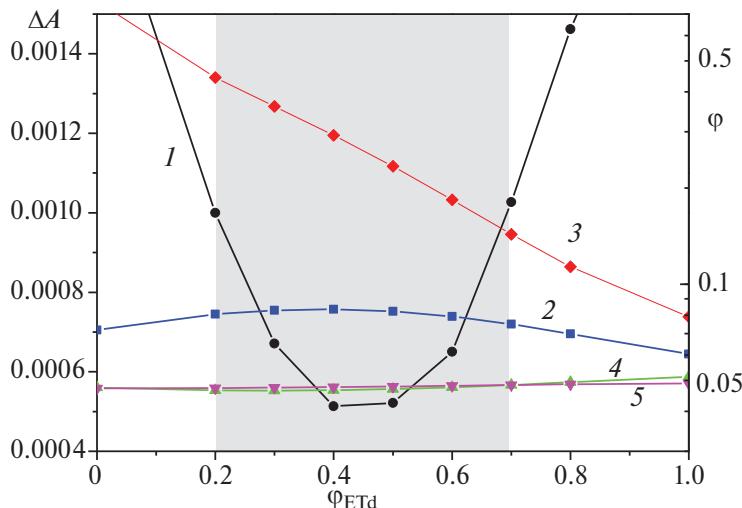


Рис. 5. Влияние эффективности переноса энергии φ_{ETd} в *ZE* и *ZE* изомерах диады **D10** на ошибку аппроксимации ΔA (левая ось, 1) и значения квантовых выходов реакций (правая ось) φ_{tc} (2), φ_{ct} (3), φ_{PCA} (4) φ_{RO} (5); выделена область значений $\Delta A < 0.001$.

фотохромов соответственно; φ_{PCA} и φ_{RO} – квантовые выходы реакций ФЦП и раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП); φ_{ETd} – квантовый выход ПЭ от *транс*-изомера PEQ-фотохрома к *цис*-изомеру в *EZ* и *ZE* изомерах диады; I_0 – интенсивность света, $F = (1 - 10^{-4})/A$ – 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 PEQ-фотохромов во всех изомерах диады протекают с одинаковыми квантовыми выходами (φ_{tc} и φ_{ct}); в несимметричных *EZ* и *ZE* изомерах диады часть энергии (φ_{ETd}), поглощенной *E*-PEQ изомером, переносится на *Z*-PEQ изомер, приводя к его сенсибилизации; оставшаяся на *E*-PEQ изомере часть энергии ($1 - \varphi_{ETd}$) 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*-М1 является донором энергии, а *Z*-М1 – 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. $\varphi_{ETd} = 0.5$.

Расстояние между PEQ-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 π-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 PEQ-фотохромы 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 $\Delta A = (\sum(A_{\text{calc}} - A_{\text{exp}})^2/m)^{1/2}$, 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 φ_{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 ΔA (0.00051) наблюдается при $\varphi_{ETd} = 0.4$, при этом квантовые выходы реакций равны $\varphi_{tc} = 0.083$, $\varphi_{ct} = 0.29$, $\varphi_{PCA} = 0.047$, $\varphi_{RO} = 0.048$. В диапазоне ошибки $\Delta A < 0.001$, что соответствует изменению величины φ_{ETd} в пределах 0.2–0.7, средние значения квантовых выходов реакций практически совпадают с таковыми в точке минимума ошибки: $\varphi_{tc} = 0.081$, $\varphi_{ct} = 0.28$, $\varphi_{PCA} = 0.047$, $\varphi_{RO} = 0.048$, при этом стандартное отклонение равно 3.9% для φ_{tc} , 41% для φ_{ct} , 1.6% для φ_{PCA} и 0.8% для φ_{RO} .

Ранее в работе [17] для диады **DoX** оптимальное значение φ_{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 $\varphi_{ETd} = 0.44$ и получены следующие квантовые выходы реакций: $\varphi_{tc} = 0.14$, $\varphi_{ct} = 0.30$, $\varphi_{PCA} = 0.019$, $\varphi_{RO} = 0.087$. Эти значения в пределах 4% совпадают с полученными ранее, за исключением квантового выхода φ_{PCA} , который уменьшился на 27% [17].

Как отмечено выше, сочетание квантовых выходов φ_{tc} и φ_{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 φ_{tc} (0.14 по сравнению с 0.083), но меньшее значение φ_{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 предиссоциации, реакция ретро-ФЦП начинается с переноса энергии от возбужденного бокового заместителя на циклобутановое ядро, что приводит к разрыву одной С–С σ -связи ядра и образованию тетраметиленового бирадикального интермедиата (**VI**) [18]. Квантовый выход образования **VI** $\varphi_{VI} = \varphi_{ET}$. Разрыв второй С–С σ -связи в **VI** приводит к полному раскрытию цикла и образованию двух замещенных этиленов (в случае циклобутанов **CB10** и **CBoX** образуются диады с двумя PEQ-фрагмен-

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

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

Циклобутаны **CB10** и **CBoX** 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 **CBoX** – орто-ксилиленовая группа. Очевидно, разные дистальные группы приводят к разной структуре циклобутанов **CB10** и **CBoX**, причем это различие возникает на этапе образования циклобутанов из соответствующих диад. Циклобутаны образуются из свернутых конформеров *EE* изомеров диад, которые стабилизированы за счет π -стэкинг взаимодействия *транс*-(*E*) изомеров PEQ 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 про текала 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 –

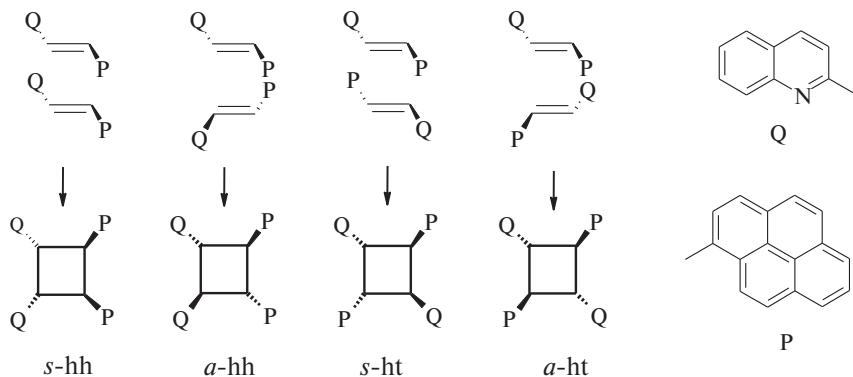


Схема 4. Возможное расположение двух PEQ фотохромов перед реакцией [2+2]-фотоциклизации, приводящее к образованию соответствующих изомеров тетразамещенного циклобутана.

1,2-ди(пиренил-1)этилена и 1,2-ди(хинолил-2)этилена. В этом случае реакция ретро-ФЦП про текала 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 *cis*-(*Z*) изомеры PEQ фотохромов, поскольку в таком случае начальный участок кривой 2 на рис. 4 был бы направлен под углом к прямой *EE*–*CB*, что также противоречит экспериментальным данным.

Теоретически, в реакции ФЦП двух (свободных) *транс*-(*E*-) изомеров PEQ фотохрома возможно образование четырех изомеров циклобутана, схема 4. Если два PEQ 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 PEQ 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 *rcit* изомеры, а *a-hh* и *a-ht* – *rcit* изомеры 1,2,3,4-тетразамещенного циклобутана.

Наличие мостиковых групп, связывающих PEQ 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 *ортого*-ксилиленовой группой возможно образование только *s-hh* изомера циклобутана **CB10**. Более длинная и гибкая декаметиленовая группа в **D10** допускает более далекое расположение PEQ фотохромов друг от друга, приводящее к образованию *a-hh* и *a-ht* изомеров циклобутана **CB10**, схема 4. Однако это менее вероятное направление реакции ФЦП, поскольку в этом случае соответствующие конформеры диады **D10** будут менее стабильны вследствие ослабленного π -стэкинга взаимодействия между PEQ 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 *rcit* 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

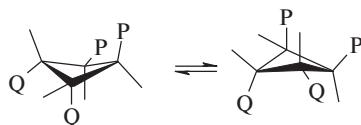


Схема 5. Возможные конформеры *rctt* изомера циклобутана с аксиальным и экваториальным положением заместителей.

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 π -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 цветокорректированного флуоресцентного фотопереключателя (ФП) [12]. ФП должен под действием света обратимо переключаться между двумя состояниями, поэтому доступный синтетически, но не доступный photoхимически *EE* 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 **PS₃₁₆** и циклобутан **СВ10**. Оба эти состояния достижимы photoхимически 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 1 (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-

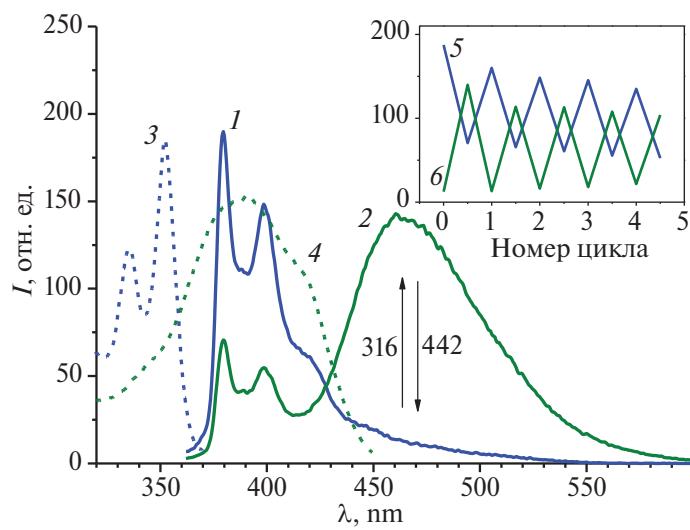


Рис. 6. Спектры флуоресценции (возбуждение при 352 нм): циклобутан **СВ10** (1), тот же образец после облучения светом с длиной волны 316 нм в течение 3000 с (2); спектры возбуждения флуоресценции: циклобутан **СВ10** (3, наблюдение при 380 нм), после облучения светом с длиной волны 316 нм в течение 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 попарном 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 волн 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 **СВ10** и **СВоХ**, которые имеют одинаковые заместители у четырехчленного ядра, но различаются мостиковыми группами, связывающими два хинолиновых заместителя: в **СВ10** 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 **СВ10** 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 **СВ10** 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 **СВ10** и **СВоХ** наблюдается перенос энергии (ПЭ) от пиренильных заместителей на циклобутановые ядра, для **СВ10** квантовый выход (эффективность) ПЭ $\Phi_{\text{ET}} = 0.68$, для **СВоХ** получена оценка верней границы $\Phi_{\text{ET}} < 0.95$. ПЭ инициирует реакции раскрытия четырехчленных циклов (ретро-ФЦП), которые происходят с довольно низкими квантовыми выходами $\Phi_{\text{RO}} < 0.1$.

Полученные данные интерпретированы в рамках механизма предиссоциации для реакции ретро-ФЦП: ПЭ приводит сначала к разрыву одной С–С σ -связи циклобутана и образованию тетраметиленового бирадикального интермедиата VI, который может далее или циклизоваться обратно в циклобутан, или полностью раскрыться в диаду в результате разрыва второй С–С σ -связи. Поскольку $\Phi_{\text{RO}} < \Phi_{\text{ET}}$, 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–СВ10**” может функционировать в качестве двухканального цветокоррелированного флуоресцентного фотопереключателя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.ф.м.н. С.А. Товстуну, к.х.н. Т.П. Мартынову 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., Bohsack M., Megow S., Renth F., Temps F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 2080.
6. Kucikoz 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., Svechkarev 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., Ли В.М., Гак В.Ю., Гринева И.А. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 204.
17. Будыка М.Ф., Ли В.М., Гавришова Т.Н. // Химия высоких энергий. 2024. Т. 58, С. 77.
18. Budyka M.F., Fedulova J.A., Gavrilova 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., Ли В.М., Дозмопов 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., Gavrilova 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 DIPYRENYL CYCLOBUTANES FORMED IN THE [2+2]-PHOTOCYCLOADDITION REACTION FROM BIPHOTOCHROMIC DYADS

M. F. Budyka^a,*, V. M. Li^a, T. N. Gavrilova^a

^aFederal 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