

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 544.52+544.525

ОСОБЕННОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ *E,Z* ИЗОМЕРИЗАЦИИ СТРУКТУРНО-ЖЕСТКИХ АНАЛОГОВ 2,6-ДИСТИРИЛПИРИДИНА

© 2011 Л. В. Чепелева¹, А. В. Григорович¹, А. Ю. Мацаков¹, А. В. Невский¹, Ю. И. Чуйко¹, А. О. Дорошенко¹, В. Г. Пивоваренко²

Исследована фотохимическая изомеризация нескольких структурно-жестких аналогов 2,6-дистирилпиридина – производных (3*E*,5*E*)-3,5-диарилиден-8-арил-1,2,3,5,6,7-гексагидродициклопентано[*b,e*]пиридина. Проведен квантово-химический расчет локализации электронного возбуждения в молекулах изомеров исследованных соединений при переходе в синглетное или триплетное возбужденное состояние. Обсуждены основные пути дезактивации нижних возбужденных состояний, природа фотоактивного состояния и возможный механизм протекания фотоизомеризации. Проведено сравнение фотохимических и фотофизических параметров исследованных соединений с литературными данными для модельных соединений – 1,3-дистирилбензола и 2,6-дистирилпиридина.

Ключевые слова: дициклопентано[*b,e*]пиридин, фотохимическая *E,Z*-изомеризация, фотоактивное состояние, триплетная сенсбилизация.

Введение

Структурно жесткие аналоги 2,6-дистирилпиридина являются соединениями, перспективными для использования в качестве флуоресцентных зондов в экологических, биологических и медицинских исследованиях [1, 2]. Вследствие пространственной фиксации отдельных фрагментов их молекул эти соединения имеют относительно высокие квантовые выходы флуоресценции. Кроме того, схема их синтеза позволяет достаточно легко получать новые производные с различными протондонорными и протонакцепторными заместителями или с разной протяженностью сопряженной системы. Это дает возможность направленно варьировать спектральные свойства и чувствительность к характеристикам микроокружения, обуславливающие особенности применения соединений этого ряда в качестве флуоресцентных зондов [3]. Вместе с тем, на свету образцы исследуемых соединений, если не были приняты специальные меры предосторожности, претерпевают *E,Z*-изомеризацию, что в ряде случаев может усложнить их практическое использование. *E,E*- и *E,Z*-изомеры обладают близкими характеристиками поглощения света, однако протонируются при различных значениях рН. Ранее нами было показано, что сосуществование *E,E*- и фотогенерированной *E,Z*-форм может рассматриваться как фактор расширения диапазона чувствительности к рН при использовании этих соединений в качестве флуоресцентных рН-индикаторов [4]. В этой связи возникла необходимость более детального исследования фотохимической *E,Z*-изомеризации структурно-жестких аналогов 2,6-дистирилпиридина. В соответствии с этим были сформулированы основные задачи настоящей работы: выявление особенностей протекания фотохимической изомеризации, определение ее квантовых выходов, установление природы фотоактивного состояния и возможного механизма фотопревращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и основные физико-химические характеристики исследуемых соединений, (3*E*,5*E*)-3,5-добензилиден-8-фенил-1,2,3,5,6,7-гексагидродициклопентано[*b,e*]пиридинов, структурно-жестких аналогов 2,6-дистирилпиридина, описаны в [1, 2]:

¹ Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна, г. Харків

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, г. Київ

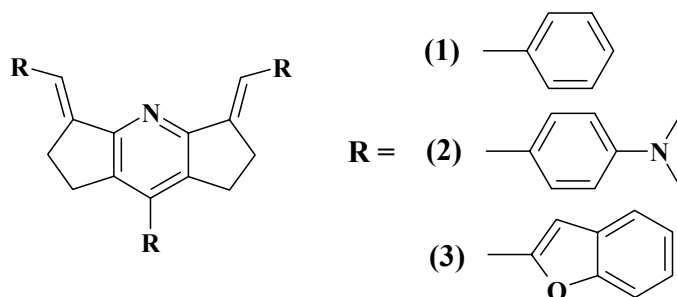


Рис. 1. Структурные формулы исследованных в настоящей работе аналогов 2,6-дистирилпиридина.

Электронные спектры и фотохимическая активность соединений **1-3** изучены в неполярных (октан, гексан), апротонных диполярных (ацетонитрил, диметилформамид) и протондонорных растворителях (метанол, этанол). Используемые растворители специально подготовлены и очищены согласно [5, 6].

Спектры поглощения растворов были измерены на спектрофотометре Hitachi U3210, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Hitachi F4010 при концентрации порядка $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л и толщине поглощающего слоя 1 см.

Для исследования фотохимической активности в качестве источника интенсивного ультрафиолетового излучения была использована ртутная лампа высокого давления ДРШ-250 с монохроматором МДР-12. Контроль интенсивности излучения и дозы поглощенного света проводили непосредственно в процессе измерений с помощью фотоэлементов, калиброванных по ферриоксалату калия [7]. За ходом фотохимической реакции следили по спектрам поглощения и флуоресценции. Реакционная смесь после длительного облучения была исследована методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе Милихром-4 (НТК Институт монокристаллов, г. Харьков) с использованием колонки с обращенной фазой, заполненной сепароном C_{18} и смешанного элюента ацетонитрил-вода в объемном соотношении 4:1.

Квантово-химические расчеты проведены с использованием программы NWChem, Version 5.1 [8].

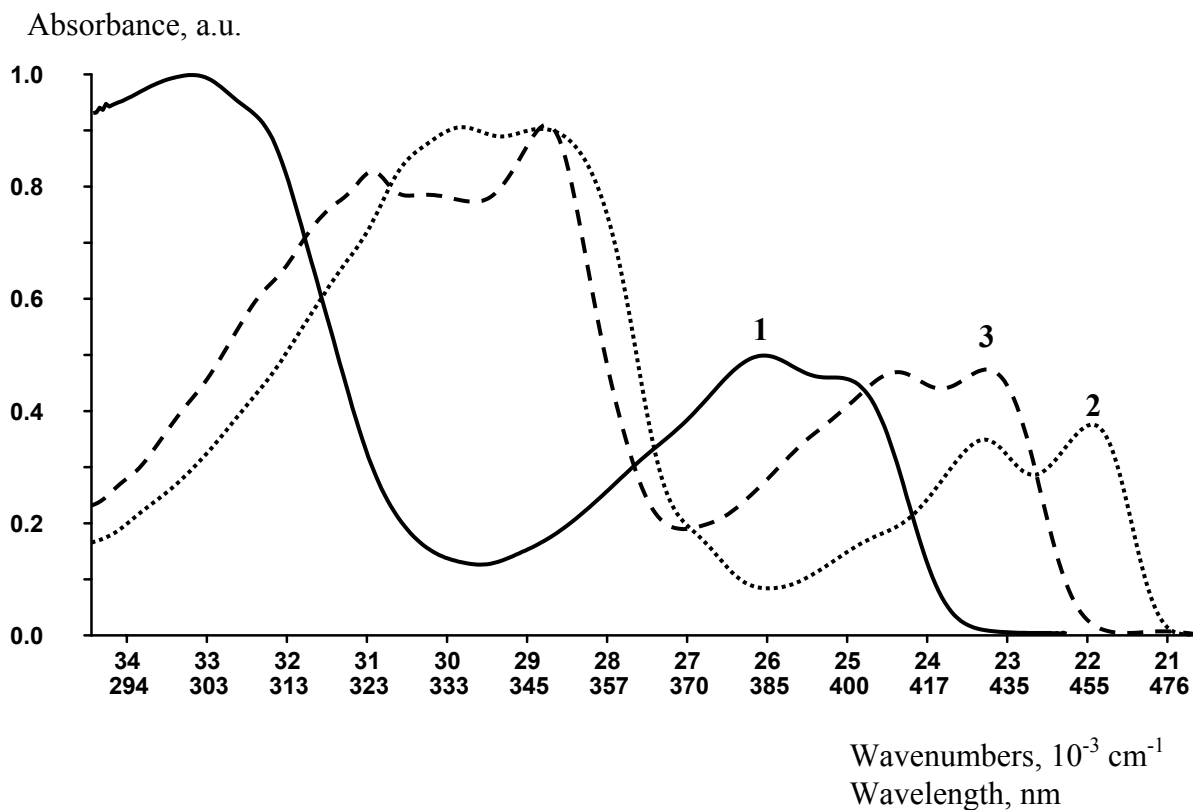
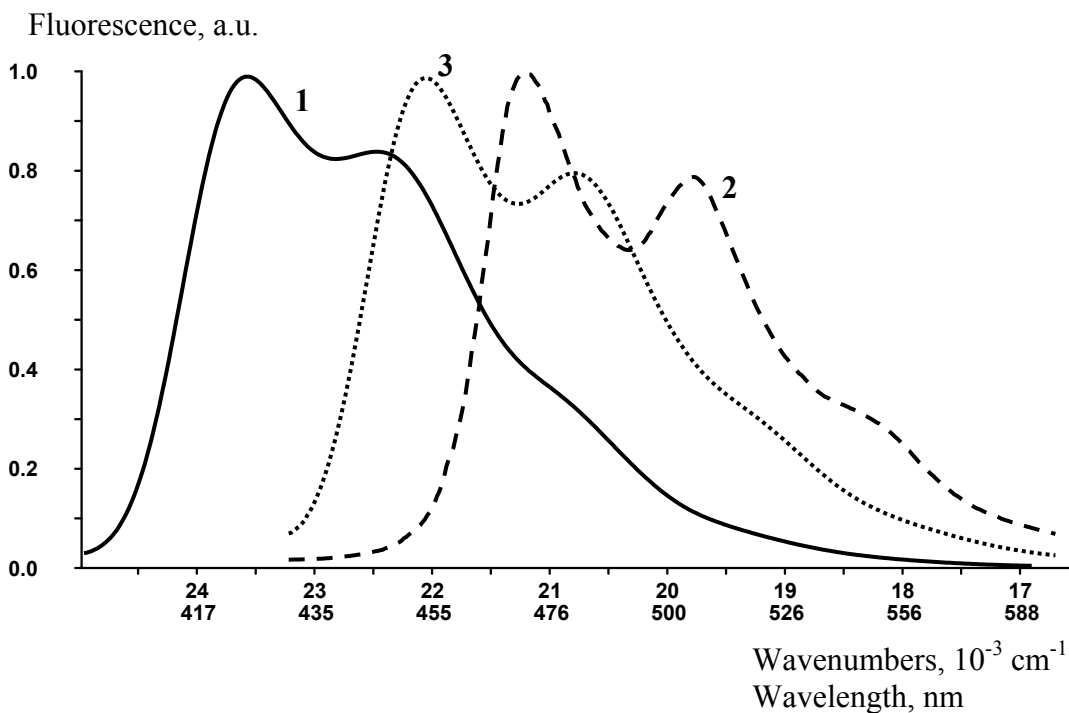
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры поглощения и флуоресценции

На основании квантово-химического моделирования геометрии, анализа спектров ЯМР, электронных спектров поглощения и флуоресценции для данных соединений была установлена начальная *E,E*- конфигурация [1, 2]. В соответствии с данными работ [1-4] исследуемые структурно-жесткие производные дициклопентано[*b,e*]пиридина (соединения **1** и **2**) имеют непланарное строение, особенностью которого является существенный разворот бензольных колец арилиденовых фрагментов по отношению к центральному пиридиновому циклу на углы до 60° , а бензольного кольца в положении 4 пиридинового цикла – до 85° . Причиной отмеченной непланарности является отталкивание атомов водорода в орто-положениях арильных фрагментов и атомов водорода ближайших метиленовых групп циклопентановых фрагментов. Арилиденовые фрагменты молекулы соединения **3** лежат в плоскости пиридинового кольца вследствие существенного уменьшения отталкивания атомов водорода в *орто*-положениях [3].

В электронных спектрах поглощения фенилзамещенного дициклопентано[*b,e*]пиридина **1** наблюдаются две интенсивные полосы сложной структуры в области 280 - 300 и 380 - 405 нм (рис. 2). В спектре соединения **2** аналогичные полосы поглощения смещены в длинноволновую область примерно на $2000-3000 \text{ см}^{-1}$ вследствие наличия в боковых арилиденовых фрагментах сильного электронодонорного заместителя – диметиламиногруппы. Длинноволновое смещение полос поглощения, наблюдающееся в спектре соединения **3** по сравнению с соединением **1**, обусловлено наличием более протяженной сопряженной системы, а также - более высокой степенью планарности молекулы [3].

Достаточно высокие значения коэффициентов молярной экстинкции (больше $20000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) позволяют классифицировать данные переходы в электронных спектрах поглощения как разрешенные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ типа.

Рис. 2. Спектры поглощения соединений 1-3 в *n*-октане.Рис. 3. Спектры флуоресценции соединений 1-3 в *n*-октане

При увеличении полярности растворителя положение полос поглощения заметно не меняется, несколько менее выраженной становится их колебательная структура. В целом, система полос в спектрах поглощения исследуемых арилиденпроизводных дициклопентано[*b,e*]пиридина аналогична наблюдаемой в спектрах их изо- π -электронного аналога – 2,6-дистирилпиридина. Таким образом, пространственная фиксация кратных связей в

E-конфигурации пятичленными насыщенными циклами практически не отражается на положении и форме полос поглощения [9].

Исследуемые соединения интенсивно флуоресцируют, форма спектра флуоресценции не зависит от длины волны возбуждения (рис. 3).

Особенности протекания фотохимической *E,Z*-изомеризации

Арилиденовые производные дициклопентано[*b,e*]пиридина имеют две кратные C=C связи, способные к фотохимической *E,Z*-изомеризации [4, 10] (рис. 4):

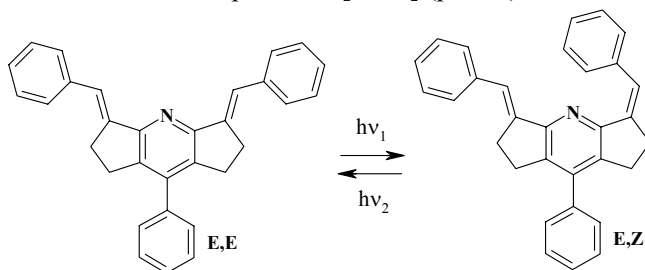


Рис. 4. Схема процессов прямой (*E,E*→*E,Z*) и обратной (*E,Z*→*E,E*) фотохимической изомеризации соединения **1**.

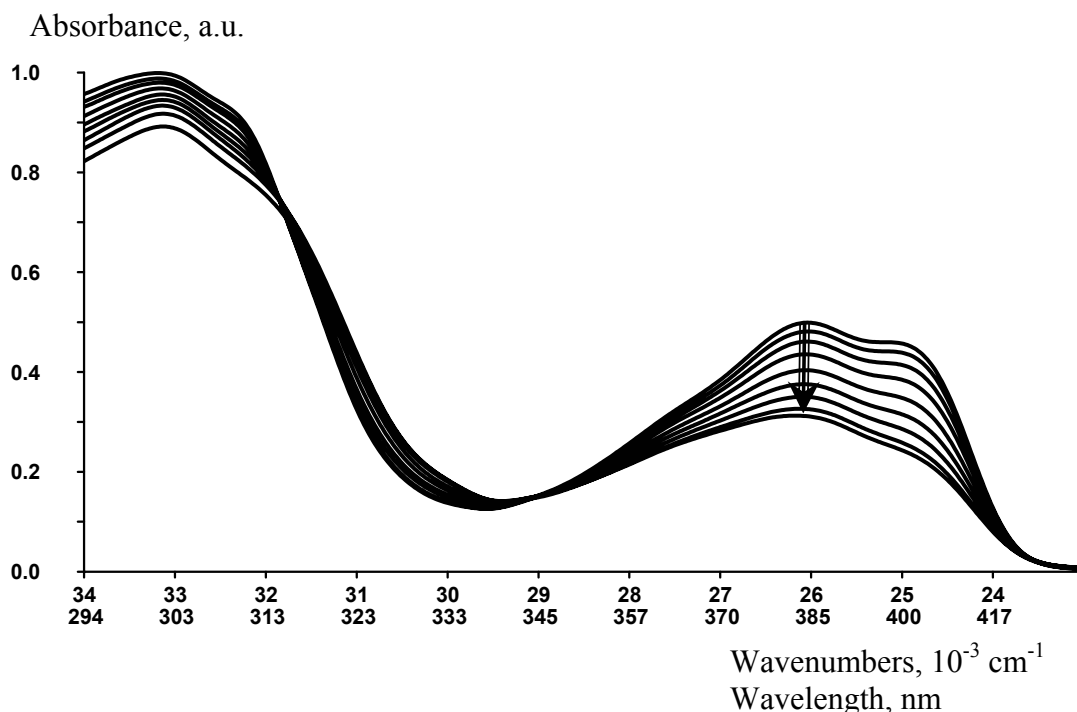


Рис. 5. Изменения в спектрах поглощения соединения **1** в *n*-октане при ультрафиолетовом облучении

Действительно, при облучении ультрафиолетовым светом растворов исследуемых соединений в их спектрах поглощения наблюдаются изменения, характерные для *E,Z*-изомеризации: длинноволновая полоса поглощения смещается в коротковолновую область спектра и становится менее интенсивной (рис. 5).

При непродолжительном облучении в спектрах сохраняются четкие изосбестические точки, что свидетельствует о протекании одного фотохимического процесса. Методом ВЭЖХ нами было подтверждено присутствие в реакционной смеси только двух веществ – исходного *E,E*-изомера и фотопродукта.

В спектрах флуоресценции при облучении наблюдается существенное падение интенсивности и незначительное искажение формы полосы испускания (рис. 6).

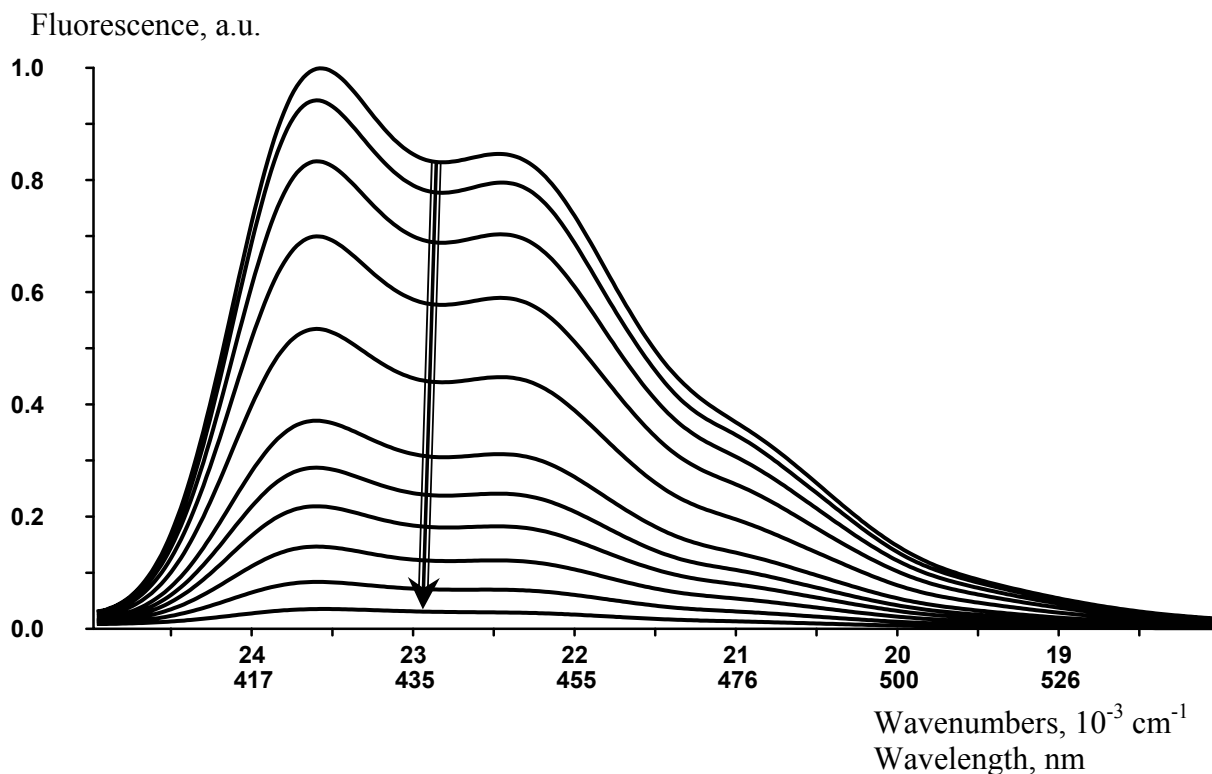


Рис. 6. Изменения в спектрах флуоресценции соединения **1** в *n*-октане при интенсивном ультрафиолетовом облучении

E,Z-Изомер, образующийся в результате реакции фотоизомеризации является стерически затрудненным соединением с нарушенной конъюгацией π -системы и, в отличие от интенсивно флуоресцирующего *E,E*-изомера, очень слабо излучает в более коротковолновой области.

Фотоизомеризация соединений **2** и **3** протекает аналогичным образом. При облучении в спектрах диметиламинопроизводного **2** длительное время сохраняются четкие изосбестические точки и лишь при больших экспозициях появляются изменения в форме спектра, указывающие на протекание побочных фотохимических процессов. В спектрах поглощения соединения **3**, наоборот, четкие изосбестические точки отсутствуют, зато сразу происходит рост поглощения в промежутке между полосами $\pi \rightarrow \pi$ -переходов, как это также наблюдалось при больших дозах облучения в случае соединения **1**. Возможно, из-за большей планарности молекулы **3** легче идет ее изомеризация по второй двойной связи.

В целом, картина фотоизомеризации исследуемых соединений аналогична наблюдавшейся ранее для модельных соединений - 1,3-дистирилбензола и 2,6-дистирилпиридина. Фотоизомеризация этих соединений идет по одной двойной связи и единственным образующимся продуктом является *E,Z*-изомер [9, 11].

Процесс *E,Z*-фотоизомеризации, как правило, является обратимым [7]. Облучение реакционной смеси, содержащей *E,E*- и *E,Z*-изомеры, на длине волны 334 нм, где минимально поглощение *E,E*-изомера, однако достаточно интенсивно поглощает *E,Z*-изомер, вызывает рост интенсивности флуоресценции, а спектр поглощения постепенно приближается по своему виду к спектру исходного *E,E*-изомера. Однако, несмотря на обратимость реакции $E,E \leftrightarrow E,Z$, состояние фотостационарного равновесия не достигается, поскольку имеют место и другие фотохимические процессы, протекание которых становится заметным при длительном облучении. Вероятнее всего, это фотоизомеризация по второй двойной связи, приводящая к образованию *Z,Z*-изомера, а также фотодегидроциклизация, которая характерна для аналогов стильбена, например, *o,m,n*-дистирилбензолов [12, 13]. Исследование методом ВЭЖХ показало, что после длительного облучения в реакционной смеси кроме *E,E*- и *E,Z*-изомеров обнаруживаются, по крайней мере, еще два вещества с близкими временами выхода.

Квантовые выходы фотоизомеризации

Квантовые выходы *E,Z*-фотоизомеризации были определены для фенилзамещенного дициклопентано[*b,e*]пиридина **1** в октане и метаноле. Их рассчитывали при небольших дозах облучения, когда степень превращения исходного вещества не превышает 10 % и можно пренебречь протеканием обратной фотореакции. Квантовый выход фотоизомеризации $\Phi_{E,E \rightarrow E,Z}$ фенилзамещенного дициклопентано[*b,e*]пиридина **1** оказался довольно низким, порядка нескольких процентов, а в метаноле - почти вдвое ниже, чем в октане (табл.1). Вероятно, молекулы растворителя, образующие водородную связь с атомом азота пиридинового цикла, создают дополнительные стерические препятствия для протекания фотоизомеризации. Для соединений **2** и **3** измерить квантовые выходы не удалось из-за низкой растворимости образующегося при фотоизомеризации *E,Z*-изомера: в процессе облучения наблюдалось помутнение раствора вследствие выпадения фотопродуктов в осадок.

Таблица 1. Спектральные, фотофизические и фотохимические характеристики исследуемых соединений

Соед.	Растворитель	Поглощение			Флуоресценция				$\Phi_{E,E \rightarrow E,Z}$
		$\lambda, \text{нм}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{нм}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	Φ_f	$\tau_f, \text{нс}$	
1	октан	386	25920	17480	450	22220	0.31	3.24	0.025
	метанол	389	25720	14270	466	21460	0.48	4.06	0.015
	октан+CH ₃								0.022
2	октан	410	24400		487	20520	0.32	2.23	
	метанол	430	23240		585	17100	0.12	0.59	
3	октан	429	23300		472	21200	0.38	3.27	
	метанол	430	23240		538	18600	0.78	3.98	

λ (нм), ν (см⁻¹) – положение полос поглощения и флуоресценции, ϵ (л·моль⁻¹·см⁻¹) - интенсивность длинноволновой полосы поглощения, Φ_f , τ_f (нс) – квантовый выход и время затухания флуоресценции, Φ – квантовый выход фотоизомеризации

Квантово-химическое моделирование

Квантово-химические расчеты фенилзамещенного дициклопентано[*b,e*]пиридина **1** были проведены в рамках DFT-схемы b3lyp/cc-pvdz, показавшей наилучшие результаты в предсказании оптических характеристик сопряженных органических молекул [14]. Зачастую фотохимическая изомеризация органических молекул с двойной связью C=C происходит в триплетном возбужденном состоянии, поэтому наш основной интерес был сконцентрирован именно на этом потенциально фотоактивном состоянии.

Энергии нижних триплетных состояний *E,E*- и *E,Z*-изомеров оказались достаточно близки и составили соответственно 17700 и 18000 см⁻¹, что примерно соответствует диапазону 50,5–51,5 ккал/моль. Следовательно, в случае реализации триплетного механизма можно было ожидать тушение изомеризации соединения **1** молекулами с более низко лежащим триплетным уровнем и, наоборот, ее сенсбилизацию молекулами с более высоким по энергии триплетным состоянием.

Таблица 2. Порядки связей C=C в молекуле соединения **1** в основном и нижнем синглетном и триплетном возбужденных состояниях по данным квантово-химических расчетов

Изомер	Конфигурация связи C=C	S ₀	S ₁ *	T ₁ *
<i>E,E</i>	<i>E</i> _{C=C}	1.759	1.587	1.572
<i>E,Z</i>	<i>E</i> _{C=C}	1.763	1.603	1.705
	<i>Z</i> _{C=C}	1.770	1.593	1.452

Для *E,E*-изомера расчеты показали определенное и относительно не очень большое снижение порядка двойных связей в молекуле соединения **1** в возбужденном синглетном и триплетном состояниях (табл.2). Таким образом, эти результаты не дают нам веских аргументов в пользу реализации синглетного или триплетного механизма фотоизомеризации.

Вместе с тем, степень разрыхления двойной связи *E,Z*-изомера в *Z*-конфигурации в триплетном состоянии молекулы соединения **1** заметно превышает таковую для другой C=C связи, находящейся в конфигурации *E*. Это дает нам основания ожидать большей вероятности обра-

ния конфигурации Z -связи, а следовательно, и большей вероятности обратной $EZ \rightarrow EE$ фотоизомеризации по сравнению с $EZ \rightarrow ZZ$ при заселении нижнего триплетного состояния E, Z -изомера обсуждаемой молекулы.

К аналогичным заключениям приводит также анализ чисел локализации электронного возбуждения [15], рассчитанных в рамках подхода ESSA [14], (рис.7). Для обоих изомеров локализация электронного возбуждения на потенциально реакционноспособных двойных связях более высока в триплетном состоянии, что может рассматриваться как косвенный аргумент в пользу реализации триплетного механизма реакции фотохимической изомеризации.

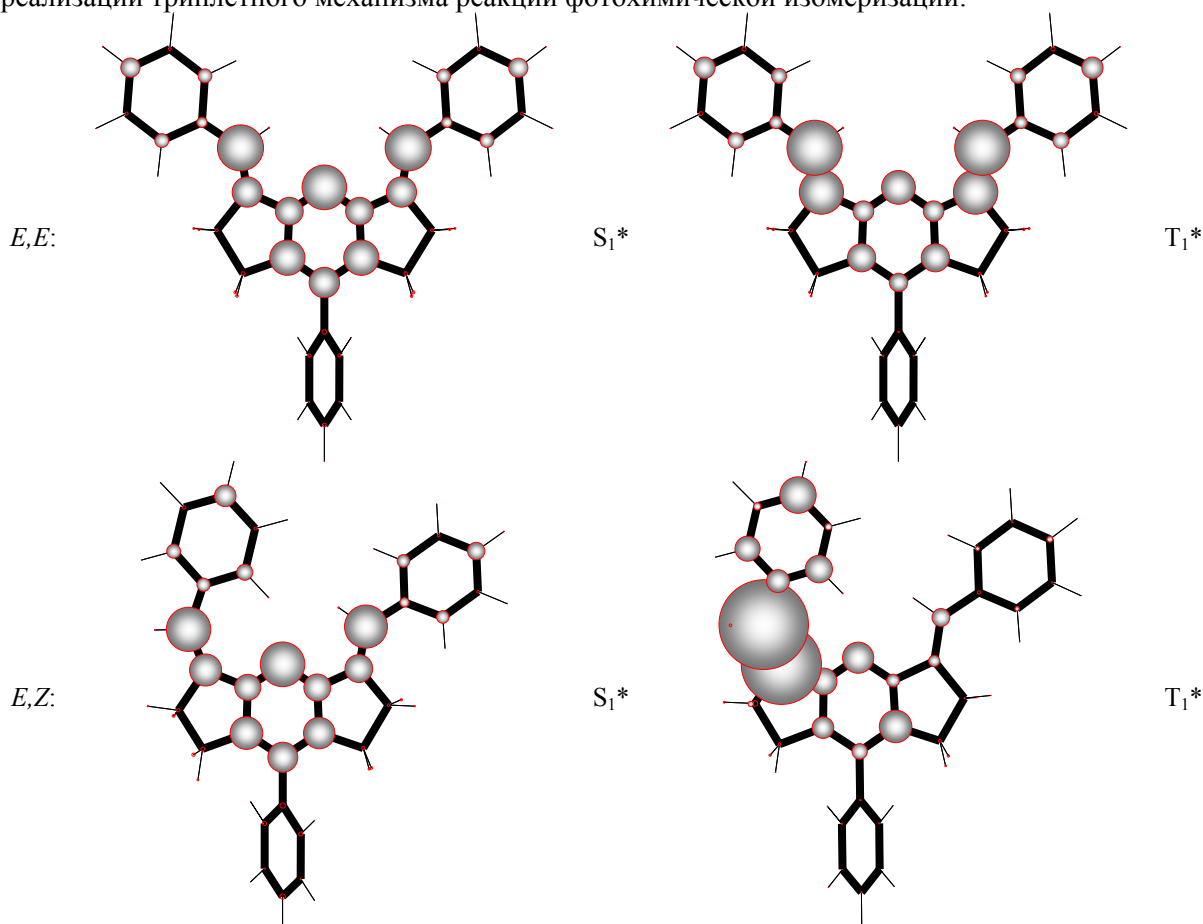


Рис. 7. Локализация нижних синглетного и триплетного возбужденных состояний E, E - и E, Z -изомеров молекулы соединения **1**.

Высокая локализация триплетного возбуждения на Z -двойной связи E, Z -изомера также позволяет ожидать более высокую вероятность обратной фотореакции $EZ \rightarrow EE$ по сравнению с возможной дальнейшей изомеризацией второй связи $C=C$ в конфигурации E . Таким образом, проведенное квантово-химическое моделирование позволило объяснить тот факт, что соединение **1**, имеющее в молекуле две потенциально активные в реакциях фотоизомеризации двойные связи, ограничивается преимущественно первой стадией из возможного последовательного многостадийного фотохимического процесса.

Предполагаемый механизм фотоизомеризации

С общей точки зрения реакция фотоизомеризации соединений с этиленовой связью представляет собой снижение порядка двойной связи при электронном возбуждении и вращение вокруг этой связи в течение времени жизни возбужденного состояния. Вращение вокруг двойной связи $C=C$ может происходить в возбужденном синглетном или триплетном состоянии. Для установления мультиплетности фотоактивного состояния, ответственного за протекание процесса фотоизомеризации, нами были проведены эксперименты по тушению и сенсibilизации исследуемой фотохимической реакции. С этой целью были использованы различные триплетные сенсibilизаторы с энергией триплетного состояния в диапазоне 42 – 70 ккал/моль. При этом тушение прямой $E, E \rightarrow E, Z$ и обратной $E, Z \rightarrow E, E$ фотоизомеризации обнаружено не

было. Одной из вероятных причин подобного поведения может быть то, что исследуемая фото-реакция может происходить преимущественно в синглетном возбужденном состоянии. На слабое заселение триплетного состояния указывают, помимо отсутствия тушения, высокие квантовые выходы и достаточно высокие времена жизни флуоресценции (2-4 нс) (табл.1). С целью повышения заселенности триплетного состояния при облучении раствора соединения **1** в октане добавляли йодоформ, поскольку присутствие тяжелого атома увеличивает скорость процесса интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightarrow T_1$ [16]. В результате квантовый выход фотоизомеризации уменьшился на 10-12% (табл.1). Следовательно, можно сделать заключение, что триплетное состояние не является основным фотоактивным состоянием в исследуемых фотопревращениях.

В отличие от фотоизомеризации в направлении $E,E \rightarrow E,Z$, которую нам не удалось сенсibilизировать, было установлено, что обратная реакция $E,Z \rightarrow E,E$ активируется триплетными сенсibilизаторами с различными энергиями триплетных уровней: эритрозином ($E_T=42$ ккал/моль), флуорантеном ($E_T=53$ ккал/моль), бензофеноном ($E_T=68$ ккал/моль), карбазолом ($E_T=70$ ккал/моль). Из этого можно заключить, что у E,Z -изомера при сенсibilизации реализуется триплетный механизм фотоизомеризации $E,Z \rightarrow E,E$. Это хорошо согласуется с результатами квантово-химических расчетов, показавшими высокую степень разрыхления Z -двойной связи E,Z -изомера в триплетном состоянии (табл.2) и высокую локализацию триплетного возбуждения на этой связи (рис.7).

Фотоизомеризация соединений с двойной связью $C=C$ может протекать по адиабатическому или по диабатическому механизмам [17, 18]. Изомеризация по адиабатическому механизму проходит в пределах одной и той же поверхности потенциальной энергии и не приводит к потере энергии возбуждения. Как правило, адиабатический механизм реализуется в молекулах с развитой системой сопряженных связей. Поскольку исследуемые соединения являются кроссопряженными, вследствие чего сопряжение отдельных частей их молекул друг с другом ослаблено, для рассматриваемого ряда соединений вероятнее всего протекание изомеризации по диабатическому механизму. Последний подразумевает вращение отдельных частей молекулы в возбужденном состоянии вокруг двойной связи на угол $\Theta=90^\circ$ с образованием возбужденного «ортогонального» твист-состояния, которое быстро переходит в основное состояние с твист-геометрией, а затем следует релаксация последнего с приблизительно равной вероятностью в E - или Z -изомер. Как уже было отмечено ранее, в процессе фотоизомеризации дибензилидендициклопентано[b,e]пиридина **1** наиболее важным фотоактивным состоянием, скорее всего, является синглетное состояние. Таким образом, обсуждаемая фотохимическая реакция протекает преимущественно по синглетному диабатическому механизму с возможным небольшим вкладом триплетной изомеризации.

Сопоставление фотохимических свойств арилиденовых производных дициклопентано[b,e]пиридина с модельными соединениями

Сравнение результатов проведенных исследований с литературными данными для модельных соединений - 1,3-дистирилбензола и 2,6-дистирилпиридина указывает на существование общих особенностей фотохимического поведения. Для линейно сопряженных (1,4-) и кроссопряженных (1,2- и 1,3-) дистирилбензолов, изо- π -электронными аналогами которых являются дистирилпиридины, характерны высокие квантовые выходы флуоресценции и низкие квантовые выходы фотоизомеризации [11] (табл.3):

Таблица 3. Фотохимические и фотофизические параметры соединения **1** в сравнении с данными модельных соединений

Соединение	Растворитель	Φ_f	$\tau_f, \text{нс}$	$k_f \cdot 10^7, \text{s}^{-1}$	$\Phi_{E,E \rightarrow E,Z}$
1	октан	0.31	3.2	9	0.025
1,3-дистирилбензол*	метилциклогексан	0.88/0.28	7.5/18	12/1.6	0.038
2,6-дистирилпиридин*	метилциклогексан	0.41/0.51/0.72	1.5/1.6/-	-	0.089/-/0.075

* Поскольку модельные 1,3-дистирилбензол и 2,6-дистирилпиридин в растворе существуют в виде равновесной смеси ротамеров, для каждого из которых приведены индивидуальные характеристики.

Появление в центральном бензольном кольце атома азота существенно не изменяет фотохимические свойства дистирилпиридинов по сравнению с дистирилбензолами: для незамещенно-

го 2,6-дистирилпиридина также характерны достаточно высокие квантовые выходы флуоресценции, в то время как квантовый выход фотоизомеризации увеличивается незначительно [9]. У исследованных арилиденовых производных дициклопентано[*b,e*]пиридина (соединения **1-3**) сохраняются довольно высокие значения квантовых выходов флуоресценции, а квантовые выходы фотоизомеризации несколько снижены, скорее всего, вследствие наличия стерических затруднений. Таким образом, дезактивация возбужденного синглетного состояния S_1 дистирилбензолов, 2,6-дистирилпиридина и его структурно-жестких аналогов (соединения **1-3**) происходит, главным образом, за счет флуоресценции. Заселение триплетного состояния при прямом возбуждении очень незначительно. Однако, при триплетной сенсibilизации дистирилбензолов и 2,6-дистирилпиридина реализуется эффективное заселение триплетного состояния с последующей изомеризацией с квантовым выходом, достигающим 50%. У исследованных арилиденовых производных дициклопентано[*b,e*]пиридина при триплетной сенсibilизации наблюдается изомеризация только *E,Z*-изомера в направлении *E,Z*→*E,E*. В целом, подобное фотохимическое поведение достаточно характерно для производных стильбена: у стильбена при прямом возбуждении реализуется синглетный механизм фотохимической *E*→*Z* изомеризации, в то время как при триплетной сенсibilизации – соответственно, триплетный механизм [19].

ВЫВОДЫ

В результате проведенных нами фотохимических экспериментов было установлено, что, несмотря на наличие в молекулах арилиденовых производных дициклопентано[*b,e*]пиридина двух потенциально активных двойных связей, фотоизомеризация идет лишь по одной из них. Показано, что при прямом возбуждении заселяется преимущественно синглетное состояние, дезактивация которого происходит, главным образом, за счет флуоресценции, и, в меньшей степени, за счет фотохимической изомеризации, о чем свидетельствуют экспериментально определенные величины квантовых выходов. Установлено, что триплетные сенсibilизаторы инициируют протекание фотоизомеризации только в направлении *E,Z*→*E,E*, и не активируют протекание прямой фотореакции.

Литература

1. Pivovarenko V.G., Grygorovych A.V., Valuk V.F., Doroshenko A.O. Structurally rigid 2,6-distyrylpyridines – a new class of fluorescent dyes. 1. Synthesis, steric constitution and spectral properties // J. Fluoresc.- 2003.- V.13, No.6.- P. 479-487.
2. Валюк В.Ф., Григорович О.В., Дорошенко А.О., Пивоваренко В.Г. 3,5-Диарилідендициклопентано[*b,e*]піридини – новий клас флуоресцентних барвників. 2. Синтез і визначення конформації у розчинах. Тριαзакраун- та гексаамінометилзаміщені похідні // Ukr. Bioorg. Acta.- 2004.- V.1.- P. 79-89.
3. Григорович А.В., Дорошенко А.О., Москаленко С.М., Невский А.В., Пивоваренко В.Г. Строение молекул и спектрально-флуоресцентные свойства структурно жестких аналогов 2,6-дистирилпиридина // Вест. Харьк. нац. ун-та.- 2009.- Хим., N870.- Вып. 17 (40).- С. 125-137.
4. Grygorovych O.V., Nevskii O.V., Moskalenko S.M., Pivovarenko V.G., Doroshenko A.O. Protolytic properties of the structurally rigid analogs of 2,6-distyrylpyridine. Widening the pH sensitivity range by the photochemical *E*→*Z* isomerisation and introduction of substituents capable to protolytic interactions // Cent. Eur. J. Chem.- 2010.- V.8, No.4.- P. 766-782.
5. Weissberger A. Organic solvents. Physical properties and methods of purification.- Interscience publishers, Inc., New York, 1955.- 520 p.
6. Gordon A.J., Ford R.A. The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques and references.- Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto, 1972.- 542 p.
7. Введение в фотохимию органических соединений. - под. ред. Г.О. Беккера.- Л: Химия, 1976.- 380 с.
8. Bylaska E.J., de Jong W.A., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Valiev M., Wang D., Apra E., Windus T.L., Hammond J., Nichols P., Hirata S., Hackler M.T., Zhao Y., Fan P.-

- D., Harrison R.J., Dupuis M., Smith D.M.A., Nieplocha J., Tipparaju V., Krishnan M., Wu Q., Van Voorhis T., Auer A.A., Nooijen M., Brown E., Cisneros G., Fann G.I., Fruchtl H., Garza J., Hirao K., Kendall R., Nichols J.A., Tsemekhman K., Wolinski K., Anchell J., Bernholdt D., Borowski P., Clark T., Clerc D., Dachsel H., Deegan M., Dyall K., Elwood D., Glendening E., Gutowski M., Hess A., Jaffe J., Johnson B., Ju J., Kobayashi R., Kutteh R., Lin Z., Littlefield R., Long X., Meng B., Nakajima T., Niu S., Pollack L., Rosing M., Sandrone G., Stave M., Taylor H., Thomas G., van Lenthe J., Wong A., Zhang Z. "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.1" (2007), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.
9. Giglio L., Mazzucato U., Musumarra G., Spalletti A. Photophysics and photochemistry of 2,6-distyrylpyridine and some heteroanalogues // *Phys. Chem. Chem. Phys.*- 2000.- V.2.- P. 4005-4012.
 10. Grygorovych O.V., Doroshenko A.O., Pivovarenko V.G., Valuk V.F. 8th Conference on Methods and Applications of Fluorescence: Spectroscopy, Imaging and Probes (MAF8), 24-27 Aug 2003, Prague, Czech Republic, 134.
 11. Marri E., Galiazzo G., Mazzucato U., Spalletti A. Excited state properties of cross-conjugated 1,2- and 1,3-distyrylbenzene and some aza-analogues // *Chem. Phys.*- 2005.- V.312.- P. 205-211.
 12. Morgan D., Horgan S., Orchin M. Photocyclization of stilbene analogs. I. The oxidative photocyclization of 1,3-distyrylbenzene // *Tetrahedron Letters*.-1970.- N 49.- P. 4347-4350.
 13. Laarhoven W.H., Cuppen Th.J.H.M., Nivard R.J.F. Photodehydrocyclizations in stilbene-like compounds – II. Photochemistry of distyrylbenzenes // *Tetrahedron*.- 1970.- V. 26.- P. 1026-1083.
 14. Luzanov A.V., Zhikol O.A. Electron invariants and excited state structural analysis for electronic transitions within CIS, RPA, and TDDFT models // *Int. J. Quant. Chem.*- 2010.- V.110.- P. 902-924.
 15. Luzanov A.V. The structure of the electronic excitation of molecules in quantum-chemical models // *Russ. Chem. Rev.*- 1980.- V.49.- P. 1033-1048.
 16. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии.- М: Мир, 1978.- 446 с.
 17. Arai T., Tokumaru K. Photochemical one-way adiabatic isomerization of aromatic olefins // *Chem. Rev.*- 1993.- V.93.- P. 23-39.
 18. Bartocci G., Galiazzo G., Mazzi E., Mazzucato U., Spalletti A. Role of adiabatic pathways in the photoisomerization of aromatic olefins // *Inorganica Chimica Acta*.- 2007.- V.360.- P. 961-969.
 19. Waldeck D.H. Photoisomerization dynamics of stilbenes // *Chem. Rev.*-1991.- V.91.- P. 415-436.

References

1. Pivovarenko V.G., Grygorovych A.V., Valuk V.F., Doroshenko A.O. Structurally rigid 2,6-distyrylpyridines – a new class of fluorescent dyes. 1. Synthesis, steric constitution and spectral properties // *J. Fluoresc.*- 2003.- V.13, No.6.- P. 479-487.
2. Valyuk V.F., Grygorovych O.V., Doroshenko A.O., Pivovarenko V.G. 3,5-Diarylidenebicyclopentano[*b,e*]pyridines - a new class of fluorescent dyes. 2. Synthesis and determination of conformation in the solutions. Tri-azacrown- and hexa-(aminomethyl)-substituted derivatives // *Ukr. Bioorg. Acta*.- 2004.- V. 1-2.- P. 56-66 [http://www.bioorganica.org.ua/UBAdenovo/pubs_11-204/Valuk_UBA_11-204.pdf, in Ukrainian].
3. Grygorovych O.V., Doroshenko A.O., Moskalenko S.M., Nevskii O.V., Pivovarenko V.G.. Stroenie molekul i spektral'no-fluorescentny'e svoystva strukturno jestkih analogov 2,6-distirilpiridina // *Kharkov Univ. Bull.*- 2009. № 870. Chem. Ser.- Iss. 17(40).- P. 125-137 [in Russian].

4. Grygorovych O.V., Nevskii O.V., Moskalenko S.M., Pivovarenko V.G., Doroshenko A.O. Protolytic properties of the structurally rigid analogs of 2,6-distyrylpyridine. Widening the pH sensitivity range by the photochemical E→Z isomerisation and introduction of substituents capable to protolytic interactions // Cent. Eur. J. Chem.- 2010.- V.8, No.4.- P. 766-782.
5. Weissberger A. Organic solvents. Physical properties and methods of purification.- Interscience publishers, Inc., New York, 1955.- 520 p.
6. Gordon A.J., Ford R.A. The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques and references.- Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto, 1972.- 542 p.
7. Einführung in die Photochemie.- H.G.O. Becker, Ed.- Berlin: VEB Deutchen Verlag der Wissenschaften, 1976.
8. Bylaska E.J., de Jong W.A., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Valiev M., Wang D., Apra E., Windus T.L., Hammond J., Nichols P., Hirata S., Hackler M.T., Zhao Y., Fan P.-D., Harrison R.J., Dupuis M., Smith D.M.A., Nieplocha J., Tipparaju V., Krishnan M., Wu Q., Van Voorhis T., Auer A.A., Nooijen M., Brown E., Cisneros G., Fann G.I., Fruchtl H., Garza J., Hirao K., Kendall R., Nichols J.A., Tsemekhman K., Wolinski K., Anchell J., Bernholdt D., Borowski P., Clark T., Clerc D., Dachsel H., Deegan M., Dyall K., Elwood D., Glendening E., Gutowski M., Hess A., Jaffe J., Johnson B., Ju J., Kobayashi R., Kuttel R., Lin Z., Littlefield R., Long X., Meng B., Nakajima T., Niu S., Pollack L., Rosing M., Sandrone G., Stave M., Taylor H., Thomas G., van Lenthe J., Wong A., Zhang Z. "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.1" (2007), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.
9. Giglio L., Mazzucato U., Musumarra G., Spalletti A. Photophysics and photochemistry of 2,6-distyrylpyridine and some heteroanalogues // Phys. Chem. Chem. Phys.- 2000.- V.2.- P. 4005-4012.
10. Grygorovych O.V., Doroshenko A.O., Pivovarenko V.G., Valuk V.F. 8th Conference on Methods and Applications of Fluorescence: Spectroscopy, Imaging and Probes (MAF8), 24-27 Aug 2003, Prague, Czech.Republic, 134.
11. Marri E., Galiazzo G., Mazzucato U., Spalletti A. Excited state properties of cross-conjugated 1,2- and 1,3-distyrylbenzene and some aza-analogues // Chem. Phys.- 2005.- V.312.- P. 205-211.
12. Morgan D., Horgan S., Orchin M. Photocyclization of stilbene analogs. I. The oxidative photocyclization of 1,3-distyrylbenzene // Tetrahedron Letters.-1970.- N 49.- P. 4347-4350.
13. Laarhoven W.H., Cuppen Th.J.H.M., Nivard R.J.F. Photodehydrocyclizations in stilbene-like compounds – II. Photochemistry of distyrylbenzenes // Tetrahedron.- 1970.- V. 26.- P. 1026-1083.
14. Luzanov A.V., Zhikol O.A. Electron invariants and excited state structural analysis for electronic transitions within CIS, RPA, and TDDFT models // Int. J. Quant. Chem.- 2010.- V.110.- P. 902-924.
15. Luzanov A.V. The structure of the electronic excitation of molecules in quantum-chemical models // Russ. Chem. Rev.- 1980.- V.49.- P. 1033-1048.
16. Barltrop J.A., Coyle J.D. Excited states in organic chemistry.- London – New York – Sydney – Toronto: John Wiley and Sons, 1975.
17. Arai T., Tokumaru K. Photochemical one-way adiabatic isomerization of aromatic olefins // Chem. Rev.- 1993.- V.93.- P. 23-39.
18. Bartocci G., Galiazzo G., Mazzi E., Mazzucato U., Spalletti A. Role of adiabatic pathways in the photoisomerization of aromatic olefins // Inorganica Chimica Acta.- 2007.- V.360.- P. 961-969.
19. Waldeck D.H. Photoisomerization dynamics of stilbenes // Chem. Rev.-1991.- V.91.- P. 415-436.

Поступила в редакцию 22 мая 2011 г.

Л. В. Чепелєва, О. В. Григорович, О. Ю. Мацаков, О. В. Невський, Ю. І. Чуйко, А. О. Дорошенко, В. Г. Пивоваренко. Особливості фотохімічної *E,Z* ізомеризації структурно-жорстких аналогів 2,6-дистирилпіридину.

Досліджено фотохімічну ізомеризацію декількох структурно-жорстких аналогів 2,6-дистирилпіридину - (*3E,5E*)-3,5-діариліден-8-арил-1,2,3,5,6,7-гексагідродигідропентано[*b,e*]піридинів. Проведено квантово-хімічне моделювання локалізації електронного збудження в молекулах ізомерів досліджених сполук при переході до синглетного або триплетного збудженого стану. Обговорено основні шляхи дезактивації збуджених станів, природу фотоактивного стану і можливий механізм перебігу фотоізомеризації. Фотохімічні та фотофізичні параметри досліджених сполук співставлені з літературними даними для модельних сполук – 1,3-дистирилбензолу і 2,6-дистирилпіридину.

Ключові слова: дициклопентано[*b,e*]піридин, *E,Z*-ізомеризація, фотоактивний стан, триплетна сенсibilізація.

L. V. Chepeleva, O. V. Grygorovych, O. Yu. Matsakov, O. V. Nevskii, Iu. I. Chuiko, A. O. Doroshenko, V. G. Pivovarenko. The peculiarities of the *E,Z* photoisomerization of the structurally rigid analogs of 2,6-distyrylpyridine.

The photoisomerization of several structurally rigid analogs of 2,6-distyrylpyridine – (*3E,5E*)-3,5-diarylidene-8-aryl-1,2,3,5,6,7-hexahydrodicyclopentano[*b,e*]pyridines – was investigated. The quantum-chemical modeling of the localization of electronic excitation at transitions to the lowest singlet and triplet excited states was conducted. The major relaxation channels of the excited states, the nature of the photoactive state and the possible photoisomerization mechanism are discussed. The photochemical and photophysical parameters of the investigated molecules are compared with those of parent compounds – 1,3-distyrylbenzole and 2,6-distyrylpyridine.

Key words: dicyclopentano[*b,e*]pyridine, *E,Z*-isomerization, photoactive state, triplet sensitization.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).