

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОПРОЦЕССЫ В СТИРИЛЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛАХ

О. В. Тимченко*, И. В. Соколова, Т. Н. Копылова

УДК 535.37:547.532

Томский государственный университет, Россия,
634050, Томск, просп. Ленина, 36; e-mail: sokolova@phys.tsu.ru

(Поступила 22 января 2013)

На основе комплексного подхода, сочетающего получение экспериментальных данных с квантово-химическими расчетами (AM1, PM3, ЧПДП/С), установлена связь структура—свойства и выявлена роль заместителей в ряду стирилзамещенных бензола. Рассмотрены электронная структура молекул, орбитальная природа и способ формирования электронно-возбужденных состояний, исследованы особенности протекания фотопроцессов, в том числе триплет-триплетного поглощения $T_1 \rightarrow T_j$. Показано, что ароматическим замещением в пара-положении стирилбензолов можно добиться значительного улучшения люминесцентных свойств и получить соединения, перспективные как флуоресцентные зонды, активные среды для лазеров на красителях. При создании в молекулярной структуре стерических напряжений неплоские конформации и цис-формы соединений данного класса могут быть использованы для ограничения лазерного излучения (лимитеры) благодаря росту скорости интеркомбинационной конверсии до 10^{10} с^{-1} и каналам интенсивного $T_1 \rightarrow T_j$ -поглощения в области излучения флуорофоров.

Ключевые слова: спектрально-люминесцентные свойства, фотопроцессы, квантово-химический расчет.

A comprehensive approach including experimental measurements and quantum-chemical calculations by the INDO/S and AM1, PM3 methods has been used to establish the structure—property correlation and to reveal a role of substituents in the styryl-substituted of benzene. The molecule electronic structure, orbital origin and excited state formation have been considered, and peculiarities of the photo-processes including the reverse saturable $T_1 \rightarrow T_j$ absorption have been studied. It is shown, that the aromatic substitution in para-positions of the styryl-benzenes can significantly improve luminescent properties of the compounds, which can be used as fluorescent probes and active media for dye lasers. When steric strains in the molecular structure are created, non-planar conformations and cis-forms of such compounds can be used to limit laser radiation (limiters) due to a growth of the intersystem conversion rate up to 10^{10} s^{-1} and to the $T_1 \rightarrow T_j$ strong absorption channels in radiation regions of the fluorescers.

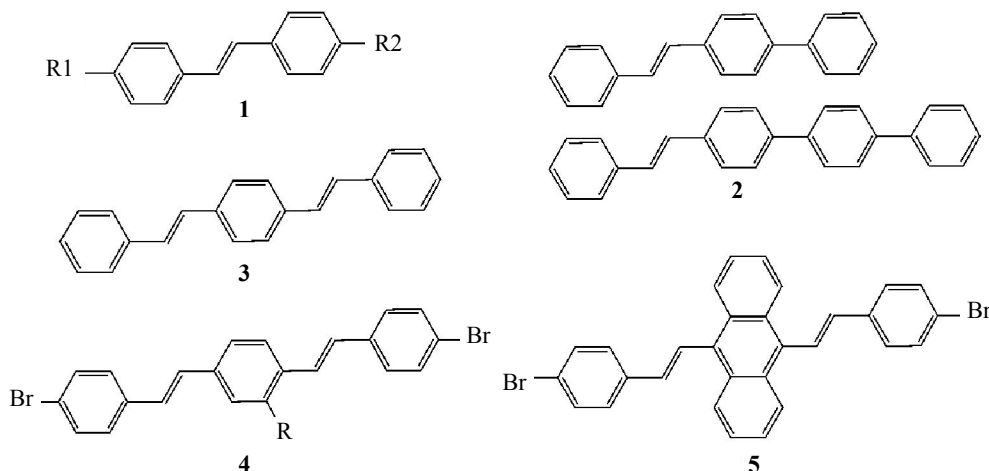
Keywords: spectral-luminescent properties, photo-processes, quantum-chemical calculation.

Введение. Соединения со стирильной группой ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$) не только интересны с фундаментальной точки зрения при изучении механизмов реакций фотоизомеризации и фотоциклизации, но и ценны в практическом применении в качестве фототропных материалов [1], сенсоров [2, 3], в средствах записи информации, для разработки молекулярных фотопереключателей [4, 5]. Данный класс соединений перспективен для использования в тонкопленочной микроэлектронике и оптоэлектронных устройствах (светоизлучающие диоды, фотоэлектрические преобразователи [6, 7], лимитеры оптического излучения [8]). Особенно важно, что введением заместителей различной природы в структуру стирилбензолов можно воздействовать на равновесие между фотопроцессами и эффективно использовать это на практике. Например, при сходстве в строении молекул стирьбена (стирилензола) и 1,4-дистирилбензола (ДСБ) квантовый выход флуоресценции последнего при комнатной температуре больше в 13—15 раз и близок к значению для фенилзамещенных стирьбена. Понимание связи структура—свойства и роли заместителей в формировании этих свойств представляет основу для направленного дизайна новых перспективных соединений.

EFFECT OF SUBSTITUTION ON SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES AND PHOTO-PROCESSES IN STYRYL-SUBSTITUTED OF BENZENE

O. V. Timchenko*, I. V. Sokolova, and T. N. Kopylova (Tomsk State University, 36 Lenin Prosp., Tomsk, 634050, Russia; e-mail: sokolova@phys.tsu.ru)

Настоящая работа посвящена обобщению как уже известных, полученных нами ранее данных [9—11], так и новых для ряда стирилзамещенных бензола с целью определения возможности управления свойствами соединений данного класса путем введения заместителя определенного строения и природы в требуемое положение. Объектами для такого системного анализа выбраны ряд сходнопостроенных молекул: **1** — стильбен (стирилбензол); *трет*-бутилзамещенные стильбена (**1a** — 4-*транс*-*трет*-бутилстильбен ($R_1 = -C(CH_3)_3$, $R_2 = H$), **1б** — 4,4'-*транс*-ди[*трет*-бутил]стильбен ($R_1 = R_2 = -C(CH_3)_3$), **1в** — 4,4'-*цис*-ди[*трет*-бутил]стильбен ($R_1 = R_2 = -C(CH_3)_3$)); фенилзамещенные стильбена (**2a** — 4-*транс*-фенилстильбен, **2б** — 4-*транс*-дифенилстильбен); **3** — ДСБ; дибромзамещенные молекулы на основе ДСБ (**4a** — 1,4-ди[(*транс*)-4-бромстирил]бензол ($R = H$), **4б** — 1,4-ди[(*транс*)-4-бромстирил]-2-метилбензол ($R = -CH_3$)); **5** — 9,10-ди[(*транс*)-4-бромстирил]дифензбензол:



Соединения синтезированы в НТК “Институт монокристаллов” (Харьков, Украина).

Ранее было показано [9], что симметричное эквивалентное дитретбутильное замещение в *транс*-стильбене (соединение **1б**) приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции в *транс*-форме практически в три раза (табл. 1). При этом у соединения **1в** обнаружена флуоресценция в области, близкой к характерной для *транс*-формы молекулы, и с близким значением квантового выхода флуоресценции. Данный факт нетривиален, поскольку *цис*-стильбен не люминесцирует при 296 К из-за безбарьерной фотоизомеризации.

Т а б л и ц а 1. Результаты расчета методом ЧПДП/С для *трет*-бутилзамещенных стильбена и плоских *транс*-форм фенилзамещенных стильбена (геометрия основного состояния) в сравнении с экспериментом в этаноле при 296 К

Соединение		Расчет ЧПДП/С			Эксперимент			
		$E(S_0 \rightarrow S_{1\pi\pi^*})$, нм (см^{-1})	F	μ	λ_a , нм	ϵ , л/(моль·см)	λ_p , нм	γ_p , пр. ед.
1	Транс-стильбен	292 (34290)	1.21	0.00	308	28800	348	0.05
1a	4- <i>транс</i> - <i>трет</i> -бутилстильбен	295 (33883)	1.34	1.85	312	31400	355	0.06
1б	4,4'- <i>транс</i> -ди[<i>трет</i> -бутил]стильбен	300 (33339)	1.41	0.00	315	35000	358	0.18
1в	4,4'- <i>цис</i> -ди[<i>трет</i> -бутил]стильбен	290 (34460)	0.45	1.10	304	11000	357	0.16
2a	4- <i>транс</i> -фенилстильбен	320 (31231)	1.71	0.32	328	47200	385	0.71
2б	4- <i>транс</i> -дифенилстильбен	331 (30186)	2.29	0.42	338	44000	402	0.66

П р и м е ч а н и е. F — сила осциллятора; μ — дипольный момент $S_0 \rightarrow S_{1\pi\pi^*}$ -перехода, в Дебаях.

Методами квантовой химии (AM1, PM3, ЧПДП/С) исследована геометрия соединений в основном и флуоресцентном (S_1) состояниях, орбитальная природа и способ формирования синглетных и триплетных термов, построены энергетические схемы уровней молекул [9]. Расчетom установлено, что при $S_0 \rightarrow S_1$ -переходе *трет*-бутильные заместители участвуют в перераспределении электронной плотности, которая смещается в сторону двойной связи. При этом в распределении электронной плотности имеются существенные отличия для неэквивалентного замещения по сравнению с симметричным эквивалентным (в частности, для 4-*трет*-бутилстильбена и 4,4'-ди[*трет*-бутил]стильбена).

Введение арильных заместителей в *para*-положение *транс*-стильбена (соединения **2a**, **2b**) приводит к блокированию основных безызлучательных фотопроцессов (фотоизомеризации и интеркомбинационной конверсии) и росту квантового выхода флуоресценции в 8—14 раз при 296 К (табл. 1) [10].

Причины разгорания флуоресценции и роль заместителей исследованы теоретически в [10, 11], численно оценены скорости фотофизических процессов. В частности, из расчета следует, что увеличение ароматической π -системы стильбена приводит к батохромному сдвигу $S_0 \rightarrow S_1$ - $\pi\pi^*$ -перехода, формирующего максимум длинноволновой полосы поглощения, и увеличению его силы осциллятора в 1.5—2 раза. В этом случае ароматические заместители являются донорами дополнительной электронной плотности при $S_0 \rightarrow S_1$ -переходе. Важно, что S_1 -состояние при замещении становится более делокализованным по всей молекулярной структуре благодаря вкладам в волновую функцию однократно возбужденных конфигураций с участием фенильных заместителей.

Исследование свойств ряда стирилзамещенных бензола осложняется тем, что в S_1 -состоянии происходит существенная перестройка геометрии молекул. Данный вопрос подробно исследован в [11]. Прямым экспериментальным подтверждением этого факта является большой Stokes сдвиг флуоресценции (4500—4700 см^{-1}). Расчетom показано, что заместители, участвуя в перераспределении электронной плотности, непосредственно влияют на геометрию S_1 -состояния, скорости фотопроцессов и излучательные свойства молекул.

В настоящей работе представлены новые экспериментальные данные по $T_1 \rightarrow T_j$ -поглощению *трет*-бутилзамещенных *цис*- и *транс*-форм стильбена и дана их теоретическая интерпретация, что расширяет знание о фотопроцессах в этих молекулах. Теоретически исследовано триплет-триплетное поглощение в фенилзамещенных стильбена, поскольку $T_1 \rightarrow T_j$ -переходы могут приводить к срыву генерации излучения флуорофоров. Для *para*-дибромзамещенных ДСБ впервые установлена связь структура—свойства, получены данные о природе и способе формирования электронно-возбужденных состояний молекул, предложены теоретические модели фотопроцессов.

Методы исследования. Проведено комплексное исследование, которое сочетает получение экспериментальных данных с квантово-химическими расчетами. Спектры поглощения и флуоресценции регистрировались с использованием стандартных методик и оборудования: спектрофлуориметров CM2203 (“Солар”), Specord M40 и Hitachi M 850. Генерационные свойства исследованы при накачке излучением XeCl^* -лазера ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ нм}$, КПД $\sim 4\%$, $\tau_{1/2} = 10\text{—}15 \text{ нс}$, $E_{\text{imp}} = 35\text{—}40 \text{ мДж}$, плотность мощности $W_p = 30 \text{ МВт/см}^2$, концентрация растворов $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$). Поглощение $T_1 \rightarrow T_j$ регистрировалось на оригинальной установке импульсного флеш-фотолиза при возбуждении излучением XeCl^* -лазера [12].

Определение равновесных молекулярных структур в основном состоянии выполнено путем оптимизации геометрии в пакетах программ ChemOffice и HyperChem [13, 14] с использованием полуэмпирических методов AM1 и PM3. Для корректной оценки люминесцентных свойств соединений и исследования триплет-триплетного поглощения определялась геометрия молекул в возбужденных S_1 - и T_1 -состояниях по методике [15], основанной на расчете заселенностей связей P_{AB} (электронной плотности на связях A—B). В данной методике учтено, что между заселенностью P_{AB} и длиной связи l_{AB} имеется линейная зависимость: увеличение заселенности связи свидетельствует об ее укорочении, уменьшение — об удлинении.

Расчет спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств исследуемых соединений проведен в оригинальном пакете программ, разработанном в Томском государственном университете на основе полуэмпирического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием со специальной спектроскопической параметризацией (ЧПДП/С) [15].

Выбор полуэмпирического метода ЧПДП при решении проблем спектроскопии стирилзамещенных бензола обусловлен его простотой и экономичностью благодаря ряду приближений по сравнению с *ab initio* расчетами. При этом во многих случаях результаты полуэмпирических расчетов правильно учитывают основные типы взаимодействий в молекулах и хорошо согласуются с экспериментальными данными [16], особенно относительно их изменения в ряду соединений. Это связано с тем, что в системе параметров, как правило, неявно учитываются взаимодействия, не включенные явно в теорию Хартри—Фока—Рутана (например, динамическая корреляция электронов). Кроме того, при интерпретации имеющихся результатов не всегда важно вычисление абсолютной величины некоторой характеристики, а необходимо знание ее относительного изменения в ряду сходнопостроенных молекул — появление (исчезновение) новых электронных состояний, изменение природы и относительного расположения состояний при изменении структуры молекул (введение заместителей, конформационные превращения). Метод ЧПДП, программно реализованный в отделении фотоники СФТИ ТГУ, как раз ориентирован на решение такого круга задач.

Главное преимущество данного пакета программ — возможность расчета констант скоростей фотофизических процессов на основе общей теории безызлучательных переходов [17], включая безызлучательные фотопроцессы (внутреннюю k_{ic} и интеркомбинационную конверсию k_{isc}). Эффективность процес-

сов интеркомбинационной конверсии определялась на основе матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия (МЭ СОВ) в одно- и многоцентровом приближении [18, 19].

Формулы для оценки интегралов и калибровка системы параметров для данного метода подбирались и корректировались на протяжении многих лет сотрудниками отделения фотоники согласно известным экспериментальным данным для производных бензола и гетероциклических соединений [20]. Длительное использование указанного пакета программ при исследовании фотоники молекул различных классов показало, что отклонение расчетных данных по положению электронных состояний от эксперимента не превышает 5—10 %.

К сожалению, в используемом методе в единой параметризации не удастся правильно воспроизвести энергии синглетных и триплетных состояний молекул, поэтому при исследовании триплет-триплетного поглощения использована триплетная параметризация для атомов углерода. При этом для расчета $T_1 \rightarrow T_j$ -переходов изначально оценивалась геометрия молекул в T_1 -состоянии, а также рассматривалась возможность заселения системы триплетов путем интеркомбинационной конверсии.

Результаты и их обсуждение. Данные эксперимента (табл. 1) позволяют предположить, что появление флуоресценции у соединения **1в** связано с адиабатическим переходом при возбуждении в *транс*-форму с последующим излучением данного изомера. Оценка констант скоростей фотофизических процессов в S_1 -состоянии *цис*-формы молекулы указывает на то, что такая адиабатическая *цис*→*транс*-изомеризация должна протекать в триплетах. В частности, у **1в** фактически изоэнергетично с $S_{1\pi\pi^*}$ -состоянием ($E(S_1) = 30420 \text{ см}^{-1}$) расположен триплетный уровень $T_{3\pi\sigma^*}$ ($E(T_3) = 30731 \text{ см}^{-1}$), с которым имеется сильное спин-орбитальное взаимодействие (МЭ СОВ = 1.46 см^{-1}), что обуславливает увеличение скорости интеркомбинационной конверсии между этими уровнями до $7 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ и может приводить к адиабатическому переходу в *транс*-изомер при участии этого триплета.

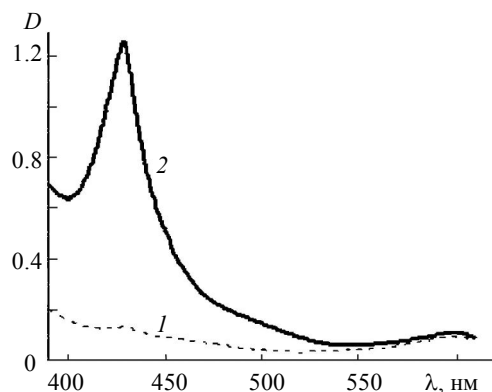


Рис. 1. Спектры триплет-триплетного поглощения *транс*- (1) и *цис*-формы (2) 4,4'-ди[*трет*-бутил]стильбена (XeCl*-лазер, $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ нм}$, этанол, 296 К)

Впервые экспериментально исследовано триплет-триплетное поглощение для 4,4'-ди[*трет*-бутил]замещенных *цис*- и *транс*-форм стильбена (**1б** и **1в**) в диапазоне 390—650 нм при возбуждении излучением XeCl*-лазера ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ нм}$, этанол при 296 К). Интенсивный максимум $T_1 \rightarrow T_j$ -поглощения в области 430 нм зарегистрирован у замещенной *цис*-формы (рис. 1). Факт его обнаружения у 4,4'-ди[*трет*-бутил]стильбена свидетельствует о преобладании интеркомбинационной конверсии со скоростью $7 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, при этом для наблюдения триплет-триплетного поглощения данной молекулы по скорости должны конкурировать два фотопроцесса — предполагаемая адиабатическая триплетная фотоизомеризация и внутренняя конверсия в системе триплетов со скоростью 10^{10} — 10^{11} с^{-1} .

Данное поглощение интерпретировано теоретически (рассчитаны спектры поглощения $T_1 \rightarrow T_j$, силы осцилляторов в специальной триплетной параметризации). Триплет-триплетное поглощение **1в** вблизи 430 нм можно связать с переходами $T_1 \rightarrow T_{13\pi\pi^*+\pi\sigma^*}$ (429 нм, $F = 0.1$) и $T_1 \rightarrow T_{15\pi\pi^*+\pi\sigma^*}$ (393 нм, $F = 0.27$). В теоретическом спектре *цис*-изомера также обнаружен интенсивный переход $T_1 \rightarrow T_{19}$ в области 357 нм, на эту длину волны приходится максимум флуоресценции данного соединения. Этот факт важен с практической точки зрения, поскольку такие переходы могут приводить к срыву генерации излучения флуорофоров. У **1б** отсутствуют $T_1 \rightarrow T_j$ -переходы в области, близкой к экспериментальному максимуму 430 нм.

Триплет-триплетное поглощение **2а** и **2б** впервые исследовано теоретически, что важно с практической точки зрения. Положительный эффект фенильного замещения и высокие квантовые выходы флуоресценции позволяют рекомендовать эти соединения для использования в качестве лазерно-активных

сред. Однако $T_1 \rightarrow T_j$ -переходы в области флуоресценции молекул могут приводить к срыву генерации их излучения. В рассчитанном нами спектре триплет-триплетного поглощения для плоской молекулы 4-дифенилстильбена действительно обнаружен интенсивный переход $T_1 \rightarrow T_{22}$ (375 нм, $F = 1.93$), близкий к области излучения соединения. Для плоской молекулы 4-фенилстильбена имеется интенсивный переход $T_1 \rightarrow T_{19}$ (336 нм, $F = 1.73$) в области длинноволновой полосы поглощения.

Выбор дибромзамещенных молекул (см. выше) обусловлен исследованием роли безызлучательных каналов дезактивации энергии возбуждения в ДСБ, в частности интеркомбинационной конверсии, скорость которой должна увеличиваться при введении в структуру тяжелых атомов (эффект внутреннего тяжелого атома). Такие соединения интересны с точки зрения задач лимитирования лазерного излучения.

Строение фрагментов молекул, участвующих в образовании высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО), существенным образом определяет их спектрально-люминесцентные свойства, поскольку данные орбитали в наибольшей степени формируют волновую функцию S_1 -состояния. Так, для ДСБ эти орбитали локализованы на центральном бензольном ядре молекулы. Данные эксперимента показывают, что введение заместителей в этот фрагмент (табл. 2, соединения **4б** и **5**), которые способны создавать стерические напряжения в структуре ДСБ, приводит к наиболее значимым изменениям в спектрально-люминесцентных и генерационных свойствах по сравнению с замещением в *пара*-положении (введение брома, соединение **4а**).

Т а б л и ц а 2. Результаты расчета методом ЧПДП/С для дибромзамещенных 1,4-дистирилбензола (геометрия основного состояния) в сравнении с экспериментом в толуоле при 296 К

Соединение		Расчет ЧПДП/С			Эксперимент					
		$E(S_0 \rightarrow S_{1\pi\pi^*})$, нм (см ⁻¹)	μ	F	λ_{abs} , нм	ϵ , л/(моль·см)	λ_{fl} , нм	γ_{fl} , пр. ед	λ_{gen} , нм	КПД, %
3	1,4-дистирилбензол	331 (30173)	0.00	2.19	357	59000	<u>393</u> , 413	0.78	414	32
4а	1,4-ди[(<i>транс</i>)-4-бромстирил]бензол	337 (29645)	0.02	2.30	365	52000	<u>406</u> , 429	0.49	430	23
4б	1,4-ди[(<i>транс</i>)-4-бром-стирил]-2-метилбензол	335 (29839)	0.90	2.29	364	27200	<u>400</u> , 418	0.48	не генерирует	
5	9,10-ди[(<i>транс</i>)-4-бромстирил]дибензбензол	399 (25041)	0.14	1.20	410	19000	586	слабо флуоресцирует и не генерирует		

Пр и м е ч а н и е. F — сила осциллятора; μ — дипольный момент $S_0 \rightarrow S_{1\pi\pi^*}$ -перехода, в Дебаях.

Из расчетов следует, что слабая зависимость характеристик длинноволновой $\pi\pi^*$ -полосы поглощения дибромзамещенных ДСБ от присутствия тяжелых атомов в *пара*-положении связана с тем, что атомные орбитали брома не участвуют в образовании ВЗМО и НСМО всех исследуемых молекул. Малое значение молярного коэффициента экстинкции (меньше в 2—3 раза относительно ДСБ, табл. 2) для соединений **4б** и **5** дает основание полагать, что данные молекулы являются неплоскими, при этом находятся в *транс*-форме, поскольку способны излучать (*цис*-формы стильбена и ДСБ не излучают при 296 К [21]). Результаты конформационного анализа структуры соединений в основном состоянии (методами АМ1 и РМ3) подтверждают эти выводы. Введение метильного заместителя в центральное бензольное кольцо ДСБ (во 2-е и 5-е положения) создает стерические напряжения в молекулярной структуре, при этом из единой плоскости выходит бензольное кольцо с метильным заместителем.

Несмотря на присутствие атомов брома, соединения **4а** и **4б** имеют высокие квантовые выходы флуоресценции (больше, чем для *транс*-стильбена, в 6—9 раз, но меньше относительно ДСБ в 1.5—2 раза), при этом молекула **4а** способна генерировать с высоким КПД ~23 % в толуоле при накачке излучением ХеСл*-лазера (табл. 2). Для корректной оценки люминесцентных свойств дибромзамещенных методами квантовой химии определена геометрия молекул во флуоресцентном состоянии, проведены расчеты характеристик электронно-возбужденных состояний и констант скоростей фотофизических процессов, построены схемы энергетических уровней (рис. 2) и исследовано триплет-триплетное поглощение соединений.

В системе электронно-возбужденных состояний соединения **4а** присутствуют уровни $\pi + p_z(\text{Br}) \rightarrow \pi^*$ -природы. Наличие атомов брома в структуре молекулы увеличивает скорость интеркомбинационной конверсии из S_1 -состояния фактически в пять раз относительно ДСБ. Однако радиационный процесс со скоростью 10^9 с^{-1} преобладает над остальными фотопроцессами (для оценки процессов расселения возбуж-

денных молекул в S_1 -состоянии см. рис. 2, а), что обуславливает высокие квантовые выходы флуоресценции плоских молекул **4а** и возможность получения генерации излучения.

По данным расчета для плоской формы соединения **4б**, энергетическая схема уровней и скорости основных фотопроцессов мало отличаются от таковых для плоской молекулы **4а**. Вероятно, это объясняет тот факт, что квантовый выход флуоресценции соединения **4б** практически такой же, как у **4а**. При этом вращение молекулярных фрагментов в соединении **4б**, вызванное стерическими напряжениями при введении метильного заместителя, приводит к значительному росту скорости интеркомбинационной конверсии до 10^{10} с^{-1} . В частности, в неплоской молекуле **4б** имеется большое спин-орбитальное взаимодействие (МЭ СОВ = 2.08 см^{-1}) состояния $S_{1\pi\pi^*}$ с ближайшим триплетным уровнем $T_3 \pi\sigma^* + \pi\pi^*$ -природы (рис. 2, б). Выход из единой плоскости молекулы центрального бензольного кольца с метильной группой приводит не только к смешанной природе триплета T_3 , но и к уменьшению энергетического зазора между S_1 - и T_3 -уровнями до 923 см^{-1} (ср. для плоской конформации $\Delta E_{ST} = 2926 \text{ см}^{-1}$) благодаря коротковолновому сдвигу S_1 -состояния. Совокупность этих фактов обуславливает увеличение скорости интеркомбинационной конверсии до $8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ и ее преобладание над другими фотопроцессами.

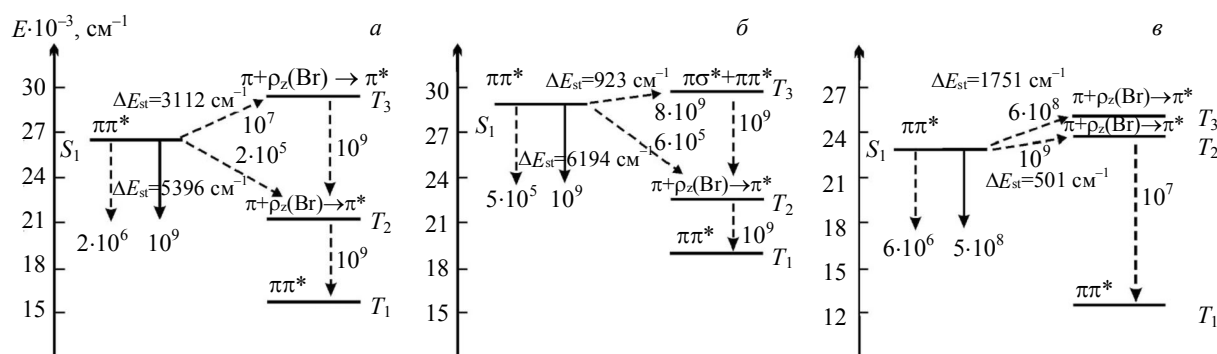


Рис. 2. Схема электронно-возбужденных состояний (штриховые стрелки — безызлучательные фотопроцессы, сплошные — радиационный): а — плоская форма 1,4-ди[(*транс*)-4-бромстирил]бензола; б — неплоская форма 1,4-ди[(*транс*)-4-бромстирил]-2-метилбензола; в — 9,10-ди[(*транс*)-4-бромстирил]дибензбензол

Отсутствие генерации у соединения **4б** можно связать с наличием серии интенсивных $T_1 \rightarrow T_j$ -переходов в неплоской стерически напряженной структуре в области излучения молекулы: переходы $T_1 \rightarrow T_{20}$ (397 нм, $F = 1.55$) и $T_1 \rightarrow T_{21}$ (390 нм, $F = 0.27$). Вероятность реализации данных переходов возрастает вследствие увеличения скорости интеркомбинационной конверсии до 10^{10} с^{-1} в неплоской молекуле. При этом в плоской форме соединения **4б** переход $T_1 \rightarrow T_{20}$ (383 нм, $F = 2.2$) расположен в более коротковолновой области и не способен приводить к срыву генерации. Следовательно, наиболее значимым фактором для получения хороших люминесцентных и генерационных свойств замещенных ДСБ является исключение стерических напряжений в молекулярной структуре.

В объяснении спектральных свойств соединения **5** (дибром-9,10-дистирилантрацена) важна локализация ВЗМО и НСМО на центральном антраценовом фрагменте с участием двойных связей. Такая локализация орбиталей объясняет корреляцию в спектрально-люминесцентных свойствах данного соединения с антраценом. Соединение **5** обладает при 296 К очень слабой люминесценцией в широкой области 440—820 нм. Из расчета следует, что в S_1 -состоянии молекулы возможна интеркомбинационная конверсия на близкие по энергии уровни T_2 и $T_3 \pi + p_z(\text{Br}) \rightarrow \pi^*$ -природы (см. рис. 2, в). При конкуренции радиационного процесса со скоростью $5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ и интеркомбинационной конверсии со скоростью $6 \cdot 10^8$ — 10^9 с^{-1} рассчитанный квантовый выход флуоресценции молекулы составляет $\gamma_{\text{fl}} = 0.24$ (коррелирует с аналогичной величиной у антрацена). Экспериментально большое стоксово смещение флуоресценции соединения **5** (7300 — 8500 см^{-1}) не удается объяснить только на основе расчетов в геометрии S_1 -состояния. Вероятно, помимо перестройки длин связей при возбуждении, учтенных нами в расчете, происходят также конформационные изменения в S_1 -состоянии (вращения фрагментов молекулы) и, по-видимому, излучающим может быть набор конформеров.

Данные квантово-химического исследования указывают на то, что в ряду стирилзамещенных бензола увеличение квантового выхода флуоресценции (фенилзамещенных стильбена в 8—14 раз, ДСБ в 13—15 раз, *пара*-дибромзамещенных ДСБ в 9 раз относительно *транс*-стильбена) связано с делокализацией S_1 -состояния по всей молекулярной структуре, участием заместителей в перераспределении электронной

плотности при $S_0 \rightarrow S_1$ -переходе и уменьшением изменений длин одинарных и двойной связей виниленовой группы ($-\text{CH}=\text{CH}-$) в S_1 -состоянии. Последнее означает, что геометрия данного фрагмента, присутствующего во всех соединениях со стириловой группой, играет особую роль в формировании люминесцентных свойств.

В условии комнатных температур основной причиной низкого квантового выхода флуоресценции *транс*-стильбена ($\gamma_{\text{fl}} = 0.05\text{—}0.11$), первого представителя выбранного ряда стирилбензолов, является первичная фотохимическая реакция фотоизомеризации. Принято считать, что предпосылками к изомеризации стильбена служит ослабление (удлинение) центральной двойной связи при $S_0 \rightarrow S_1$ -переходе, которая теряет свою обычную жесткость, приобретает характер одиночной и допускает практически свободное вращение концевых фенильных групп [22]. Таким образом, между длинами связей виниленового фрагмента в S_1 -состоянии и вероятностью фотоизомеризации имеется соответствие.

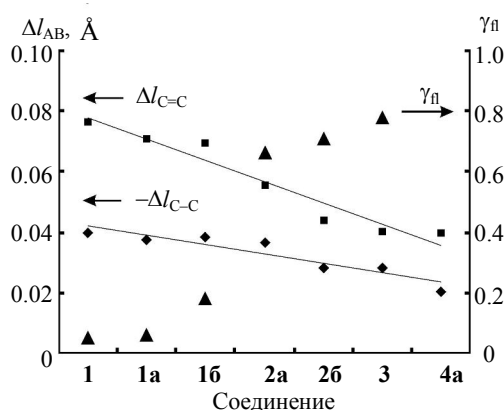


Рис. 3. Изменение длин одинарных $\Delta l_{\text{C}-\text{C}}$ (◆) и двойной $\Delta l_{\text{C}=\text{C}}$ связей (■) виниленовой группы $-\text{CH}=\text{CH}-$ и квантового выхода флуоресценции (▲) в зависимости от строения стирилзамещенных бензола (см. табл. 1 и 2)

Нами проанализировано изменение длин двойной и одиночных связей виниленовой группы $-\text{CH}=\text{CH}-$ в S_1 -состоянии в ряду исследуемых молекул. С точки зрения квантовой химии изменение длин связей оценивалось на основе анализа изменения заселенности связей ΔP_{AB} по методике [15]. Представленная на рис. 3 зависимость указывает на тенденцию к уменьшению деформации указанных связей (изменению длин на Δl_{AB} при возбуждении) и свидетельствует в пользу увеличения их жесткости (увеличения барьера вращения относительно них), а следовательно, уменьшения вероятности фотоизомеризации в ряду стирилбензолов. Этот факт, а также преобладание радиационного фотопроцесса приводят к увеличению квантового выхода флуоресценции в ряду исследуемых соединений в 8—15 раз.

Закключение. В результате обобщения имеющихся данных заместители можно разбить на несколько групп по влиянию на спектрально-люминесцентные свойства стирилзамещенных бензола, что можно использовать при создании новых соединений с заданными свойствами.

Первая группа — заместители (*пара-трет*-бутильное замещение в стильбене, введение брома в пароположение 1,4-дистирилбензола), которые вызывают малый bathochromный сдвиг длинноволновой $\pi\pi^*$ -полосы поглощения, не изменяя существенно ее природы и вида, при этом заместители фактически слабо влияют на основные фотопроцессы и люминесцентные свойства исходных соединений.

Вторая группа — ароматические заместители (фенильные, стириловые группы), имеющие сопряжение с π -системой молекулы, увеличение которой способно оказывать заметное влияние на геометрию соединений в S_1 -состоянии и вероятность основных безызлучательных фотопроцессов (квантовый выход флуоресценции соединений увеличивается в 8—15 раз). Ароматическое замещение приводит к созданию эффективно излучающих соединений, перспективных для разработки флуоресцентных зондов и активных сред для лазеров на красителях. Ароматические углеводороды такого типа имеют ряд преимуществ: отсутствие уровней $\pi\pi^*$ -типа, приводящих к усилению на 2—3 порядка эффективности интеркомбинационной конверсии, отсутствие ионных и иных форм при взаимодействии с растворителем. При выборе таких флуорофоров в качестве активных сред для лазеров на красителях важно учитывать наличие $T_1 \rightarrow T_2$ -переходов в области излучения, в частности, при фенильном замещении.

Третья группа — заместители, которые приводят к стерическим напряжениям в структуре стирилбензолов (в частности, замещение центрального бензольного кольца 1,4-дистирилбензола). Такие неплоские *транс*- или *цис*-изомеры слабо или вообще не люминесцируют и не генерируют вследствие роста скорости интеркомбинационной конверсии до 10^{10} с^{-1} . Данные соединения могут быть использованы в качестве лимитеров лазерного излучения и триплетных сенсibilizаторов.

Четвертая группа — молекулы с симметричным эквивалентным и неэквивалентным замещением (рассмотрено на примере 4-*трет*- и 4,4'-ди-*трет*-бутилзамещенных стирьбена), что влияет на спектрально-люминесцентные свойства данных молекул.

Авторы выражают благодарность Л. Г. Самсоновой, В. А. Светличному и Н. Н. Светличной за помощь в проведении эксперимента.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № НШ-512.2012.2.

- [1] G. I. Likhtenshtein. Stilbenes. Application in Chemistry, Life Sciences and Material Science, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA (2010) 67—188
- [2] Sh.-L. Wang, J.-M. Lin. Chem. Phys. Lett., **444** (2007) 71—75
- [3] G. J. Mohr, U. E. Spichiger-Keller. Analyt. Chim. Acta, **351** (1997) 189—196
- [4] М. Ф. Бudyка. ХВЭ, **44** (2010) 154—161
- [5] М. Ф. Бudyка, Н. И. Поташова, Т. Н. Гавришова, В. М. Ли. Изв. РАН. Сер. хим., № 12 (2008) 1—6
- [6] J. M. Lupton, L. R. Hemingway, I. D. W. Samuel, P. L. Burn. J. Mater. Chem., **10** (2000) 867—871
- [7] A. Yoshiki, N. Matsuoka, M. Kondo, H. Yanagi. Thin Solid Films, **438-439** (2003) 308—312
- [8] J.-C. Liu, Ch.-K. Wang, F. Gel'mukhanov. Phys. Rev. A, **76** (2007) 053804-1—6
- [9] О. В. Долгова, Н. Ю. Васильева, И. В. Соколова, Н. Н. Светличная, Л. Г. Самсонова. Опт. атм. и океана, **17**, № 2—3 (2004) 159—164
- [10] О. В. Долгова, И. В. Соколова, Н. Ю. Васильева. Опт. атм. и океана, **20**, № 4 (2007) 384—387
- [11] О. В. Тимченко, И. В. Соколова, Н. Ю. Васильева. Изв. ТПУ, **316**, № 2 (2010) 119—124
- [12] В. А. Светличный, Т. Н. Копылова, Г. В. Майер, И. Н. Лапин. Изв. вузов. Физика, № 9 (2005) 12—16
- [13] ChemOffice (ChemDraw Ultra 6.0 и Chem3D Ultra 6.0) Cambridge Corporation software, USA (2000); <http://www.cambridgesoft.com>
- [14] HyperChem 7.0, Hypercube Inc. USA; <http://www.hyper.com>
- [15] Г. В. Майер, В. Я. Артюхов, О. К. Базыль, Т. Н. Копылова, Р. Т. Кузнецова, Н. Р. Риб, И. В. Соколова. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений, Новосибирск, Наука (1997) 43—96
- [16] В. Я. Артюхов, Т. Н. Копылова, Л. Г. Самсонова, Н. И. Селиванов, В. Г. Плотников, В. А. Сажников, А. А. Хлебунов, Г. В. Майер, М. В. Алфимов. Изв. вузов. Физика, № 10 (2008) 93—107
- [17] V. G. Plotnikov. Int. J. Quant. Chem., **16**, N 3 (1979) 527—541
- [18] В. Я. Артюхов, В. А. Помогаев. Изв. вузов. Физика, № 7 (2000) 68—78
- [19] В. А. Помогаев, В. Я. Артюхов. Журн. прикл. спектр., **68**, № 2 (2001) 192—197
- [20] Л. Г. Самсонова, Н. И. Селиванов, Т. Н. Копылова, В. Я. Артюхов, Г. В. Майер, В. Г. Плотников, В. А. Сажников, А. А. Хлебунов, М. В. Алфимов. ХВЭ, **43**, № 2 (2009) 149—159
- [21] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция сложных органических соединений, Москва, Химия (1971) 100—113
- [22] В. Ф. Разумов, М. В. Алфимов. Журн. науч. и прикл. фотогр., **48**, № 6 (2003) 28—36