

УДК 535.343.32: 535.372

ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИ-ПАРА-БИФЕНИЛ- БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И ЕГО ДИМЕТИЛОВОГО ПРОИЗВОДНОГО

© 2024 г. Н.М. Сурин^а, Е.А. Свидченко^{а, *}, М.С. Скоротецкий^а, В.В. Попова^а,
М.С. Лясникова^б, В.А. Постников^{а, б}, Г.А. Юрасик^{а, б}, О.В. Боршев^{а, **}

^а Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

^б ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

*E-mail: evgensv@yandex.ru

**E-mail: borshchev@ispm.ru

Поступила в редакцию 23.06.2023

После доработки 22.09.2023

Принята к публикации 02.10.2023

Представлены результаты исследования фотофизических свойств линейных молекул на основе 2,1,3-бензотиадиазола: 4,7-ди([пара-бифенил]-4-ил)бензотиадиазол (Ph-Ph-BTD) и 4,7-бис(2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазол (Ph-Xu-BTD). Описан синтез нового фенилксилольного производного бензотиадиазола Ph-Xu-BTD. Исследована термостабильность, установлены параметры плавления соединений Ph-Ph-BTD и Ph-Xu-BTD, определена их растворимость, и получены спектры поглощения растворов в *n*-гексане и ТГФ. Показано, что наличие боковых метильных заместителей в Ph-Xu-BTD приводит к снижению температуры плавления и увеличению растворимости, снижает вероятность и увеличивает энергию перехода между орбиталями основного и возбужденного состояний. Исследовано влияние сольватации на спектры, квантовый выход и время жизни флуоресценции соединений в ТГФ и *n*-гексане. Получены значения статических дипольных моментов в основном (ВЗМО) и возбужденном (НСМО) состояниях молекул Ph-Ph-BTD и Ph-Xu-BTD. Показано, что в процессе релаксации сольвата конформация возбужденного состояния (НСМО) изменяется и становится более плоской, чем конформация основного состояния (ВЗМО). Выявлена взаимосвязь между конформацией возбужденных состояний исследуемых соединений и полярностью растворителя.

Ключевые слова: спектр поглощения, спектр флуоресценции, квантовый выход флуоресценции, сольватохромизм, конформация, бензотиадиазол.

DOI: 10.31857/S0044453724030117, **EDN:** QRHGVU

ВВЕДЕНИЕ

Линейные сопряженные молекулы на основе 2,1,3-бензотиадиазола представляют большой интерес для органической электроники и фотоники. Присоединение к бензотиадиазольному фрагменту фениленовых, тиофеновых или оксазольных хромофорных групп в разных сочетаниях позволяет получать соединения с яркой флуоресценцией в диапазоне от 450 нм до 650 нм [1, 2]. При любых сочетаниях и положениях

сопряженных хромофорных групп относительно бензотиадиазольного фрагмента величина стоксового сдвига остается в пределах от 5000 до 7000 см⁻¹, а квантовый выход флуоресценции – от 60 до 90%. Благодаря этому молекулы на основе 2,1,3-бензотиадиазола можно использовать в самых разнообразных оптоэлектронных устройствах и физических установках. Так, линейные молекулы на основе 2,1,3-бензотиадиазола с числом фениленовых звеньев $n \geq 5$ обладают хорошими полупроводниковыми

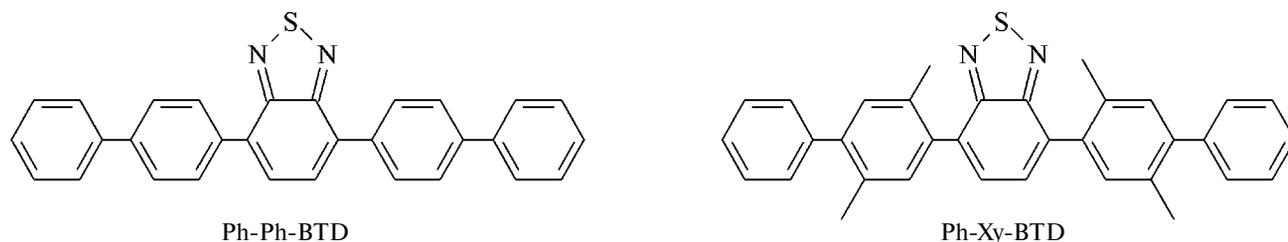


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений.

свойствами и потенциально могут быть использованы при создании электролюминесцентных устройств (светодиод, светоизлучающий транзистор). Однако они плохорастворимы и имеют довольно высокую температуру плавления [3]. Увеличить растворимость и понизить температуру плавления можно путем введения метильных заместителей. Растворимые люминофоры с низкой температурой плавления, большим стоксовым сдвигом и высоким квантовым выходом в первую очередь будут востребованы для фотоники. Они найдут широкое применение при создании новых эффективных пластических сцинтилляторов [4], в сцинтиллирующих и спектросмещающих световодах [5]. Их можно использовать для эффективного преобразования УФ-излучения в излучение видимого диапазона электромагнитных волн [6]. При исследовании потоков космических лучей и нейтринно высоких энергий применяют детекторы на основе жидких сцинтилляторов большого объема. Для получения высокой эффективности регистрации в них также используют люминофоры с большим стоксовым сдвигом, высоким квантовым выходом и хорошей растворимостью в органических растворителях [7].

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию электронных спектров, термических характеристик и растворимости 4,7-ди([*пара*-бифенил]-4-ил)бензотиадиазола (Ph-Ph-BTD) и его нового производного с боковыми метильными группами — 4,7-бис(2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазола (Ph-Xy-BTD) (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для исследования растворимости использовали *n*-гексан (ОСЧ) и тетрагидрофуран (ТГФ) (ХЧ). Для исследования оптико-флуоресцентных свойств растворов использовали спектрально чистые *n*-гексан и ТГФ.

Определение растворимости. Растворимость соединений в ТГФ и *n*-гексане определяли весовым методом.

Синтез и наработка Ph-Xy-BTD. 4,7-Бис(2,5-диметилфенил)-2,1,3-бензотиадиазол(2). 2-(2,5-Диметилфенил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан (1) (10.37 г; 44 ммоль) [8], 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазол (6 г; 20 ммоль) и тетракис(трифенилфосфин)палладия (70 мг; 0.07 ммоль) растворяют в 50 мл толуола и добавляют по 10 мл этанола и 2М р-ра Na_2CO_3 . Смесь нагревают до кипения и перемешивают в течение четырех дней. По данным ГПХ, содержание целевого продукта в реакционной смеси составило 75%. По завершении реакции нижний водный слой отбирают шприцом и упаривают реакционную смесь. Полученный осадок очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле и затем перекристаллизацией из *n*-гексана. Выход чистого соединения 2 составил 2.88 г (41.1%). Спектр ЯМР ^1H (J Гц, CDCl_3) δ м.д.: 2.12 (с, 6H); 2.45 (с, 6H); 7.26 (с, 2H), 7.52 (с, 2H), 7.84 (с, 2H).

4,7-Бис(4-йод-2,5-диметилфенил)-2,1,3-бензотиадиазол (3). Соединение 3 было получено путем адаптации описанной методики [9]. Для этого соединение 2 (1.24 мг; 3.6 ммоль), йод (915 мг; 3.6 ммоль) и HIO_3 (1.08 г; 6.1 ммоль) растворяют в смеси уксусная кислота — тетрахлорметан (25мл/5мл). Затем при перемешивании добавляют 3 мл H_2SO_4 30%, нагревают до 80 °С и перемешивают 2 часа. По окончании к реакционной смеси добавляют 200 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды хлористым метиленом (100 мл). Избыток йода нейтрализуют концентрированным раствором тиосульфата натрия. Объединенный органический слой промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на роторном испарителе. После очистки колоночной хроматографией в смеси толуол-петролейный

эфир (1/5) выход соединения 3 с чистотой 96%, согласно данным ГПХ, составил 1.88 г (82%). Спектр ЯМР ^1H (J Гц, CDCl_3) δ м.д.: 2.12 (с, 6H); 2.45 (с, 6H); 7.26 (с, 2H), 7.52 (с, 2H), 7.84 (с, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ м.д.: 19.64; 22.24; 124.96; 129.07; 132.36; 133.68; 133.98; 135.15; 135.87; 136.52; 153.94. Элементный анализ: найдено, %: С 44.07; Н 3.43, I 42.39, S 5.29. Вычислено, %: С(44.32%) Н(3.04%) I(42.57%) N(4.70%) S(5.38%).

4,7-Бис(2,5-диметилбифенил-4-ил)-2,1,3-бензотиадиазол (Ph-Ху-ВТД). Соединение Ph-Ху-ВТД было получено аналогично методике синтеза соединения 2 из фенилборной кислоты (368 мг; 3.0 ммоль), соединения 3 (600 мг; 1.0 ммоль), тетракис(трифенилфосфин)палладия (30 мг; 0,03 ммоль), 20 мл толуола, 3 мл этанола и 2М р-ра Na_2CO_3 . Реакционную смесь кипятят 10 ч, остужают, отбирают нижний водный слой и упаривают. После очистки колоночной хроматографией в смеси толуол-петролейный эфир (1/5) выход чистого соединения Ph-Ху-ВТД составил 309 мг (61.8%). Спектр ЯМР Ph-Ху-ВТД ^1H (J Гц, CDCl_3) δ м.д.: 2.24 (с, 6H); 2.33 (с, 6H); 7.28 (с, 2H), 7.33–7.30 (перекрывающиеся пики, 4H), 7.44 (м, 8H); 7.63 (с, 2H). Спектр ЯМР Ph-Ху-ВТД ^{13}C (CDCl_3) δ м.д.: 19.92; 126.81; 128.07; 129.24; 129.32; 131.92; 132.20; 132.65; 133.79; 134.31; 136.41; 141.84; 142.05; 154.29. Элементный анализ: найдено, %: С 82.20, Н 5.64, N 5.51, S 6.14. Вычислено, %: С(82.22%) Н(5.68%) N(5.64%) S(6.46%).

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Тепловые свойства соединений исследовались в диапазоне температур от 25 до 500 °С в алюминиевых тиглях методом синхронного термического анализа; одновременно измерялись тепловой поток (ДСК) и потеря массы (ТГА) на термоаналитическом комплексе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия). Эксперименты проводились на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого аргона 70 мл/мин и при скорости нагрева и охлаждения 10 К/мин.

Измерение спектров поглощения и флуоресценции. Спектры поглощения молекулярных растворов в ТГФ и *n*-гексане измеряли на спектрофотометре UV-2501PC (Япония, Shimadzu). Спектры флуоресценции измеряли на спектрофотометре – спектрофлуориметре Флуоран-2

(ВНИИОФИ, Россия). При измерении спектров флуоресценции растворов использовали стандартные кварцевые кюветы 10×10 мм.

Измерение квантового выхода флуоресценции. Квантовый выход флуоресценции определяли по методу оптически разбавленных растворов [10]. В качестве флуоресцентных стандартов использовали растворы родамина 6Ж в этаноле $QY_F=0.95$ или РОРОР в циклогексане $QY_F=0.93$ [11] с оптической плотностью $e \times c \times l \leq 0.1$.

Измерения времени жизни флуоресценции. Кинетические зависимости флуоресценции соединений в ТГФ и *n*-гексане исследовали с помощью спектрофлуориметра с время-коррелированным счетом фотонов FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). Измерения производились в кварцевой кювете 10×10 мм при 20 °С. Возбуждение флуоресценции производилось на длине волны $\lambda_{ex} = 375 \pm 2$ нм (лазерный диодный источник LDH 375). Сигнал регистрировали на длине волны максимума спектра флуоресценции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез исследуемых соединений

Синтез Ph-Ph-ВТД проводили по методикам, описанным ранее [1]. Получение нового фенилксиллольного производного бензотиадиазола Ph-Ху-ВТД осуществляли комбинацией реакций кросс-сочетания Сузуки – Мияура и галогенирования (рис. 2). В целом следует отметить, что получение соединения 2 по реакции кросс-сочетания, видимо, осложнено стericески. В пользу этого говорят большое время проведения реакции (4 суток) и неполная конверсия исходных прекурсоров. Галогенирование ксиллольного производного 2 за счет электроноакцепторного влияния бензотиадиазола затруднено. При бромировании молекулярным бромом не наблюдается селективного галогенирования, и, по данным ЯМР, смесь содержит в равных количествах оба изомера. Использование комбинации йод – йодноватая кислота позволяет селективно вводить галоген в паразоложение ксиллола. На последней стадии после реакции Сузуки – Мияура и очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле было получено чистое целевое соединение Ph-Ху-ВТД.

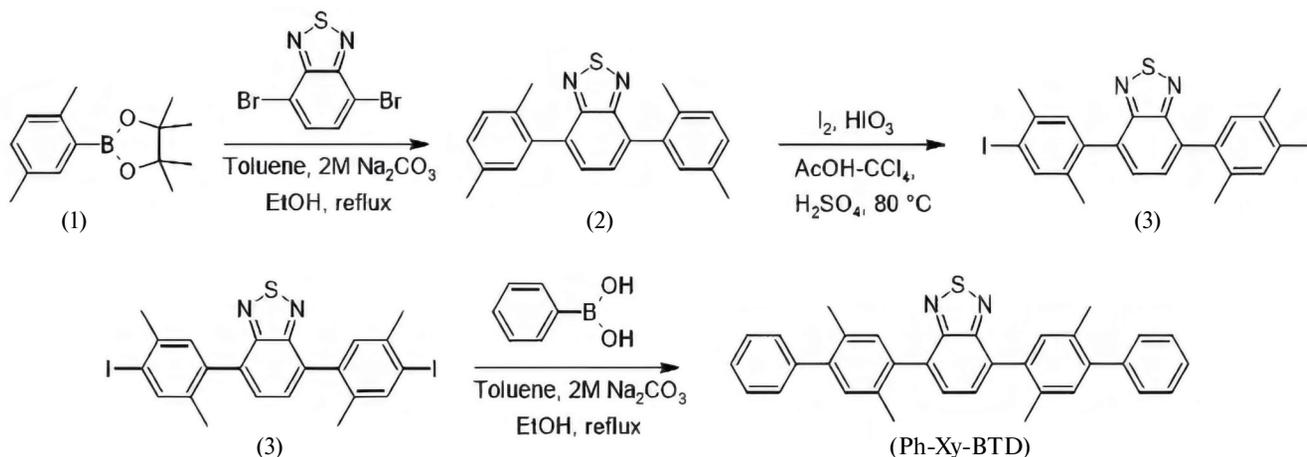


Рис. 2. Схема синтеза соединения Ph-Xy-BTD.

Таблица 1. Параметры плавления (температура T_m и энтальпия ΔH_m), термической стабильности и растворимость S соединений в *n*-гексане и ТГФ

Вещество	M , г/моль	T_m , °C	ΔH_m , кДж/моль	$T_{5\%}$, °C	S , г/л	
					<i>n</i> -гексан	ТГФ
Ph-Ph-BTD	440.6	247	44.5	372	0.005	1.66
Ph-Xy-BTD	496.7	230	41	363	0.19	>20

Обозначения: $T_{5\%}$ – температура, при которой потеря массы образца составляет 5%.

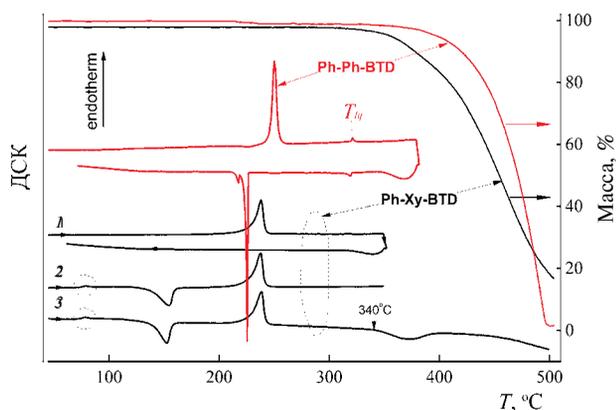


Рис. 3. Кривые ДСК и ТГА Ph-Ph-BTD и Ph-Xy-BTD (1–3). Кривые ДСК (1, 2) соответствуют двум последовательным термоциклам нагрева и охлаждения образца Ph-Xy-BTD.

Исследование параметров плавления, термической стабильности и растворимости

Результаты исследования параметров плавления, термической стабильности и растворимости соединений представлены в табл. 1. Кривые ДСК и ТГА исследуемых соединений

представлены на рис. 3. Ранее параметры плавления и термическая стабильность Ph-Ph-BTD были исследованы в работе [1].

Температура и теплота плавления Ph-Ph-BTD, уточненные в наших условиях, согласуются с ранее полученными данными [1]. Установлено наличие жидкокристаллического перехода при $T_{lq} = 321$ °C с энтальпией $\Delta H_{lq} = 1.0$ кДж/моль (рис. 3). При охлаждении расплава обратный ЖК-переход происходит с небольшим фазовым переохлаждением в 1–2 °C, а стремительная кристаллизация расплава происходит на 20–25 °C ниже температуры плавления (рис. 3).

Плавление Ph-Xy-BTD происходит при более низкой температуре, однако с близким значением молярной энтальпии фазового перехода (табл. 1). При охлаждении перегретого расплава вплоть до комнатной температуры не наблюдается его кристаллизации (кривая 1, рис. 3) и вещество, по-видимому, переходит в аморфное состояние. При повторном нагреве данного образца в интервале 70–80 °C на кривой ДСК (кривая 2, рис. 3) наблюдается малый эндотермический эффект, который, вероятно, характеризует процесс

расстеклования ($\Delta H_g = 1.2$ кДж/моль). В ходе дальнейшего нагрева при 139°C наблюдается крупный экзотермический эффект, связанный с кристаллизацией жидкой фазы, и далее при 230°C вновь образец плавится.

Соединение Ph-Ph-VTD проявляет более высокую термическую стабильность: потеря образцом 5% массы в атмосфере азота наблюдается при 393°C , что почти на 40°C выше, чем у Ph-Xy-VTD и у литературного значения [1]. При этом для Ph-Xy-VTD в районе 340°C начинается процесс разложения, на что указывает экзотермический эффект на кривой ДСК, достигающий максимума около 370°C (кривая 3, рис. 3). Для Ph-Ph-VTD практически полная потеря массы образца за счет испарения наступает при 495°C . Для Ph-Xy-VTD при 500°C в тигле наблюдается остаток около 17% от массы первоначального образца, что, судя по всему, может составлять смесь исходного вещества с продуктами разложения.

Таким образом, наличие боковых метильных групп в соединении Ph-Xy-VTD приводит к снижению температуры плавления и существенно повышает вязкость расплава, что приводит к стеклованию жидкой фазы при охлаждении. Термохимическая стабильность Ph-Xy-VTD ниже, чем у Ph-Ph-VTD, тем не менее в пределах до 300°C можно говорить о хорошей устойчивости соединения к испарению и химической деградации.

По сравнению с Ph-Ph-VTD растворимость Ph-Xy-VTD в *n*-гексане выше в 38 раз, а в ТГФ — более чем в 12 раз (табл. 1). Таким образом, введение боковых метильных заместителей значительно увеличивает растворимость как в полярном, так и в неполярном растворителях.

Спектры поглощения растворов исследуемых соединений

Спектры молярного коэффициента экстинкции растворов Ph-Ph-VTD и Ph-Xy-VTD в *n*-гексане и ТГФ приведены на рис. 4. Замена фениленов (Ph), соединенных связью С-С с центральным VTD-фрагментом, на ксилольные фрагменты (Xy) существенно меняет спектр поглощения (рис. 4). Максимум длинноволновой полосы поглощения Ph-Xy-VTD ($\lambda_{\text{max}}^{\text{peak1}} = 363/364$ нм *n*-гексан/ТГФ) смещен в область больших частот на 2500 см^{-1} относительно

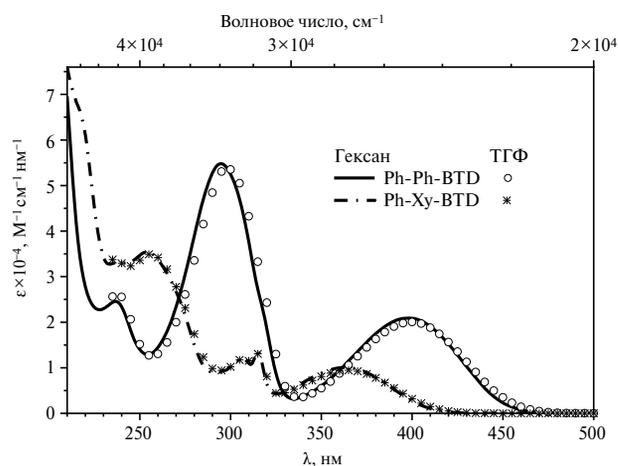


Рис. 4. Спектральное распределение коэффициента экстинкции Ph-Ph-VTD и Ph-Xy-VTD в *n*-гексане и в ТГФ.

максимума длинноволновой полосы поглощения Ph-Ph-VTD ($\lambda_{\text{max}}^{\text{peak1}} = 398/399$ нм *n*-гексан/ТГФ). Таким образом, замена фениленов на ксилольные фрагменты увеличивает энергию перехода между орбиталями основного (*g*) и возбужденного (*e*) состояний с 2.77 эВ (Ph-Ph-VTD) до 3.02 эВ (Ph-Xy-VTD). Коэффициент экстинкции в максимуме длинноволновой полосы поглощения ($\epsilon_{\text{max}}^{\text{peak1}}$) Ph-Xy-VTD по сравнению с соответствующим коэффициентом экстинкции Ph-Ph-VTD снижается почти в два раза как в *n*-гексане, так и в ТГФ (табл. 2). Более строгой характеристикой вероятности перехода между орбиталями основного (ВЗМО) и возбужденного (НСМО) состояний, чем коэффициент экстинкции в максимуме полосы поглощения, является сила осциллятора $f_{\text{osc}}^{g \rightarrow e}$. Величина силы осциллятора связана с молярным коэффициентом экстинкции простым соотношением [11, 12]:

$$f_{\text{osc}}^{g \rightarrow e} = 4.32 \cdot 10^{-9} n_{\text{abs}}^2 \int_{\tilde{\nu}} \epsilon_{ge}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (1)$$

где $\epsilon_{ge}(\tilde{\nu})$ — спектр коэффициента экстинкции полосы, обусловленной переходом между орбиталями *g* и *e*; n_{abs} — показатель преломления растворителя, соответствующий спектральной области полосы поглощения.

В табл. 2 приведены рассчитанные по формуле (1) значения сил осцилляторов переходов, соответствующих длинноволновым полосам поглощения Ph-Xy-VTD и Ph-Ph-VTD. Сила осциллятора перехода между орбиталями

Таблица 2. Абсорбционные и флуоресцентные характеристики, полученные при исследовании растворов соединений Ph-Ph-BTD и Ph-Ху-BTD в ТГФ и *n*-гексане

Показатель	Ph-Ph-BTD		Ph-Ху-BTD	
	<i>n</i> -гексан	ТГФ	<i>n</i> -гексан	ТГФ
$\lambda_{\max}^{peak1} / \tilde{\nu}_{\max}^{peak1}$ нм/см ⁻¹	398/25130	399/25060	363/27550	364/27470
$\varepsilon_{\max}^{peak1}$, М ⁻¹ см ⁻¹	20900	20100	10100	9500
$f_{osc}^{g \rightarrow e}$	0.62	0.65	0.36	0.37
λ_{\max}^{fluor} , нм	498	514	455	475
QY_{F_1} , %	91	96	85	91
t_{F_1} , нс	4.8	6.0	6.1	7.8
k_p , нс ⁻¹	0.19	0.16	0.14	0.12
k_{nr} , нс ⁻¹	0.02	0.01	0.03	0.01
$f_{osc}^{e \rightarrow g}$	0.96	0.93	0.61	0.57
$\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_{fluor}$, см ⁻¹	5050	5600	5570	6420
μ_e , Д	5.22	5.22	6.71	6.71
μ_g , Д	0.49	0.49	0.45	0.45

основного и первого возбужденного состояния у Ph-Ху-BTD значительно меньше, чем у Ph-Ph-BTD: $f_{osc}^{g \rightarrow e}(PhXyBTD) = 0.365 \pm 0.015$, $f_{osc}^{g \rightarrow e}(PhPhBTD) = 0.635 \pm 0.015$. Таким образом, замена фениленовых фрагментов на ксилольные снижает вероятность перехода между орбиталями основного (*g*) и возбужденного (*e*) состояний в 1.74 раза (табл. 2).

В коротковолновой области спектры поглощения соединений Ph-Ph-BTD и Ph-Ху-BTD имеют еще большие различия. Интенсивная коротковолновая полоса, которая присутствует в спектре поглощения Ph-Ph-BTD ($I_{\max} = 295$ нм в *n*-гексане и 297 нм в ТГФ), в спектре Ph-Ху-BTD отсутствует. В спектре поглощения Ph-Ху-BTD на ее месте наблюдаются две полосы: I – максимум при 255 нм в *n*-гексане, при 256 нм в ТГФ; II – максимум при 315 нм в *n*-гексане, при 316 нм в ТГФ. Полоса II – структурная и имеет сходство с длинноволновой полосой поглощения молекулы ксилола (рис. 4). В интервале частот от 21000 см⁻¹ (476 нм) до 36700 см⁻¹ (272 нм) интегральный коэффициент экстинкции соединения Ph-Ху-BTD меньше, чем у соединения Ph-Ph-BTD,

а в интервале от 36700 см⁻¹ (272 нм) до 50000 см⁻¹ (200 нм) – больше. Интегральный коэффициент экстинкции во всем интервале от 21000 см⁻¹ до 50000 см⁻¹ практически одинаков. Таким образом, замена в соединении Ph-Ph-BTD фениленов на ксилольные фрагменты меняет значения энергий и вероятностей всех переходов между π -орбиталями. При этом интегральная вероятность, то есть сумма сил осцилляторов всех переходов, в интервале от 200 нм до 480 нм практически не меняется.

Изменение энергий и вероятностей электронных переходов связано с отклонением пространственного строения молекулы Ph-Ху-BTD от пространственного строения молекулы Ph-Ph-BTD. Причиной отклонения стало взаимное отталкивание атомов боковых метильных групп и атомов фрагментов, непосредственно с ними не связанных (фениленовых и бензотиадиазольного). Взаимное отталкивание привело к поворотам фрагментов по связям С-С и, следовательно, к изменению торсионных углов. Известно, что энергия взаимодействия π -электронов изменяется пропорционально квадрату косинуса угла поворота. При повороте

на 90° орбитали π -электронов перестают перекрываться [13, 14]. Таким образом, наблюдаемое уменьшение силы осциллятора длинноволнового перехода $f_{osc}^{g \rightarrow e}$ является прямым следствием уменьшения перекрывания орбит π -электронов. Смещение длинноволновой полосы поглощения в сторону больших частот свидетельствует о том, что в результате отклонения геометрии молекул Ph-Xy-VTD от геометрии молекул Ph-Ph-VTD энергия нижнего возбужденного состояния (НСМО) увеличивается на большую величину, чем энергия верхнего основного (ВЗМО) состояния [14].

Следует отметить, что влияние растворителя на спектры поглощения как Ph-Ph-VTD, так и Ph-Xy-VTD незначительно. Положение максимума длинноволновой полосы поглощения в спектрах Ph-Ph-VTD и Ph-Xy-VTD в ТГФ батохромно смещено менее чем на 100 см^{-1} ($< 1 \text{ нм}$) по сравнению с *n*-гексаном. Коэффициент экстинкции в максимуме длинноволновой полосы поглощения исследуемых соединений в ТГФ отличается от коэффициента экстинкции в *n*-гексане всего на 4–6%. В коротковолновой области заметных отличий между спектрами поглощения в ТГФ и в *n*-гексане также не наблюдается (рис. 4, табл. 2).

Флуоресценция. Влияние сольватации на конформационные состояния исследуемых соединений

На рис. 5 представлены нормированные спектры поглощения и флуоресценции растворов Ph-Ph-VTD и Ph-Xy-VTD в *n*-гексане и в ТГФ. Значения квантового выхода QY_F и времени жизни флуоресценции t_F приведены в табл. 2.

Спектры флуоресценции исследуемых соединений состоят из одной широкой бесструктурной полосы. Замена фениленов (Ph) на ксилольные фрагменты (Xy) приводит к гипсохромному смещению максимума флуоресценции Ph-Xy-VTD относительно максимума флуоресценции Ph-Ph-VTD.

Если спектры поглощения соединений Ph-Ph-VTD и Ph-Xy-VTD практически не зависят от полярности растворителя, то на спектры флуоресценции полярность растворителя оказывает заметное влияние. При переходе от неполярного растворителя (*n*-гексан) к полярному (ТГФ) положение максимумов спектров флуоресценции

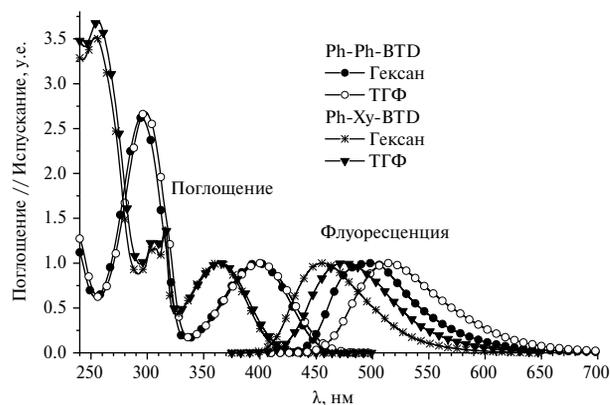


Рис. 5. Нормированные спектры поглощения и флуоресценции Ph-Ph-VTD и Ph-Xy-VTD в *n*-гексане и в ТГФ.

смещается на $700\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ в область больших длин волн. Величина стоксового сдвига $\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_{fluor}$ при этом возрастает (рис. 5, табл. 2).

Значения квантового выхода флуоресценции Ph-Xy-VTD в среднем на 6% меньше, чем квантового выхода флуоресценции Ph-Ph-VTD. Время жизни флуоресценции Ph-Xy-VTD на 29% больше, чем время жизни флуоресценции Ph-Ph-VTD (табл. 2). Влияние растворителя сказывается не только на положении спектра флуоресценции, но и на значениях квантового выхода и времени жизни флуоресценции соединений Ph-Ph-VTD и Ph-Xy-VTD. С ростом полярности растворителя квантовый выход флуоресценции соединений увеличивается на 5–7%, а время жизни – на 20–22% (табл. 2). В табл. 2 приведены также значения константы скорости флуоресценции (k_r) и константы синглет-триплетной конверсии (k_{nr}) соединений Ph-Ph-VTD и Ph-Xy-VTD в *n*-гексане и ТГФ. При переходе от *n*-гексана к ТГФ значения k_r снижаются на 18–20%, а k_{nr} – в 2–3 раза, чем и объясняется возрастание квантового выхода и времени жизни флуоресценции соединений Ph-Ph-VTD и Ph-Xy-VTD в ТГФ.

Рассмотрим наблюдаемые сольватохромные (сольватофлуорохромные) эффекты с позиций современной полуэмпирической теории сольватохромии [15, 16]. Для анализа смещения спектров флуоресценции, вызванного процессами неспецифической сольватации, предложен ряд выражений. Наиболее употребительными являются зависимости, полученные в работах [17–19]:

$$(\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_{fluor}) = \frac{2(\mu_g - \mu_e)^2}{chr^3} \times (F_1 - F_2) + (\tilde{\nu}_{abs}^0 - \tilde{\nu}_{fluor}^0), \quad (2)$$

$$(\tilde{\nu}_{abs} + \tilde{\nu}_{fluor}) = \frac{2(\mu_g^2 - \mu_e^2)}{chr^3} F_1 + (\tilde{\nu}_{abs}^0 + \tilde{\nu}_{fluor}^0), \quad (3)$$

где μ_g и μ_e – статические дипольные моменты молекул в основном (g) и возбужденном (e) состояниях соответственно; ϵ_D и n – диэлектрическая проницаемость и показатель преломления растворителя; $F_1 = \frac{\epsilon_D - 1}{\epsilon_D + 2}$ и $F_2 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ – обобщенные функции полярности растворителя; r – радиус Онзангера; c и h – скорость света и постоянная Планка.

Линейная зависимость величины стоксового сдвига от разности обобщенных функций полярности растворителей ($F_1 - F_2$) (2) позволяет получить значения $\frac{2(\mu_g - \mu_e)^2}{chr^3}$ и вычислить величину разности дипольных моментов m_g и m_e .

Величину $\frac{2(\mu_g^2 - \mu_e^2)}{chr^3}$ можно получить из линейной зависимости удвоенной частоты 0-0 перехода $2\tilde{\nu}_{0-0} = \tilde{\nu}_{abs} + \tilde{\nu}_{fluor}$ от значений функции F_1 для n -гексана и ТГФ (3). Радиус Онзангера r можно вычислить в предположении равенства объема молекулы объему сферы Онзангера. Имея значения $(\mu_g - \mu_e)^2$ и $(\mu_g^2 - \mu_e^2)$, легко получить значения μ_g и μ_e (табл. 2). В основном состоянии дипольный момент Ph-Ph-VTD несколько больше, чем дипольный момент Ph-Xy-VTD (на 8%). В возбужденном состоянии дипольный момент Ph-Xy-VTD на 29% больше, чем Ph-Ph-VTD. Резкое, более чем в 10 раз, возрастание дипольного момента исследуемых соединений в возбужденном состоянии приводит к быстрой межмолекулярной релаксации и переходу сольвата (растворенная молекула + молекулы растворителя) в новое равновесное состояние.

В процессе межмолекулярной релаксации может измениться не только конфигурация сольватной оболочки (молекулы растворителя), но и конформация растворенной молекулы. Легче всего изменение конформации происходит в результате поворота по связи с выводом одной части молекулы из плоскости остальной ее части (изменение торсионных углов). Конформация молекулы напрямую связана

с энергией и вероятностью (сила осциллятора) перехода между электронными состояниями. Сила осциллятора флуоресцентного перехода $f_{osc}^{e \rightarrow g}$ связана с константой скорости флуоресценции k_r следующим выражением [20, 21]:

$$k_r = 0.667 \cdot \left(\frac{q_g}{q_e} \right) \cdot f_{osc}^{e \rightarrow g} \cdot \frac{\int A(\tilde{\nu}) \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}}}{\int F(\tilde{\nu}) \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^3}}, \quad (4)$$

где $A(\tilde{\nu}) = \epsilon(\tilde{\nu}) / \int_{\tilde{\nu}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ и $F(\tilde{\nu}) = F(\tilde{\nu}) / \int_{\tilde{\nu}} F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ – нормированные к единице спектры поглощения и квантовой флуоресценции ($\int_{\tilde{\nu}} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1$ и $\int_{\tilde{\nu}} F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1$); q_g и q_e – мультиплетности основного и возбужденного состояний.

Формула (4) дает хорошее согласие с экспериментом в том случае, когда координаты ядер атомов в основном и возбужденном состояниях одинаковы. В этом случае $f_{osc}^{g \rightarrow e} = f_{osc}^{e \rightarrow g}$. Если за время жизни возбужденного состояния конформация молекулы существенно изменится, то сила осциллятора флуоресцентного перехода уже не будет равна силе осциллятора для перехода с поглощением: $f_{osc}^{g \rightarrow e} \neq f_{osc}^{e \rightarrow g}$.

Как отмечено выше, значение силы осциллятора $f_{osc}^{g \rightarrow e}$, соответствующее длинноволновой полосе в спектрах поглощения соединений Ph-Ph-VTD и Ph-Xy-VTD, практически не зависит от полярности растворителя. Следовательно, конформация основного (ВЗМО) состояния тоже практически не зависит от полярности растворителя: $f_{osc}^{e \rightarrow g}(THF) \cong f_{osc}^{e \rightarrow g}(hexane)$ (табл. 2). Предположим, что за время, меньшее времени жизни первого возбужденного (флуоресцентного) состояния, пространственное строение соединений Ph-Ph-VTD и Ph-Xy-VTD меняется. Подстановкой в формулу (4) экспериментальных значений k_r можно получить значение $f_{osc}^{e \rightarrow g}$, соответствующее флуоресцентным переходам в соединениях Ph-Ph-VTD и Ph-Xy-VTD. Соответствующее конформации возбужденного состояния спектральное распределение $A(\tilde{\nu})$ измерить нельзя. Поэтому при вычислении приведенных в табл. 2 значений $f_{osc}^{e \rightarrow g}$ мы использовали правило зеркальной симметрии спектров флуоресценции и поглощения.

Из сопоставления значений $f_{osc}^{g \rightarrow e}$ и $f_{osc}^{e \rightarrow g}$ следует, что в возбужденном состоянии молекулы Ph-Ph-VTD и Ph-Xy-VTD имеют более плоскую

конформацию, чем в основном состоянии (сила осциллятора перехода возрастает, см. табл. 2). В ТГФ возбужденному (НСМО) состоянию соответствует менее плоская конформация молекул Ph-Ph-VTD и Ph-Xu-VTD, чем в *n*-гексане: $f_{osc}^{e \rightarrow g}(THF) < f_{osc}^{e \rightarrow g}(hexane)$ (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительное исследование соединений Ph-Ph-VTD и Ph-Xu-VTD показало, что наличие боковых метильных заместителей в Ph-Xu-VTD приводит к снижению температуры плавления с 248 до 230 °С, существенному увеличению растворимости Ph-Xu-VTD как в полярном, так и в неполярном растворителях, снижает вероятность и увеличивает энергию перехода между орбиталями основного и возбужденного состояний.

Исследование влияния растворителей на спектры флуоресценции Ph-Ph-VTD и Ph-Xu-VTD показало, что при переходе в возбужденное состояние статические дипольные моменты соединений возрастают более чем на порядок (до 5–7 Д). Их резкое возрастание приводит к быстрой релаксации сольвата, в процессе которой конформация возбужденного состояния (НСМО) изменяется и становится более плоской, чем конформация основного состояния (ВЗМО). Конформация соединений Ph-Ph-VTD и Ph-Xu-VTD, соответствующая возбужденному состоянию (НСМО), менее плоская в ТГФ и более плоская в *n*-гексане. По этой причине константы скорости флуоресценции и интеркомбинационной конверсии в ТГФ меньше, чем в *n*-гексане: k_r в 1.17–1.19 раз, а k_{nr} в 2–3 раза. Однако квантовый выход и время жизни флуоресценции при этом увеличиваются, так как возрастание k_{nr} намного больше, чем k_r .

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00255) с использованием научного оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и ЦКП «Центр исследования полимеров» ИСПМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skorotetcky M.S., Krivtsova E.D., Borshchev O.V. et al. // *Dyes Pigment.* 2018. V. 155. P. 284. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.03.043.
2. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A. et al. // *Acta Crystallogr. B.* 2022. V. 78. P. 261. DOI: 10.1107/S2052520622001846.
3. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A. et al. // *Ibid.* B. 2019. V. 75. P. 1076. DOI: 10.1107/S2052520619012484.
4. Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V. et al. // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. 6549. DOI: 10.1038/srep06549.
5. Bravar A., Demets Y. // *JINST.* 2022. V. 17. P12020. DOI: 10.1088/1748-0221/17/12/P12020.
6. Aihara H., Borshchev O.V., Epifanov D.A. et al. *International Conference on New Photo-detectors.* 2015. Moscow, Troitsk, Russia. <https://pos.sissa.it/252/052/pdf>.
7. Sidorenkov A., Borshchev O., Fazliakhmetov A. et al. // *Eur. Phys. J. C.* 2022. V. 82. P. 1038. DOI: 10.1140/epjc/s10052-022-11017-1.
8. Sohn B.H., Lee K.Y. *Electroluminescent polymer having fluorene pendant and electroluminescent device using the same:* US Pat. US20020061420A1. Pub. date 23.05.2002.
9. Schlickum U., Decker R., Klappenberger F. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 35. P. 11778. DOI: 10.1021/ja8028119.
10. Demas J.N., Crosby G.A. // *J. Phys. Chem.* 1971. V. 75. № 8. P. 991. DOI: 10.1021/j100678a001.
11. *Berlman I.B. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules.* 2nd ed. N.Y.: Academic Press: New York and London, 1971. 473 p.
12. Pauling L., Corey R.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 3964. DOI: 10.1021/ja01135a531.
13. Dewar M.J.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 3341. DOI: 10.1021/ja01133a038.
14. Киприанов А.И., Дядюша Г.Г., Михайленко Ф.А. // *Успехи химии.* 1966. Т. 35. № 5. С. 823. DOI: 10.1070/RC1966v035n05ABEH001477 [Kiprianov A.I., Dyadyusha G.G., Mikhailenko F.A. // *Russian Chemical Reviews.* 1966. V. 35. № 5. P. 361. DOI: 10.1070/RC1966v035n05ABEH001477]
15. *Сольватохромия: Проблемы и методы /* Под ред. Бахшиева Н.Г. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1989. 321 с. [in Russian].
16. Liptay W. *Excited States.* V. 1, 2 / Ed. Lim E.C. New York. Academic Press, 1974.
17. Lippert E. // *Zeitschrift für Elektrochemie. Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie.* 1957. V. 61. № 8. P. 962. DOI: 10.1002/bbpc.19570610819.
18. McRae E.G. // *J. Phys. Chem.* 1957. V. 61. № 5. P. 562. DOI: 10.1021/j150551a012.
19. Mataga N., Kaifu Y., Koizumi M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1956. V. 29. № 4. P. 465. DOI: 10.1246/bcsj.29.465.
20. Birks J.B., Dyson D.J. // *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 1963. V. 275. № 1360. DOI: 10.1098/rspa.1963.0159.
21. Strickler S.J., Berg R.A. // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. P. 814. DOI: 10.1063/1.1733166.