

О.В. Долгова, И.В. Соколова, Н.Ю. Васильева

Исследование пространственной структуры, спектральных и фотофизических свойств замещенных стильбена (1,4-дистирилбензол, 4-фенилстильбен)

Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета

Поступила в редакцию 2.11.2005 г.

Методами квантовой химии исследована геометрия замещенных стильбена (4-фенилстильбен (II), 1,4-дистирилбензол (III)), рассчитаны спектрально-люминесцентные характеристики и константы скоростей различных фотопроцессов в молекулах. Согласно расчету высокая сила осциллятора первого π^* -перехода и преобладание радиационной константы над остальными фотопроцессами обуславливают высокие люминесцентные свойства данных соединений. Замещение приводит к увеличению квантового выхода люминесценции молекул в несколько раз (для II – 0,95 в гептане; для III – 0,7 в толуоле).

В настоящее время вновь усилился интерес к молекулам с «нежесткой» структурой [1, 2], к которым относится стильбен и его замещенные [3–5]. Это объясняется широкими перспективами применения на практике их оптических свойств. В частности, ряд замещенных стильбена с хорошими люминесцентными свойствами и фотостабильностью можно применять в качестве активных сред для лазеров на красителях сине-зеленого диапазона [6]. И наоборот, целенаправленно используя определенные виды заместителей, можно получить соединения с хорошими нелинейными оптическими свойствами, которые могут быть пригодны для ограничения мощного оптического излучения (лимиттеры оптического излучения).

Кроме того, замещенные стильбена в последнее время эффективно используются для получения пленок с фоточувствительными свойствами, а также при создании систем записи и воспроизведения информации. Поэтому изучение спектральных свойств молекул и фотофизических процессов, а также влияния заместителей на первичные фотопроцессы в стильбене имеет важное значение.

Однако некоторые вопросы, касающиеся первичной фотоизомеризации стильбена, не изучены до сих пор. Время жизни электронно-возбужденной молекулы стильбена в S_1^* -состоянии составляет порядка 320 фс при возбуждении длиной волны 312 нм [7]. Возбуждение приводит к колебательно-горячим промежуточным продуктам, образующимся в пределах нескольких сотен фемтосекунд [8].

Существует множество взглядов на механизм протекания изомеризации. В работах [9, 10] приведен обзор предлагаемых синглетных и триплетных механизмов фотоизомеризации, но до сих пор нет единого мнения по данному вопросу. Возможно, исследования с помощью фемтосекундной техники и развивающаяся в последнее время фемтохимия, большим вкладом в которую стали работы Нобе-

левского лауреата Ахмеда Зевайля [7, 11], дадут нам точный ответ.

Результаты теоретического квантово-химического исследования ряда *цис*- и *транс*-конформеров стильбена позволяют описать механизм фотоизомеризации следующим образом. Из расчетов заселенностей и длин связей в основном и возбужденном состояниях стильбена, а также на основании работы [12] можно заключить, что возбуждение стильбена приводит к увеличению заселенности π -орбиталей атомов $-C=C-$ связи, находившихся в sp^2 -гибридизации. Это может привести к переходу в sp^3 -гибридизацию данных атомов и удлинению двойной связи, что дает возможность вращения фенильных колец вокруг нее (изомеризации). Таким образом, при возбуждении геометрия молекулы претерпевает изменения, что приводит к преобладанию безызлучательных фотопроцессов [13].

Ранее было показано, что природа и геометрия заместителя, а также его положение при замещении существенно влияют на возможность существования устойчивых изомеров, на их спектрально-люминесцентные свойства и первичные фотопроцессы. В частности, введение пространственных групп (таких, например, как $-CH_3$) в *орто*- и α -положения (введение заместителя в этиленовое звено $-C=C-$ стильбена) приводят к стерическим *цис*-формам и отсутствию излучательных свойств. Введение основных центров (например, атома азота в одно из фенильных колец), которые воздействуют на распределение плотности заряда в молекуле, увеличивает квантовый выход флуоресценции по сравнению с *транс*-стильбеном в 3 раза [14].

Также к значительному увеличению квантового выхода приводит введение двух объемных третбутильных заместителей в *пара*-положение [13]. В этом случае появление флуоресценции у *цис*-формы третбутил-замещенной молекулы указывает

на важную роль объемных заместителей в реакции изомеризации. Кроме того, *цис*-формы третбутил-замещенных стильбена, а также продукты фотоциклизации стильбена (фенантрен и его замещенные) проявляют яркие нелинейные оптические свойства [15], что делает их перспективными для использования в качестве лимиттеров оптического излучения.

Настоящая статья посвящена теоретическим исследованиям методами квантовой химии структуры спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств замещенных стильбена: 4-фенилстильбен (II) и 1,4-дистирилбензол (III) (табл. 1), а также влиянию замещения на спектральные свойства и фотоизомеризацию. Данные соединения известны как хорошие люминофоры, однако причины таких излучательных свойств и фотопроцессы в данных соединениях пока еще мало изучены и представляют интерес.

Таблица 1

Структура исследуемых молекул		
№	Название	Структура
I	<i>транс</i> -Стильбен	<i>транс</i> -Ph-NC=CH-Ph
II	4-фенилстильбен	Ph-NC=CH-Ph-Ph
III	1,4-дистирилбензол	Ph-NC=CH-Ph-NC=CH-Ph

Исследуемые структуры были синтезированы научной группой НТК «Институт монокристаллов», г. Харьков [16], а их спектрально-люминесцентные свойства исследованы сотрудниками Сибирского физико-технического института [17] и приведены в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные спектрально-люминесцентные свойства исследуемых соединений [17, 18]					
№	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$, л/(моль·см)	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\Phi_{\text{фл}}$	$\Delta\nu$, см ⁻¹
I	308	25,8	348	0,05	3200
II	327	38,5	376	0,90	3900
III	357	59,0	413	0,78	4000

Примечание. λ – длина волны; $\Phi_{\text{фл}}$ – квантовый выход флуоресценции; $\Delta\nu$ – стоксов сдвиг.

Из табл. 2 видно, что люминесцентные характеристики молекул II и III значительно улучшились по сравнению с самим *транс*-стильбеном, замещение привело к значительному увеличению квантового выхода флуоресценции соединений: для II – 0,9 в толуоле; III – 0,78 в гептане. Роль фотоизомеризации в этом случае уменьшилась, при этом увеличилась вероятность радиационного процесса из возбужденного состояния.

Оптимизация геометрии молекул II и III полуэмпирическими методами AM1 и PM3 указывает на то, что в основном состоянии молекулы существуют преимущественно в плоской *транс*-форме. Присоединение фенильного кольца в случае молекулы II или фенильного кольца с еще одной этиленовой связью (–CH=CH–Ph, молекула III) в *пара*-положении *транс*-стильбена приводит к стабилизации геометрии молекул в плоских конформациях, которые наиболее удачно описывают экспериментальные спектры поглощения соединений [18].

Для изучения фотофизических и спектральных свойств молекул II и III были проведены квантово-химические расчеты методом ЧПДП/С, который позволяет получить широкую спектральную информацию: энергии возбужденных состояний, моменты и силы осцилляторов для переходов, природа полос поглощения, константы скоростей различных процессов, происходящих в молекуле после возбуждения светом [19, 20]. Данные расчета для исследуемых молекул приведены в табл. 3.

Дополнительное присоединение фенильного кольца в *пара*-положение *транс*-стильбена приводит к увеличению сопряженной π -системы молекулы и закономерному длинноволновому сдвигу в спектре поглощения. Однако природа перехода и вид спектра существенно при этом не меняются. Увеличилась сила осциллятора и интенсивность первого $\pi\pi^*$ -перехода. Расчет заселенности и длин связей для молекулы II в основном и возбужденном S_1^+ -состояниях показывает незначительное изменение геометрии при возбуждении молекулы II. В этом случае скорость радиационного фотопроцесса, как

Таблица 3

Спектральные характеристики, константы фотопроцессов, заселенности связей *транс*-форм исследуемых молекул, рассчитанные методом ЧПДП/С, а также длины этих связей

№	Франк-кондоновское состояние					Флуоресцентное S_1^+ -состояние				
	S_i	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	f	k , с ⁻¹	P_{AB} и l , Å	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	f	k , с ⁻¹	P_{AB} и l , Å	
I	1 $\pi\pi^*$	292	1,21	$k_r \sim 10^9$ $k_{ic} \sim 10^4$ $k_{isc} \sim 7 \cdot 10^8$	$P_{AB}(-C=C-) = 1,068$	334	1,37	$k_r \sim 8 \cdot 10^5$ $k_{ic} \sim 3 \cdot 10^5$ $k_{isc} \sim 10^{10}$ $\Phi_{\text{фл}} \sim 0,07$	$P_{AB}(-C=C-) = 0,877$	
	2 $\pi\pi^*$	276	0,03		$P_{AB}(-C-C=C) = 0,834$	288	0,02		$P_{AB}(-C-C=C) = 0,934$	
	3 $\pi\pi^*$	277	0,04		$l(-C=C-) = 1,344$ $l(-C-C=C) = 1,453$	287	0,01		$l(-C=C-) = 1,421$ $l(-C-C=C) = 1,412$	
II	1 $\pi\pi^*$	320	1,76	$k_r \sim 10^9$ $k_{ic} \sim 10^7$ $k_{isc} \sim 10^8$	$P_{AB}(-C=C-) = 1,051$	360	1,93	$k_r \sim 10^9$ $k_{ic} \sim 10^6$ $k_{isc} \sim 10^7$ $\Phi_{\text{фл}} \sim 0,95$	$P_{AB}(-C=C-) = 0,912$	
	2 $\pi\pi^*$	288	0,02		$P_{AB}(-Ph-Ph) = 0,867$	297	0,02		$P_{AB}(-Ph-Ph) = 0,922$	
	3 $\pi\pi^*$	278	0,01		$l(-C=C-) = 1,361$ $l(-Ph-Ph) = 1,465$	286	0,01		$l(-C=C-) = 1,416$ $l(-Ph-Ph) = 1,443$	
III	1 $\pi\pi^*$	332	2,20	$k_r \sim 10^9$ $k_{ic} \sim 10^5$ $k_{isc} \sim 10^9$	$P_{AB}(-C=C-) = 1,067$	373	2,29	$k_r \sim 2 \cdot 10^9$ $k_{ic} \sim 10^5$ $k_{isc} \sim 6 \cdot 10^8$ $\Phi_{\text{фл}} \sim 0,76$	$P_{AB}(-C=C-) = 0,966$	
	2 $\pi\pi^*$	292	0,02		$P_{AB}(-C-C=C) = 0,835$	302	0,02		$P_{AB}(-C-C=C) = 0,890$	
	3 $\pi\pi^*$	277	0,01		$l(-C=C-) = 1,344$ $l(-C-C=C) = 1,451$	283	0,01		$l(-C=C-) = 1,385$ $l(-C-C=C) = 1,432$	

Примечание. f – сила осциллятора; k – константы фотопроцессов; P_{AB} – заселенности связей; l – длины связей.

показывают расчеты, намного больше, чем безызлучательной внутренней и интерсистемной конверсий. Высокое теоретическое значение квантового выхода флуоресценции соединения II ($\Phi_{\text{фл}} \sim 0,95$) согласуется с экспериментальным значением.

Как и в *транс*-стильбене, в молекуле III интенсивный максимум в спектре поглощения и флуоресценции формирует $\pi\pi^*$ -переход $S_0 \rightarrow S_1^*$, поляризованный вдоль длинной оси молекулы. Присоединение еще одной этиленовой связи с фенильным кольцом ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$) в *пара*-положении *транс*-стильбена приводит к увеличению силы осциллятора первого интенсивного перехода практически вдвое. Для III наблюдается значительное bathochrome смещение в спектре поглощения по сравнению со стильбеном. Расчет заселенности и длин связей для III в основном и возбужденном S_1^* -состоянии указывает на слабое изменение длин этиленовых связей при возбуждении на несколько сотых ангстрема. Таким образом, в отличие от *транс*-стильбена, для которого возбуждение приводит к разрывлению двойной связи и возможности вращения фенильных колец, в молекуле III при возбуждении этого практически не происходит, вероятность фотоизомеризации мала, преимущественно молекулы остаются в *транс*-конформациях.

В возбужденном состоянии *транс*-стильбена близкое расположение к состоянию S_1 триплетного уровня T_3 , имеющего большое спин-орбитальное взаимодействие с ним, приводит к высокому значению синглет-триплетной конверсии (до 10^{10} с^{-1}), которая преобладает над другими фотопроцессами. Это приводит к низким излучательным свойствам *транс*-стильбена, теоретическое значение квантового выхода люминесценции составляет 0,07.

Для молекул II и III введение заместителей повлияло на энергетическую схему электронно-возбужденных состояний и фотофизических процессов. В возбужденном состоянии наблюдается длинноволновый сдвиг того триплетного уровня, на который ранее в *транс*-стильбене происходила синглет-триплетная конверсия, это приводит к падению константы этого фотопроцесса на 2–3 порядка. Преобладающую роль в данном случае играет радиационный процесс, поэтому исследуемые соединения обладают хорошими люминесцентными свойствами.

Проведенные расчеты спектрально-люминесцентных свойств показали, что по сравнению с *транс*-стильбеном излучательные характеристики замещенных молекул II и III значительно улучшились (квантовый выход флуоресценции для II – 0,9; для III – 0,78), что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Расчет заселенностей связей указывает на то, что процесс фотоизомеризации в *транс*-формах II и III маловероятен по сравнению с аналогичным процессом в стильбене.

Замещение приводит к ингибированию изомеризации при возбуждении. Высокая сила осциллятора первого $\pi\pi^*$ -перехода и преобладание радиа-

ционной константы над остальными фотопроцессами приводят к высоким люминесцентным свойствам соединений.

Таким образом, исследуемые замещенные стильбена (4-фенилстильбен и 1,4-дистирилбензол) являются хорошими люминофорами и могут быть рекомендованы для использования в качестве лазерно-активных сред и в органической электронике.

Авторы выражают огромную благодарность Н.Н. Светличной за предоставленные экспериментальные данные.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-02-96907 р_офи.

1. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. 560 с.
2. Грибов Л.А. От теории спектров к теории химических превращений. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 368 с.
3. Catalan J., Zibanyi Z., Saltiel J. Medium-controlled aggregation of *trans*-stilbene // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. N 10. P. 2377–2378.
4. Das G.P., Yeates A.T., Dudis D.S. An AM1 study of the two-photon absorption in bis(styryl)benzene derivatives // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 361. P. 71–78.
5. Furuya K., Sakamoto A., Tasumi M. Vibrational Analysis of *trans*-Stilbene in the Ground and Excited Singlet Electronic States Revisited // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. N 14. P. 3318–3324.
6. Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Светличная Н.Н., Андриенко О.С. Особенности фотопревращений *транс*-стильбена и его замещенных при лазерном возбуждении // Химия высок. энергий. 2002. Т. 36. № 4. С. 311–314.
7. Baumert T., Frohnmeyer T., Zewail A.H. Femtosecond transition state dynamics of *cis*-stilbene // Appl. Phys. B. 2001. V. 72. N 1. P. 105–108.
8. Roseanne J.S., Repines S.T., Szarka A.Z., Hochstrasser R.M. Femtosecond laser studies of *cis*-stilbene photoisomerization reaction // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. N 8. P. 6291–6315.
9. Долгова О.В., Соколова И.В., Васильева Н.Ю. Квантово-химическое изучение спектральных свойств изомеров стильбена. // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 93. № 1. С. 23–30.
10. Dolgova O.V., Sokolova I.V., Vasil'eva N.Yu. Quantum chemical calculation by INDO/S method of stilbene photoisomers // Proc. SPIE. 2002. V. 4747. P. 236–239.
11. Zewail A.H. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. N 24. P. 5660–5694.
12. Артохов В.Я., Синченко Е.И. Влияние фотоизомеризации на тушение флуоресценции в молекулах со стироловой группой // Изв. вузов. Физ. 2001. № 7. С. 38–42.
13. Долгова О.В., Васильева Н.Ю., Соколова И.В., Светличная Н.Н., Самсонова Л.Г. Влияние объемных третбутильных заместителей в *пара*-положении на первичные фотопроцессы в стильбене // Оптика атмосфер. и океана. 2004. Т. 17. № 2–3. С. 159–164.
14. Долгова О.В., Соколова И.В., Васильева Н.Ю. Квантово-химическое изучение влияния атома азота на спектрально-люминесцентные характеристики молекулы *транс*-стильбена // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15. № 3. С. 244–248.

15. *Dolgova O.V., Svetlichnaya N.N., Svetlichnyi V.A., Vasil'eva N.Yu., Sokolova I.V., Samsonova L.G., Kopylova T.N.* Linear and nonlinear optical properties of 4,4'-ditert-butyl substituted isomers of stilbene // Electronic processes in organic materials: Book of abstracts of 5-th Int. Conf. Kyiv. 2004. May 24–29. P. 143–144.
16. *Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М.* Препаративная химия органических люминофоров. Харьков: Фолио, 1997. 202 с.
17. *Светличная Н.Н., Светличный В.А., Вайтулевич Е.А., Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н.* Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства лазерно-активных сред на основе замещенных ряда дистирил-бензола в различных средах // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17. № 2–3. С. 210–214.
18. *Красовицкий Б.М., Гринев Б.В., Винецкая Ю.М., Богданова Л.И.* Спектры органических люминофоров: Атлас. Харьков: Фолио, 2001. 300 с.
19. *Артюхов В.Я., Галеева А.И.* Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП/С // Изв. вузов. Физ. 1986. № 11. С. 96–100.
20. *Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К., Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Риб Н.Р., Соколова И.В.* Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, Сиб. предприятие РАН, 1997. С. 232.

O.V. Dolgova, I.V. Sokolova, N.Yu. Vasil'eva. **Investigation of spatial structure, spectral and photophysical properties of the stilbene substituted (1,4-distyrylbenzene and 4-phenylstilbene).**

The present work is devoted to study of stilbene substituted: 4-phenylstilbene (Ph–C=C–Ph–Ph) и 1,4-distyrylbenzene (Ph–C=C–Ph–C=C–Ph).

According to calculations by the semi-empirical quantum-chemical method INDO/S, the quantum yield of fluorescence (φ_{fl}) and photostability of these compounds are increased few times as compared to stilbene (stilbene $\varphi_{fl} \sim 0.05–0.08$; 4-phenylstilbene $\varphi_{fl} \sim 0.9$; 1,4-distyrylbenzene $\varphi_{fl} \sim 0.78$). It allows one to advise these stilbene substituted as effective active medium for dye laser.