ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1510–1520

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

УДК 548.736:546.27:535.37

НИТРОДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТЫ ДИФТОРИДА БОРА. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И TD-DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. Е. В. Федоренко[a],*, А. Г. Мирочник[a], А. Ю. Белолипцев[a]

[a] *Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, Владивосток, Россия*

**e-mail: gev@ich.dvo.ru*

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.
После доработки 05.04.2023 г.
Принята к публикации 07.04.2023 г.

Методами стационарной и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии и квантово-химического моделирования исследованы люминесцентные свойства *пара*- и *мета*-нитродибензоилметанатов дифторида бора. Выявлено влияние положения нитро-группы на люминесцентные свойства комплексов. В ряду донорных заместителей: фенил, нафтил, *пара*-метоксифенил, наибольшим квантовым выходом люминесценции обладают соединения с пара-метоксифенилом. Нитрогруппа в *пара*-положении, в отличие от *мета*-, значительно снижает квантовый выход люминесценции. В растворах комплексов в бензоле наблюдается образование эксиплексов, что приводит к повышению квантового выхода люминесценции и значительному батохромному смещению максимума спектра люминесценции.

Ключевые слова: β-дикетонаты бора, люминесценция, эксиплексы, TD DFT

DOI: 10.31857/S0044453723100102, **EDN:** WIUACY

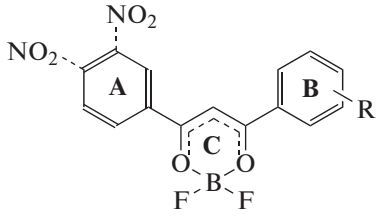
β-Дикетонаты дифторида бора и полимерные люминесцентные композиции на их основе в последнее время привлекают внимание исследователей [1–8]. Это связано с уникальными люминесцентными характеристиками таких полимерных материалов, которые позволяют использовать их для разработки хемосенсоров [8–10], OLEDs [11, 12] нелинейной оптики [13–15].

К настоящему времени разработано много способов функционализации полимеров BF_2-дикетонатным фрагментом [16–19]. Для прогнозирования люминесцентных свойств полимерных композиций содержащих β-дикетонаты дифторида бора, как показано ранее, требуется знание их сольватохромных и люминесцентных сольватохромных свойств [20] и особенностей взаимодействия с полимерной матрицей, например, образование эксиплексов [21, 22] и водородных связей с полимером [23].

Несмотря на успехи в синтезе большого числа хелатов бора [16, 24–26], дибензоилметанат дифторида бора ($DBMBF_2$), как наиболее изученный диароилилметанат дифторида бора, был и остается наиболее популярным соединением для изучения [27–29]. Интерес исследователей к данному соединению связан с синтетической доступностью и уникальными люминесцентными и фотофизическими свойствами (термохромизм, размернозависимая люминесценция, механохромизм) [30–35]. В связи с этим, в настоящее время $DBMBF_2$, а также его производные интенсивно исследуются, в том числе и в полимерных матрицах [33–37].

Электронодонорные и электроноакцепторные заместители, включенные в цепь сопряжения органических люминофоров, создают смещение π-электронов, при этом наблюдается батохромный сдвиг спектров поглощения и люминесценции, что часто сопровождается увеличением квантового выхода люминесценции (φ). Еще больший эффект достигается при согласованном влиянии электронодонорного и электроноакцепторного заместителей [38].

В данной работе рассмотрено влияние положения акцепторного заместителя (нитро-группы) (кольцо **A**) и строения донорного заместителя – второго ароматического кольца (**B**) (схема 1) на люминесцентные свойства растворов *пара*- и *мета*-нитродибензоилметанатов дифторида бора. Донорные свойства кольца **B** усиливали двумя способами: введением в *пара*-положение π-донора (метокси-группы) и увеличением π-системы (замена фенила на β-нафтил). Проведено сравнение люминесценции комплексов в разбавленных растворах и выявлены факторы, повышающие стоксов сдвиг и квантовый выход люминесценции.



	A	B
1	*m*-$NO_2C_6H_4$	C_6H_5
2	*m*-$NO_2C_6H_4$	*p*-$CH_3OC_6H_4$
3	*m*-$NO_2C_6H_4$	$C_{10}H_7$
4	*p*-$NO_2C_6H_4$	C_6H_5
5	*p*-$NO_2C_6H_4$	*p*-$CH_3OC_6H_4$
6	*p*-$NO_2C_6H_4$	$C_{10}H_7$

Схема 1. Строение соединений **1**–**6,** жирным шрифтом указаны обозначения ароматических α-заместителей (**A** и **B**) и β-дикетонатного цикла (**C**).

В настоящей работе исследованы три пары *мета-* и *пара*-изомеров нитродибензоилметанатов дифторида бора (схема 1). Растворы комплексов **1**–**6** исследовали методами абсорбционной, стационарной и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве растворителей в работе использовали: хлороформ, этанол, дихлорметан, тетрахлорметан, бензол (ЭКОС-1, Россия). Очистку растворителей проводили по известным методикам [39]. Комплексы **1**–**6** получали и очищали согласно [40]:

1. Палево-желтые кристаллы, $t_{пл}$ – 177–179°C, ИК (KBr), ν/см$^{-1}$: 1600 (NO_{2ass}), 1587 ($C{=}C_{Ph}$), 1548 (C=O), 1524 (C=C), 1487 (NO_{2ss}), 1357, 1155 (B–O), 1040 (B–F). Найдено: C – 56.81%, H – 3.17%, N – 4.40%. $C_{15}H_{10}BF_2NO_4$. Вычислено: C – 56.78%, H – 3.15%, N – 4.42%.

2. Желтые кристаллы, $t_{пл}$ – 259–260°C, ИК (KBr), ν/см$^{-1}$: 3066 (CH), 1603 (NO_{2ass}), 1587 ($C{=}C_{Ph}$), 1539 (C=O, C=C), 1477 (NO_{2ss}), 1387, 1155 (B–O), 1040 (B–F). Найдено: C – 55.35%, H – 3.17%, N – 4.06%. $C_{19}H_{12}BF_2NO_4$. Вычислено: C – 55.37%, H – 3.46%, N – 4.03%.

3. Желто-коричневые кристаллы, $t_{пл}$ – 241–242°C, ИК (KBr), ν/см$^{-1}$: 1625 (NO_{2ass}), 1584 ($C{=}C_{Ph}$), 1542 (C=O, C=C), 1480 (NO_{2ss}), 1387, 1245 (B–O), 1095, 1070 (B–F). Найдено: C – 62.19%, H – 3.29%, N – 3.84%. $C_{19}H_{12}BF_2NO_4$. Вычислено: C – 62.16%, H – 3.27%, N – 3.81%.

4. Палево-желтые кристаллы, $t_{пл}$ 256–257°C. ИК (KBr), ν/см$^{-1}$: 1618 (NO_{2ass}), 1593 ($C{=}C_{Ph}$), 1552 (C=O), 1531 (C=C), 1479 (NO_{2ss}), 1369, 1352 (CH_{2Ph}), 11246, 1172 (B–O), 1085, 1045 (B–F). Найдено: C – 56.81%, H – 3.17%, N – 4.40%. $C_{15}H_{10}BF_2NO_4$. Вычислено: C – 56.78%, H – 3.15%, N – 4.42%.

5. Ярко-желтые кристаллы, $t_{пл}$ – 248–249°C, ИК (KBr), ν/см$^{-1}$: 3066 (CH), 1600 (NO_{2ass}), 1575 ($C{=}C_{Ph}$), 1554, 1500 (C=O, C=C), 1482 (NO_{2ss}), 1355, 1182 (B–O), 1040 (B–F). Найдено: C – 55.40%, H – 3.47%, N – 4.06%. $C_{19}H_{12}BF_2NO_4$. Вычислено: C – 55.37%, H – 3.46%, N – 4.03%.

6. Коричневые кристаллы, $t_{пл}$ – 275–276°C, ИК (KBr), ν/см$^{-1}$: 1625 (NO_{2ass}), 1589 ($C{=}C_{Ph}$), 1555 (C=O, C=C), 1482 (NO_{2ss}), 1385, 1240 (B–O), 1095, 1070 (B–F). Найдено: C – 62.13%, H – 3.28%, N – 3.84%. $C_{19}H_{12}BF_2NO_4$. Вычислено: C – 62.16%, H – 3.27%, N – 3.81%.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV 2550 (Shimadzu, Япония). Спектры люминесценции и возбуждения получены на спектрофлуориметре Shimadzu RF 5301 (Shimadzu, Япония). Спектры флуоресценции с временным разрешением измерены по технологии время-коррелированного счета одиночных фотонов (TCSPC) на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре FluoTime 200 (PicoQuant, Германия), источник PDL 800B (λ_{ex} = = 370 нм). Для определения квантового выхода люминесценции в качестве стандарта использовали раствор антрацена (φ = 0.27) в этаноле.

Квантово-химическое моделирование электронных спектров поглощения **1**–**6** проводилось с использованием программного комплекса GAMESS [41]. Структурные параметры соединений, энергетические характеристики и электронная структура были определены при полной оптимизации геометрии в базисе 6-311G(*d,p*) неэмпирическим методом и теорией функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP [42]. Электронные спектры поглощения соединений с учетом 20 возбужденных синглетных состояний рассчитаны методом TDDFT в базисе 6-311G(*d,p*) с потенциалом B3LYP. Влияние растворителей учитывалось с использованием модели поляризуемого континуума (PCM). Сравнительное изучение структуры граничных орбиталей, порядка переходов и значений сил осцилляторов в спектрах поглощения при переходе

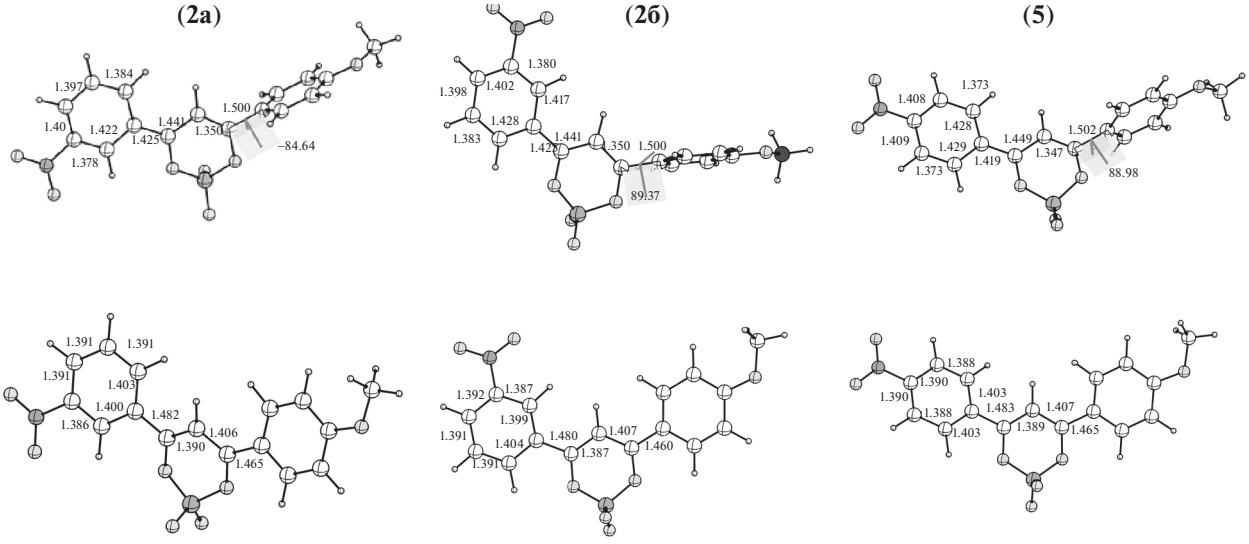


Рис. 1. Геометрия молекул **2** и **5** в основном (S_0) и возбужденном релаксированном (S_1') состоянии. Для **2** показано строение ротамеров **2а** и **2б**.

от вакуумного приближения к молекуле в электромагнитном поле растворителя не показало существенных различий. Это позволило при обсуждении результатов использовать данные вакуумного приближения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для всех соединений **1**–**6** измерены спектры поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции в растворителях разной полярности, рассчитаны оптимальная геометрия в основном (S_0) и релаксированном возбужденном (S_1') состоянии и спектры поглощения.

Для *мета*-изомеров возможно существование в растворе двух поворотных изомеров – ротамеров (**а** и **b**). На рис. 1 представлено строение ротамеров **а** и **b** для *мета*-изомера **1.** Различное положение двух мощных акцепторов электронов (NO_2 and BF_2) в молекулах ротамеров приводит к значительному различию величин дипольных моментов, например: для ротамеров **1а** и **1b** $\mu = 3.4$ Д; $E_{полн} = -1157.6144$ ат. ед. и $\mu = 10.5$ Д, $E_{полн} = -1157.6123$ ат. ед. соответственно. При этом, полные энергии ротамеров близки, менее полярный **1а** всего на 0.0021 ат. ед. (0.14 ккал/моль) выгоднее, чем **1b.** Рассчитанные значения максимумов спектров поглощения для ротамеров **1а**–**3а** и **1b**–**3b** отличаются незначительно (на 2–5 нм), в экспериментальном спектре ротамеры не различаются. В дальнейшем приведены результаты квантово-химических расчетов молекул **1**–**3** только для ротамера "**а**", энергетически более выгодного.

При колебательной релаксации молекул **1**–**6** из геометрии S_0 в оптимальную геометрию S_1' происходит значительная перестройка дикетонатного цикла (**С**) и изменение длин его связей с ароматическими заместителями (**А** и **В**): укорачивается связь между кольцами **А** и **С**, удлиняется связь между кольцами **В** и **С**. Для *пара*-изомеров (**4**–**6**) изменение длин связей более значительно, чем для *мета*-изомеров. Например, для **1** связь С—С между кольцами **А** и **С** при переходе возбужденное релаксированное состояние укорачивается с 1.482 до 1.444 Å, а для его *пара*-изомера **4** с 1.482 до 1.425 Å и становится полуторной. При этом в **4** фенильное кольцо **А** переходит в хиноидную структуру (рис. 1). Для **1** и **4** связь между кольцами **В** и **С** укорачивается с 1.476 до 1.462 и 1.466 Å для *мета*- и *пара*-изомеров соответственно. Связь С–С между кольцами **В** и **С** для **2**, **3**, **5**, **6**, наоборот, удлиняется с 1.470–1.485 до 1.510–1.513 Å и становится одинарной. Изменение порядка связи С–С между кольцами **В** и **С** с полуторной до одинарной способствует вращению кольца **В**, что, с одной стороны, может приводить к реализации состояния скрученного внутримолекулярного переноса заряда (twisted intramolecular charge transfer (TICT)) в возбужденном состоянии [43–47] (табл. 1, рис. 1), а, с другой стороны, может способствовать безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения за счет вращения кольца **В**.

Переход ВЗМО–НСМО для **1**–**6** является переходом с переносом заряда, при изменении α-заместителя: фенил, *пара*-метоксифенил, нафтил эффективность переноса электронной плотности усиливается. На ВЗМО **1** и **4** электронная плотность локализована на фенильном кольце **В** и на

Таблица 1. Рассчитанные для **1**–**6** величины углов между плоскостями β-дикетонатного цикла (**C**) и ароматических α-заместителей (**A** и **B**) в геометрии S_0 и S_1' (*)

№	1	1*	4	4*	2	2*	5	5*	3	3*	6	6*
AC	16.13	8.07	18.41	7.21	13.34	1.36	18.38	8.75	3.47	2.21	1.56	2.77
CB	5.81	1.65	4.55	2.49	9.70	89.34	7.66	31.33	16.27	20.99	14.25	20.66

атомах углерода β-дикетонатого цикла и, в меньшей степени, на кольце **A.** Для **2** и **5** электронная плотность локализована на дикетонатном кольце и донорном заместителе (табл. 2). Для **3** и **6** электронная плотность локализована на ароматическом донорном заместителе – нафтильной группе; НСМО во всех случаях локализована на дикетонатном кольце и кольце **A** (табл. 2).

Таким образом, при переходе в возбужденное состояние для **1**–**6** наблюдается перенос электронной плотности с донорного заместителя **B** на кольцо с нитрогруппой **A**, при этом перенос более эффективный для *пара*-изомеров; с усилением донорных свойств заместителя в ряду: фенил, *пара*-метоксифенил, нафтил эффективность переноса также возрастает.

Нитро-группа, находясь в *пара*-положении кольца **A**, в геометрии возбужденного состояния значительно усиливает сопряжение колец **A** и **C**, одновременно уменьшается сопряжение кольца **C** с донорным заместителем **B.** Находясь в *мета*-положении кольца **A,** нитро-группа смещает электронную плотность намного слабее, что проявляется в меньшем изменении длин связей при релаксации в возбужденном состоянии (рис. 1).

На рис. 2 представлены экспериментальные и теоретические спектры поглощения и спектры возбуждения люминесценции **1**–**6,** наблюдается хорошее согласование результатов расчета и экспериментальных данных. В табл. 3 приведены рассчитанные методом PCM величины максимумов спектров поглощения в трех растворителях, имеющих одинаковые функциональные группы (C–Cl), но сильно различающихся полярностью: дихлорметане, хлороформе и тетрахлорметане. Как видно из данных табл. 3, батохромное смещение максимума спектра поглощения при повышении полярности растворителя в рядах **1**, **2, 3** и **4**, **5**, **6** увеличивается. Для *пара*-изомеров смещение максимума спектров поглощения больше, чем для *мета*- (табл. 3).

Для **1** и **4** экспериментальные спектры возбуждения люминесценции батохромно смещены относительно спектров поглощения (рис. 2), что обычно наблюдается для соединений, претерпевающих значительную структурную перестройку при переходе в состояние S_1' [48]. Для **2** и **5** экспериментальные спектры возбуждения люминесценции практически совпадают со спектрами поглощения (рис. 2).

Спектры поглощения **3** и **6**, в отличие от спектров остальных комплексов, отличаются от спектров возбуждения люминесценции (рис. 2). В спектрах возбуждения люминесценции **3** и **6** присутствует интенсивная длинноволновая полоса (445 и 423 нм соответственно), не проявляющаяся в спектрах поглощения.

Подобная структура спектров поглощения, не совпадающая со структурой спектра возбуждения люминесценции, ранее наблюдалась в спектрах β-дикетонатах дифторида бора, имеющими ароматический α-заместитель с протяженной π-системой (нафтил, антрацил) [49–51]. Аналогичные изменения встречаются в спектрах сложных органических соединений: ВЗМО ароматического (донорного) заместителя при переходе в молекулу комплекса зачастую не претерпевает особых изменений, образуя несвязывающую орбиталь (Non-bonding orbital (NBMO)). При переходе от фенила (**1** и **4**) к нафтилу (**3** и **6**) последовательность орбиталей меняется: NBMO фенила лежит ниже ВЗМО, NBMO нафтила, наоборот, выше ВЗМО (рис. 3). Следовательно, в спектрах поглощения **3** и **6** наиболее интенсивна вторая полоса, соответствующая переходу ВЗМО–НСМО (369 и 390 нм для **3** и **6** соответственно (рис. 2)).

В табл. 4 приведено отнесение полос в теоретических спектрах поглощения **3** и **6.** Из табл. 4 видно, что в структуру интенсивных полос поглощения **3** и **6** кроме перехода NBMO → НСМО значительный вклад вносят переходы ВЗМО → → НСМО и NBMO → НСМО +1. Таким образом, малоинтенсивная первая полоса поглощения (437 и 499 нм для **3** и **6** соответственно), относимая к переходу NBMO–НСМО, ответственна за интенсивную длинноволновую полосу в спектрах возбуждения **3** и **6** (рис. 2д, е).

Для всех *мета*-нитродибензоилметанатов дифторида бора (**1**–**3**) φ значительно выше, чем у их *пара*-изомеров (**4**–**6**), например в дихлорметане для **2**: φ = 0.68, а для его *пара*-изомера **5** φ = 0.16 (табл. 5). В ряду донорных заместителей: фенил, нафтил, *пара*-пара-метоксифенил, наибольшим квантовым выходом люминесценции обладают соединения с пара-метоксифенилом (**2** и **5**). Вли-

Таблица 2. Распределение электронной плотности на граничных орбиталях **1–6** в геометрии основного (S_0) и возбужденного релаксированного (S_1') состояний

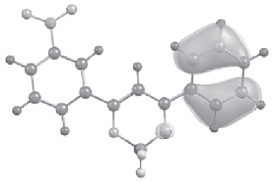
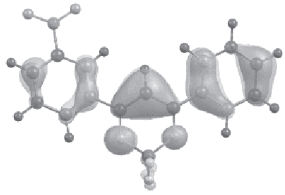
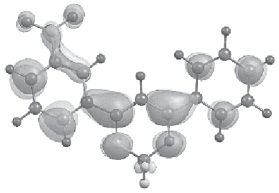
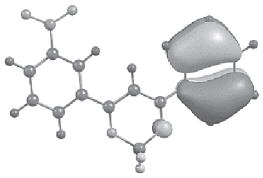
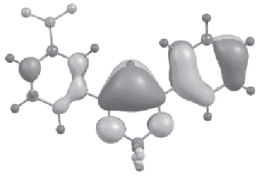
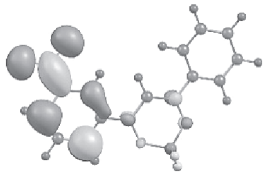
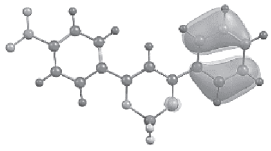
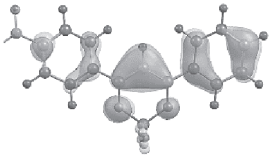
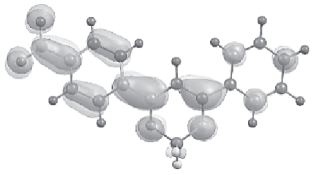
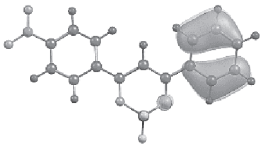
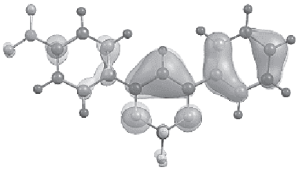
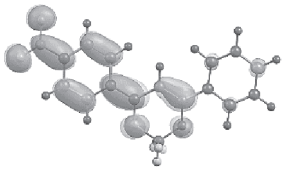
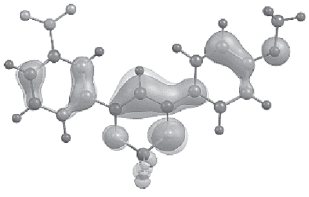
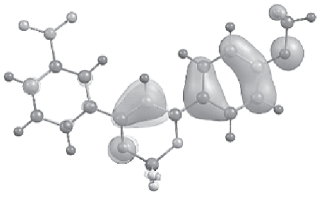
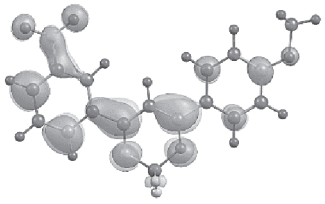
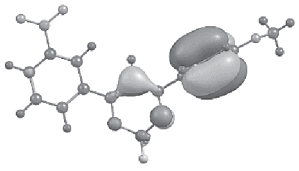
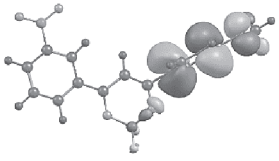
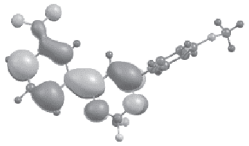
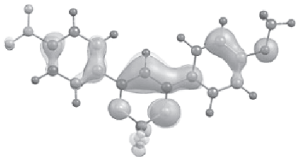
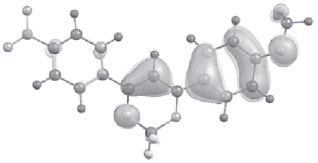
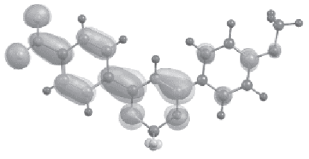
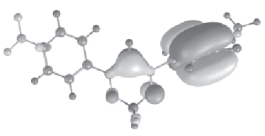
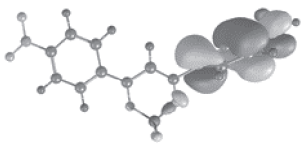
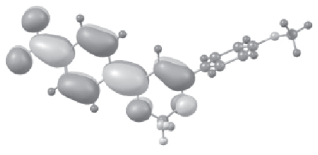
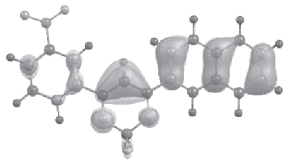
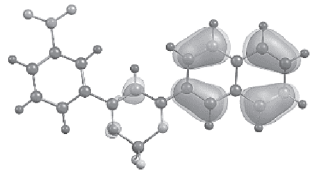
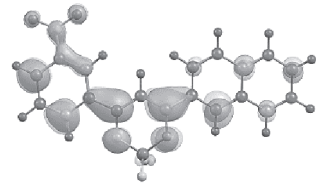
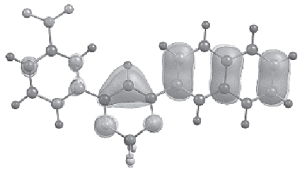
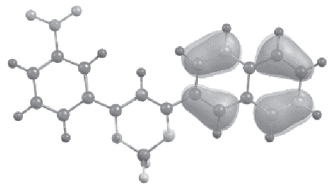
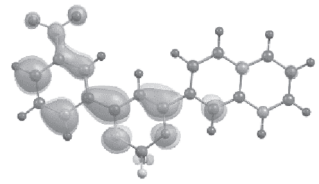
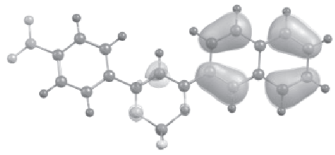
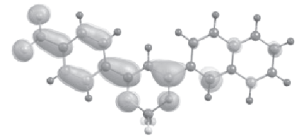
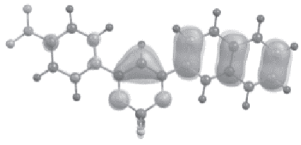
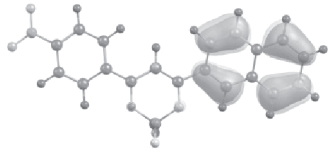
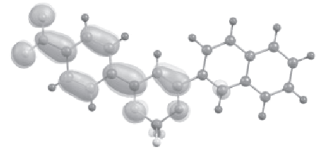
№ (геометрия)	ВЗМО-1	ВЗМО	НСМО
1 (S_0)			
1 (S_1')			
4 (S_0)			
4 (S_1')			
2 (S_0)			
2 (S_1')			
5 (S_0)			
5 (S_1')			

Таблица 2. Окончание

№ (геометрия)	ВЗМО-1	ВЗМО	НСМО
3 (S_0)			
3 (S_1')			
6 (S_0)			
6 (S_1')			

яние полярности растворителя на величину φ четко прослеживается для *мета*-изомеров: в ряду CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 φ **1**–**3** последовательно уменьшается с уменьшением полярности растворителя, одновременно, максимум спектра люминесценции смещается гипсохромно. По сравнению с *мета*-изомерами для *пара*-изомеров φ заметно меньше: для **5** в полярных растворителях ($CHCl_3$, CH_2Cl_2) φ = 0.16, для **4** и **6** во всех трех растворителях φ = 0.04–0.06.

При переходе от одного неполярного растворителя (тетрахлорметана) к другому (бензолу)

Таблица 3. Рассчитанные методом PCM значения максимумов полос поглощения **1**–**6** в растворителях

№	λ_{abs}, нм (*f*)		
	CCl_4	$CHCl_3$	CH_2Cl_2
1	356 (0.8)	358 (0.8)	359 (0.8)
4	376 (0.8)	381 (0.7)	383 (0.8)
2	390 (0.7)	395 (0.8)	396 (0.7)
5	417 (0.7)	427 (0.7)	451 (0.7)
3	437 (0.2), 369 (0.2)	444 (0.2), 373 (0.9)	447 (0.2), 374 (0.8)
6	466 (0.2), 390 (0.8)	476 (0.2), 395 (0.8)	483 (0.2), 398 (0.8)

Таблица 4. Отнесение полос в теоретических спектрах поглощения **3** и **6**

Состояние	λ, нм	*f*	Переходы	α, %
		3		
1	413	0.16	NBMO → HCMO	98
2	353	0.36	BЗМО → HCMO	66
			NBMO → HCMO	30
3	347	0.40	BЗМО → HCMO	31
			NBMO → HCMO	68
		6		
1	443	0.15	NBMO → HCMO	96
2	373	0.62	BЗМО → HCMO	98
4	330	0.15	NBMO → HCMO+1	92

Обозначения: α – вклады орбитальных переходов.

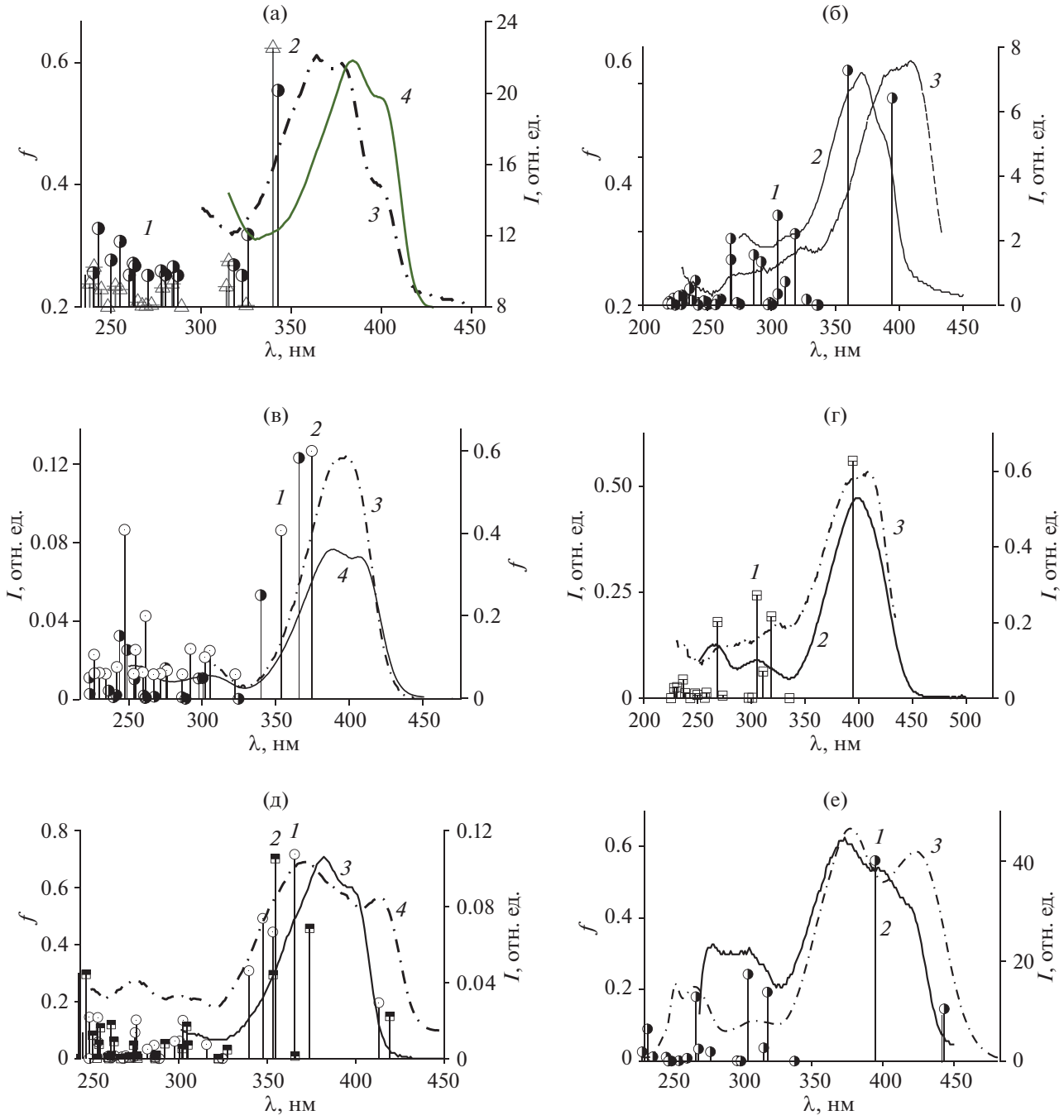


Рис. 2. Спектры поглощения и возбуждения люминесценции растворов **1**–**6** в тетрахлорметане $C = 1 \times 10^{-5}$моль/л: а) комплекс **1**, б) комплекс **4**, в) комплекс **2**, г) комплекс **5**, д) комплекс **3**, е) комплекс **6**. Обозначения на рисунке: для *мета*-изомеров (рис. а, в, д): *1* – теоретический спектр поглощения ротамера а; *2* – теоретический спектр поглощения ротамера **б**, *3* – экспериментальный спектр поглощения, *4* – спектр возбуждения люминесценции. Для *пара*-изомеров (рис. б, г, е): *1* – теоретический спектр поглощения, *2* – экспериментальный спектр поглощения; *3* – спектр возбуждения люминесценции.

значение φ значительно возрастает и максимум полосы люминесценции смещается батохромно. Это указывает, что в данном случае на люминесцентные характеристики влияет иной, отличный от полярности растворителя, фактор.

В табл. 6 представлены времена жизни и значения стоксова сдвига для **1**–**6.** В ряду CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 стоксов сдвиг для **1**–**6** последовательно уменьшается с уменьшением полярности растворителя. Однако, для **1**–**6** в неполярном бензоле

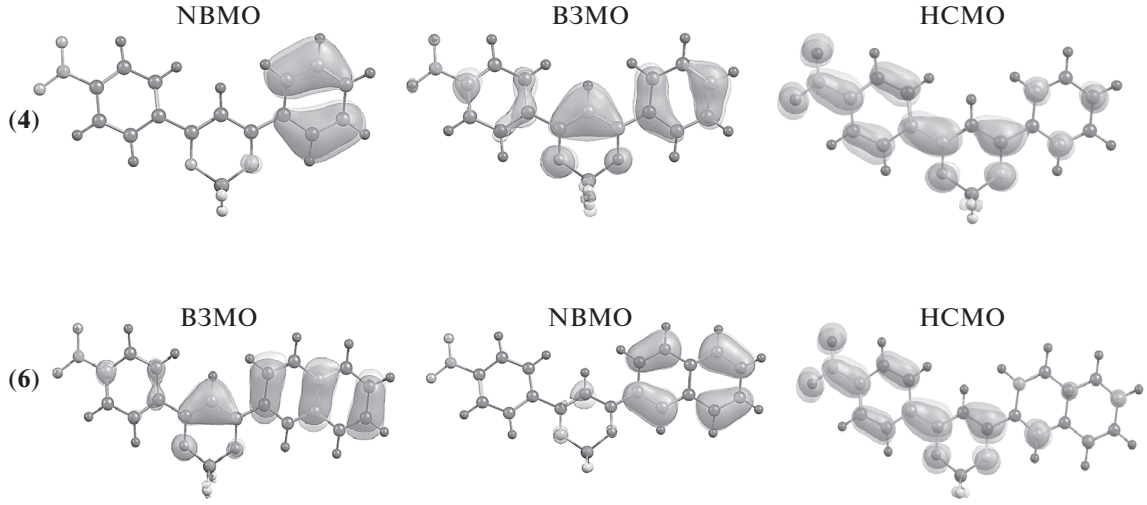


Рис. 3. Граничные электронные орбитали комплексов **4** и **6**.

наблюдается аномально высокое значение стоксова сдвига 4000–7000 $см^{-1}$. Положение максимума полос люминесценции растворов **1**–**6** в бензоле значительно смещено батохромно относительно другого неполярного растворителя – тетрахлорметана; при этом значения τ и φ существенно возрастают (табл. 5 и 6). Такое изменение спектров характерно для образования эксиплексов β-дикетонатов дифторида бора с ароматическими соединениями [49–51].

Если для комплексов **1**, **3**, **4**, **6** при формировании эксиплексов в бензоле φ значительно увели-

Таблица 5. Спектральные характеристики растворов **1**–**6**

№	λ_{abs}, нм				λ_{lum}, нм				φ**			
	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	C_6H_6	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	C_6H_6	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	C_6H_6
1	383, 407*	380, 402*	377, 400*	368	446	439	418	457	0.17	0.14	0.04	0.24
2	397	397	399	375	480	438	417	488	0.68	0.39	0.06	0.34
3	372, 410	376, 407*	383, 398	374, 404	507	480	432	477	0.36	0.35	0.21	0.32
4	376	375	370	376	442	443	437	464	0.06	0.04	0.01	0.10
5	374	401	394	343	485	441	438	440	0.16	0.16	0.01	0.09
6	376, 415	379, 414	372, 402	286, 375	528	473	448	500	0.06	0.07	0.01	0.15

* Плечо.

** φ – Квантовый выход люминесценции.

Таблица 6. Времена жизни люминесценции (τ) и стоксов сдвига ($\Delta\nu_{ST}$) **1**–**6** в различных растворителях

№	τ, нс				$\Delta\nu_{ST}$, $см^{-1}$			
	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	C_6H_6	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	C_6H_6
1	1.5	0.9	–*	1.3	3688	2097	1077	4702
2	1.5	0.9	–	0.7	4355	2358	1082	6174
3	9.0	6.5	0.9	6.7	4810	3737	1977	3788
4	1.8	1.4	2.4	1.7	5977	3991	4144	5885
5	1.6	1.2	1.8	5.1	6119	2262	2301	6427
6	2.0	4.6	–	4.2	5157	3013	1488	6667

* Низкий квантовый выход люминесценции.

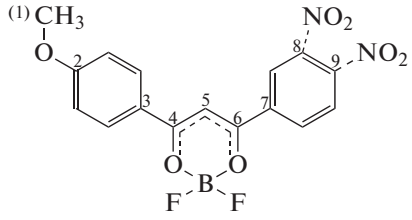


Схема 2. Нумерация атомов в молекулах **2** и **5,** претерпевающих наибольшие изменения заряда при переходе в возбужденное состояние (табл. 7).

чивается, то для комплексов **2** и **5** (табл. 5), содержащих метокси-группу, образование эксиплексов, наоборот, тушит люминесценцию по сравнению с растворами в хлороформе и дихлорметане. Среди исследованных соединений только для **5** не происходит батохромного смещения максимума полосы люминесценции при переходе от тетрахлорметана к бензолу. На квантовый выход могла повлиять особенность электронного строения **2** и **5**: склонность к образованию TICT в возбужденном состоянии. Для **2** и **5** возникает конкуренция между образованием TICT и эксиплеков. На эффективность этих процессов влияет электронное и геометрическое строение комплексов. Для образования эксиплексов предпочтительным является копланарное расположение взаимодействующих молекул люминофора и бензола. Как показали квантово-химические расчеты (табл. 1 и 2, рис. 1) при переходе в состояние S_1' происходит поворот кольца **B** относительно хелатного цикла на 89 и 31° для **2** и **5** соответственно, что способствует формированию TICT (табл. 1).

Для *мета*-изомера **2** наблюдается батохромное смещение максимума спектра люминесценции раствора в бензоле относительно раствора в тетрахлориде углерода, а для его *пара*-изомера **5** смещения спектра не наблюдается, только, небольшое повышение φ. Способность к формированию TICT молекул **2** и **5** связана с эффективностью переноса заряда в молекуле при переходе в состояние S_1' (табл. 7). В табл. 7 приведены значения зарядов по Милликену тех атомов в молекулах **2** и **5**, для которых наблюдается заметное изменение заряда при переходе в возбужденное релаксированное состояние.

Таблица 7. Милликеновские заряды на атомах комплексов **2** и **5** в основном и релаксированном возбужденном состояниях

Атом	**2a**	**2a***	Δ *q*	**5**	**5***	Δ *q*
C(1)	–0.132	–0.123	0.009	–0.348	–0.123	0.225
C(2)	0.334	0.175	0.159	0.385	0.352	0.033
C(4)	–0.195	–0.148	0.047	–0.197	–0.156	0.041
C(5)	0.321	0.347	0.026	0.311	0.180	0.036
C(6)	–0.182	–0.203	0.021	–0.126	–0.163	0.037
C(7/8)	0.108	0.119	0.011	0.145	0.181	0.036
N	0.192	0.187	0.005	0.137	0.123	0.014

Примечание. Нумерация атомов соответствует схеме 2; Δ*q* – изменение заряда.

Более эффективныйяни перенос заряда в молекуле **5** по сравнению с **2** способствует образованию TICT, но препятствует образованию эксиплексов с бензолом.

Таким образом методами стационарной и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии и квантово-химического моделирования исследованы люминесцентные свойства *пара*- и *мета*-нитродибензоилметанатов дифторида бора. Выявлено влияние положения акцепторного заместителя (нитрогруппы) на люминесцентные свойства комплексов. В ряду донорных заместителей: фенил, нафтил, *пара*-метоксифенил, наибольшим квантовым выходом люминесценции обладают соединения с *пара*-метоксифенилом. Нитрогруппа в *пара*-положении, в отличие от *мета*-, значительно снижает квантовый выход люминесценции. Спектры люминесценции *пара*-изомеров батохромно смещены на 5–20 нм относительно спектров *мета*-изомеров, *пара*-изомеры отличаются большими значениями стоксова сдвига, что связано с более значительной перестройкой при колебательной релаксации молекулы люминофора в возбужденном состоянии.

Все соединения проявляют люминесцентный сольватохромизм, наиболее ярко сольватохромизм проявляется для комплексов **3** и **6**, имеющих наиболее протяженную π-систему. Влияние полярности растворителя на величину φ четко прослеживается для *мета*-изомеров: в ряду CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 квантовый выход люминесценции **1**–**3** последовательно уменьшается с уменьшением полярности растворителя. В растворах комплексов в бензоле наблюдается образование эксиплексов, что приводит к повышению квантового выхода люминесценции и значительному батохромному смещению максимума спектра люминесценции. На квантовый выход люминесценции комплексов **2** и **5** в бензоле влияют конкурирующие процессы образования эксиплексов и TICT, при переходе к полярным растворителям состояние TICT стабилизируется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания FWFN(0205)-2022-0003.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Araimi M.A., Lutsyk P., Verbitsky A. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2016. V. 7 . P. 1991. https://doi.org/10.3762/bjnano.7.190
2. *Хачатрян С., Бойко И.И., Колотаев А.В., Матевосян К.Р.* // Изв. АН Сер. Хим. 2020. С. 385. [*Khachatryan D.S., Boĭko, A.V., Kolotaev Iu.Ia., Matevosyan K.R.* // Russ. Chem. Bull 2020. V. 69. P. 325, https://doi.org/10.1007/s11172-020-2764-0]
3. *Мирочник А.Г., Пузырьков З.Н., Федоренко Е.В., Свистунова И.В.* // ЖНХ. 2022. Т. 67. № 9. С. 1292–130. [*Mirochnik A.G., Puzyrkov Z.N., Fedorenko E.V., Svistunova I.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 9. P. 142. DOI: 10.1134/S003602362209008X] https://doi.org/10.31857/S0044457X22090082
4. *Zhang H., Hu X., Dou W. et al.* // J. Fluor. Chem. 2010. V. 131. P. 883. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00375
5. *Chibani S., Charaf-Eddin A., Mennucci B. et al.* // Chem. Theory Comput. 2014. V. 10, 805−815. https://doi.org/10.1021/ct4009848
6. *Macedo F.P., Gwengo C., Lindeman S. V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 3200. https://doi.org/10.1002EJIC.200800243
7. *Poggi B., Lopez E., Métivier R. et al.* // Macromol. Rapid Commun. 2022. V. 43 P. 2200134. https://doi.org/10.1002/marc.202200134
8. *Shen Z., Gao Y., Li M. et al.* // Spectrochim. Acta A. 2022. V. 281. P. 1216. https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121609
9. *Сажников В.А., Аристархов В.М., Мирочник А.Г. и др.* // ДАН. 2011. Т. 437. № 2. С. 201. [*Sazhnikov V.A., Aristarkhov V.M., Mirochnik A.G. et al.* // Dokl. Phys. Chem. 2011. V. 437. № 1. P. 35. https://doi.org/10.1134/S0012501611030031]
10. *Samonina-Kosicka J., Weitzel D., Hofmann C., et al.* // Macromol. Rapid Commun. 2015. V. 36. № 7. P. 694. https://doi.org/10.1002/marc.201500022
11. *Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Жижченко А.Ю. и др.* // Опт. спектр. 2012. Т. 112. № 4. С. 580. [Kulchin *Y.N., Vitrik O.B., Zhizhchenko A.Y. et al.* // Opt. Spectrosc. 2012. V. 112. № 4. P. 514. https://doi.org/10.1134/S0030400X12040121]
12. *Zhizhchenko A.Yu,. Vitrik O.B., Kulchin Y.N. et al.* // ISO 4. 2013. V. 311. P. 364. https://doi.org/10.1016/j.optcom.2013.08.046
13. *Kammler R., Bourhill G., Jin Y. et al.* // Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 945. https://doi.org/10.1039/FT9969200945
14. *Halik M., Wenseleer W., Grasso C. et al.* // Chem. Comm. 2003. P. 1490. https://doi.org/10.1039/B303135G
15. *Zojer E., Wenseleers W., Halik M. et al.* // ChemPhysChem 2004. V. 5. P. 982. https://doi.org/10.1002/cphc.200301023
16. *Wang F., Song D., Dickie D.A. et al.* // J. Fluoresc. 2021. V. 31. № 1. P. 39–49. https://doi.org/10.1007/s10895-020-02626-8
17. *Zhang G., Evans R., Campbell K., Fraser C.* // ISO4. 2009. V. 42. № 22. P. 8627. https://doi.org/10.1021/ma9019043
18. *Tanaka K., Tamashima K., Nagai A. et al.* // ISO4. 2013. V. 46. № 8. P. 2969. https://doi.org/10.1021/ma400368e
19. *Gong W., Dong K., Liu L. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2021. V. 11. № 11. P. 3905. https://doi.org/10.1039/D1CY00384D
20. *Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A.V. et al.* // Dyes Pigm. 2018. V. 159. P. 557. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.07.022
21. *Федоренко Е.В., Хребтов А.А., Мирочник А.Г. и др.* // Опт. спектр. 2019. Т. 127. № 35. С. 42. [*Fedorenko E.V., Khrebtov A.A., Mirochnik A.G. et al.* // Opt. Spectr. 2019, V. 127, No. 3, pp. 459–462.] https://doi.org/10.1134/S0030400X19090091
22. *Хребтов А.А., Федоренко Е.В., Реутов В.А. и др.* // Журн.физ.химии. 202. Т. 96. № 8. С. 1217. [*Khrebtov A.A.. Fedorenko E.V., Reutov V. A. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. A, 2022. V. 96. № 8. P. 1800.] https://doi.org/10.1134/S0036024422080118
23. *Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Beloliptsev A.Yu., Mirochnik A.G.* // Spectrochim. Acta A. 2022. V. 267 P. 120548. https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120548
24. *Wang D., Wan Y., Liu H. et al.* // Dyes Pigm. 2018. V. 149. № 2. P. 728. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.030
25. *Qian C., Hong G., Liu M. et al.* // Tetrahedron 2014. V. 70. P. 3935. https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.03.069
26. *D'Aléo A., Felouat A., Fages F.* //Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 6. № 015009. https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/1/015009
27. *Selvam K., Gandhi S., Krishnamurty S., Gopalakrishnan G.* // J. Photochem. Photobiol. B Biol. 2019. V. 199. № 6. P. 111595. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111595
28. *Kononevich Yu.N., Belova A.S., Sazhnikov V.A. et al.* // Tetrahedron Lett., 2020. V. 61. № 31. P. 152176. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2020.152176
29. *Daly M.L., Kerr C., DeRosa, Fraser C.L.*// ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. Vl. 9, № 37. P. 32008. https://doi.org/10.1021/acsami.7b06910
30. *Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Karasev V.E.* // Russ. Chem. Bull. 2008 V. 57. № 6. P. 1190. https://doi.org/10.1007/s11172-008-0149-x
31. *Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Karpenko A.A. et al.* // Lumines. 2007. V. 22. № 3. P. 195. https://doi.org/10.1002/bio.948
32 *Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Kuryavyi V.G. et al.* // J. Fluoresc. 2006. V. 16. № 3. P. 279. https://doi.org/10.1007/s10895-005-0039-7
33. *Wang J.-X., Yu Y.-S., Niu L.-Y. et al.* // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 46. P. 6269. https://doi.org/10.1039/d0cc01505a
34. *Zhang G., Chen J., Payne S.J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 29. P. 8942. https://doi.org/10.1021/ja0720255
35. *Săcărescu L., Cojocaru C., Roman G. et al.* // Polymer (Guildf). 2021. V. 232. № 9. P. 124188. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124188

36. *Shevchenko N., Pankova G., Laishevkina S. et al.* // Colloids. Surf., A Physicochem. Eng. Asp., 2019. V. 562. № 310. https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2018.11.051 https://doi.org/10. 2018.

37. *Xing D., Hou Y., Niu H.* // Spectrochim. Acta A 2018. V. 193. P. 71. https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.12.001

38. *Красовитский Б.М., Болотин Б.М.* Органические люминофоры. М.: Химия. 1984. 336 с.

39. *Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E.* Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purifiation, New York: Interscience Publ., 1955. 553 p.

40. *Гухман Е.В., Реутов В.А.* // ЖОХ. 1999. Т. 69. № 10. С. 1678. [*Gukhman E.V. Reutov V.A.* // Russ. J. Gen. Chem., 1999. V. 69. № 10. P. 1608]

41. *Becke A.D* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648. https://doi.org/10.1063/1.464913

42. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comp. Chem. 1993. V. 14. P. 1363 0A https://doi.org/10.1002/jcc.540141112

43. *Sasaki S., Gregor P.C., Drummen G. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 2731. https://doi.org/10.1039/c5tc03933a

44. *Титова Т.Ю., Морозова Ю.П.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 6. С. 850. [*Titova T.Yu. Morozova Yu.P.* // Russ. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. P. 1059. DOI:10.1134/S0036024419060323] https://doi.org/10.1134/S0044453719060323

45. *Lakowicz J.R.* Principles of Fluorescence Spectroscopy, New York: Springer, 2006. 923 pp.

46. *Левшин Л.В., Салецкий А.М.* Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция М.: МГУ, 1989. 277 с.

47. *Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A.V. et al.* // JPhotochem. Photobiol. A. 2021. V. 412. P. 113220 https://doi.org/10.1016/j.jphot-chem.2021.113220

48. *Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G. et al.* // J. Lumines. 2010. V. 130. № 5. P. 756. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.11.027

49. *Chow Y.L., Johansson C.J.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 49. P. 17566. https://doi.org/10.1021/J100049A016

50. *Chow Y.L., Johansson C.I., Liu Z.-L.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 32. P. 13381. https://doi.org/10.1021/JP961000H

51. *Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Yu.* // J. Luminesc. 2017. V. 185. P. 23. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.01.002