

УДК 535.37:543.426

## ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ 3,5-ДИФЕНИЛ-8-CF<sub>3</sub>-BODIPY ЛЮМИНОФОРОВ С АМИНОФЕНИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

© 2021 г. А. В. Гадомская<sup>a, b, \*</sup>, А. В. Невидимов<sup>a, b</sup>, С. А. Товстун<sup>a, b</sup>, О. В. Петрова<sup>c</sup>, Л. Н. Собенина<sup>c</sup>, Б. А. Трофимов<sup>c</sup>, В. Ф. Разумов<sup>a, b, d</sup>

<sup>a</sup>Институт проблем химической физики РАН, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>b</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),  
Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

<sup>c</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН,  
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

<sup>d</sup>Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
ул. Новаторов, 7а, Москва, 119421 Россия

\*E-mail: ann.gadomsky@gmail.com

Поступила в редакцию 28.12.2020 г.

После доработки 14.01.2021 г.

Принята к публикации 15.01.2021 г.

Обнаружено, что квантовый выход флуоресценции 3,5-дифенил-8-CF<sub>3</sub>-BODIPY люминофоров с аминофенильными заместителями в ароматических растворителях сильно зависит от того, в каком положении находится аминогруппа анилина по отношению к положению присоединения к ядру молекулы BODIPY. Было выдвинуто и обосновано предположение о том, что причиной тушения *мета*-изомеров BODIPY является специфическое взаимодействие молекул люминофоров с ароматическими молекулами.

**Ключевые слова:** BODIPY, тушение, конформеры, люминесценция, Штерн–Фольмер

**DOI:** 10.31857/S0023119321030025

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что флуоресценция люминофоров на основе производных 4-бора-3а,4а-диаза-*s*-индацена (BODIPY) может сильно зависеть от полярности растворителя. Это связано с тем, что процессы излучения и поглощения света в этих молекулах сопровождаются внутримолекулярным переносом заряда и при этом может сильно изменяться дипольный момент молекулы.

Примером таких соединений являются исследованные в данной работе аминофенильные производные BODIPY, структуры которых приведены на схеме 1. В этих соединениях два атома фтора в положении 4 и группа CF<sub>3</sub> в положении 8 являются сильными акцепторами электрона, а аминофенильные заместители в положениях 3 и 5 проявляют значительные электронодонорные свойства, при этом внутримолекулярный перенос заряда для представленных на схемах 1 структур наиболее выражен для соединений **P1** и **P2**, в которых амино-

группа находится в *пара*-положении по отношению к месту замещения по положениям 3 и 5.

В неполярных растворах алифатических углеводородов соединения **M1**, **M2**, **P1**, **P2** обладают высоким квантовым выходом флуоресценции, а вот в полярных растворителях эффективность люминесценции значительно уменьшается. Внутримолекулярное пространственное разделение зарядов, возникающее при фотовозбуждении красителей BODIPY, стабилизируется полярными апротонными растворителями, такими как 1,4-диоксан, этилацетат, ацетонитрил, диметилсульфоксид (ДМСО), и делает эти соединения практически нелюминесцирующими [1].

Резкое уменьшение квантового выхода люминесценции в полярных растворителях связывают с тем, что в результате сильного взаимодействия с дипольными молекулами растворителя происходит резкое понижение электронного уровня возбужденного состояния и это влечет за собой зна-

чительное увеличение константы безызлучательного перехода в основное состояние [2].

Вместе с тем квантовый выход люминесценции соединений **M1** и **M2**, в которых аминогруппа находится в *meta*-положении, в растворе ДМСО и подобных полярных растворителей уменьшается, но не так значительно, как это наблюдается для

соединений **P1** и **P2**. Это, по-видимому, связано с тем, что в силу меньшего взаимодействия соединений **M1** и **M2** с дипольными молекулами растворителя уровень возбужденного электронного состояния соединений **M1** и **M2** не так значительно понижается, как это имеет место для молекул **P1** и **P2**.

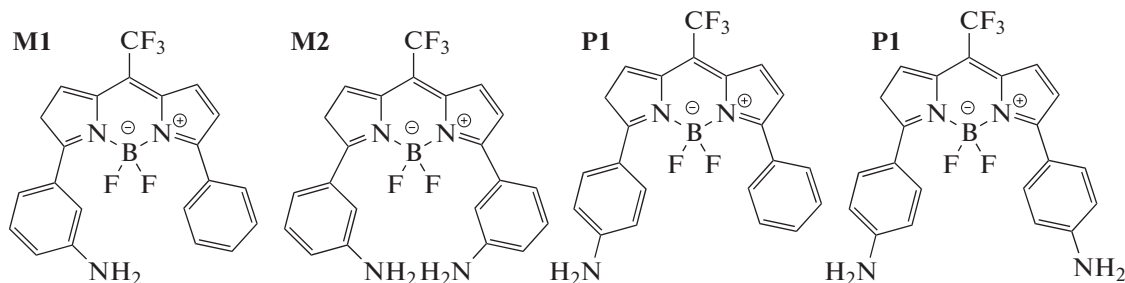


Схема 1. Производные 8-CF<sub>3</sub>-BODIPY, исследованные в работе.

В данной работе было обнаружено, что в ароматических растворителях (бензол, толуол и *o*-ксилол) люминесцентные характеристики люминофоров очень сильно зависят от того, в каком положении находится аминогруппа анилина по отношению к положению присоединения к ядру молекулы BODIPY. В работе [3] было проведено специальное исследование влияния полярности, поляризуемости и pH растворителей на положение электронных спектров молекул с внутримолекулярным переносом заряда. Для объяснения особой роли ароматических растворителей был введен новый эмпирический показатель, так называемая величина диполярности (dipolarity, SdP), которая наряду с такими величинами как полярность и поляризуемость растворителя позволяет найти эмпирическое соответствие сдвигов полос поглощения и люминесценции молекул, в которых электронные переходы связаны с внутренним разделением зарядов. Не вдаваясь в детали, можно констатировать, что влияние ароматических растворителей тем больше, чем больше изменяется дипольный момент молекулы люминофора в результате перехода в возбужденное состояние. Однако в случае молекул BODIPY, соединения **M1**, **M2**, **P1**, **P2**, в ароматических растворителях (бензол, толуол и *o*-ксилол) наблюдается обратный эффект: люминесценция *meta*-изомеров (соединения **M1** и **M2**) тушится значительно сильнее, чем люминесценция *para*-изомеров (соединения **P1** и **P2**), хотя

внутримолекулярный перенос заряда в *meta*-изомерах гораздо меньше, чем в *para*-изомерах.

Таким образом, это anomalous поведение *meta*- и *para*-изомеров в ароматических растворителях нельзя объяснить внутримолекулярным переносом заряда. В частности, бесплодными будут попытки использовать понятие параметра диполярности, согласно которому бензол и толуол можно условно рассматривать как некоторый промежуточный случай между неполярным *n*-гексаном и полярными растворителями. В таком случае, тушение люминесценции *para*-изомера должно быть существенно больше, чем для *meta*-изомера, чего не наблюдается в эксперименте, подробности которого обсуждаются далее. Именно это противоречие и послужило мотивацией для постановки данной работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реактивы и материалы

В работе были использованы следующие растворители: *n*-гексан (99%, HPLC, Scharlau), циклогексан (99%, Sigma-Aldrich), бензол (99%, Sigma-Aldrich), толуол (99.99%, HPLC, Fisher Scientific), *o*-ксилол (99%, Sigma-Aldrich). Все используемые реагенты и органические растворители дополнительной очистке не подвергались.

*Спектральные измерения*

Регистрацию спектров поглощения проводили на спектрофотометре “Shimadzu UV 3101PC”, спектров люминесценции — на спектрофлуориметре “Shimadzu RF-6000”. Кинетики затухания люминесценции измерялись на времяразрешенном спектрофлуориметре “PicoQuant FluorTime 200”, в качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 467 нм.

Квантовые выходы люминесценции определяли при оптической плотности образцов на длине волны возбуждения не более чем 0.1. В качестве стандарта для измерения квантового выхода люминесценции использовали этанольный раствор родамина 6Ж (квантовый выход в этанольном растворе равен 0.95% [4]). При вычислении квантового выхода люминесценции ККТ учитывались показатели преломления соответствующих растворителей [5].

Все спектральные и спектрально-кинетические измерения проводились при комнатной температуре в кварцевых флуоресцентных кюветах с длиной оптического пути 10 мм. Спектральное разрешение при измерении люминесценции составляло 3 нм, а для образцов с низким квантовым выходом — 5 нм.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц), <sup>13</sup>C (100 МГц), <sup>15</sup>N (41 МГц) и <sup>19</sup>F (377 МГц) регистрировали на приборе “Bruker Avance 400” в CDCl<sub>3</sub> и DMSO-d<sub>6</sub>. Химические сдвиги приведены в м.д. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H осуществляли с помощью экспериментов COSY и NOESY. Резонансные сигналы атомов углерода установлены на основе экспериментов <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC и <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBSC, значения δ <sup>15</sup>N — на основе эксперимента 2D<sup>1</sup>H-<sup>15</sup>NHMBSC. Химические сдвиги (δ) <sup>1</sup>H приведены относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей (7.27 м.д. для CDCl<sub>3</sub>, 2.50 м.д. для DMSO-d<sub>6</sub>), химические сдвиги в спектрах <sup>13</sup>C — относительно пиков дейтерированных растворителей (77.1 м.д. для CDCl<sub>3</sub>, 39.5 м.д. для DMSO-d<sub>6</sub>), в спектрах <sup>15</sup>N — относительно MeNO<sub>2</sub> (0.0 м.д.) и в спектрах <sup>19</sup>F — относительно CFCl<sub>3</sub> (0.0 м.д.). Константы спин-спинового взаимодействия измеряли в герцах (Гц) по одномерным спектрам <sup>1</sup>H. ИК-спектры получали на спектрометре “Bruker IFS-25” (400–4000 см<sup>-1</sup>, KBr). Микроанализ (C, H, N) проводили на приборе FlashEA 1112 CHNS-O/MAS (CHNAnalyzer). Содержание фтора определяли на спектрометре SPECOL 11 (CarlZeissJena, Germany). Температу-

ры плавления (без коррекции) определяли с помощью цифрового аппарата StuartScientificSMP3.

Квантово-химические расчеты для оптимизации геометрии структур в основном и возбужденном состояниях проводили с помощью свободно распространяемой программы ORCA [6, 7]. Для основного состояния применяли теорию функционала электронной плотности (DFT), для возбужденного состояния TD-DFT, с функционалом PBE0 и базисом 6-311G\*\*. Для найденной геометрии проводили расчет матрицы вторых производных, чтобы удостовериться в истинности найденного минимума. Поиск геометрии возбужденного состояния начинали с найденной оптимальной геометрии основного состояния. Для найденных оптимальных геометрий рассчитывали энергию вертикальных переходов: из оптимизированного состояния S<sub>0</sub> в S<sub>1</sub> без изменения конфигурации ядер и из неоптимизированного состояния S<sub>0</sub> в оптимизированное состояние S<sub>1</sub> (также без изменения конфигурации ядер).

Молекулярно-динамические расчеты в программе NAMD [8] использовали для исследования геометрической структуры возможных комплексов BODIPY и бензола. Для этого рассматривали ячейку с периодическими граничными условиями, в центре которой располагали молекулу красителя, а остальное пространство заполняли бензолом. Заряды атомов молекулы красителя заимствовали из результатов квантово-химических расчетов [9]. Интегрирование классических уравнений движения производили по схеме Верле со скоростями с шагом интегрирования 1 фс, общая длина траектории молекулярной динамики составила 1.1 нс, из которых первые 0.1 нс проводили минимизацию энергии. Через каждые 100 шагов сохраняли текущие координаты всех атомов в файл траектории, из анализа которого отыскивали возможные структуры комплексов BODIPY с бензолом. Найденные структуры оптимизировали в программе ORCA, как описано выше.

*Синтез люминофоров M1, M2, P1 и P2*

Синтез люминофоров M1 и P1 подробно описан в статье [1].

Люминофоры M2 и P2 были получены впервые по методике [10] из 2-(3- и 4-аминофенил)пирролов 5a,b, которые были синтезированы из соответствующих ацетофеноноксидов и ацетилена по реакции Трофимова [11].

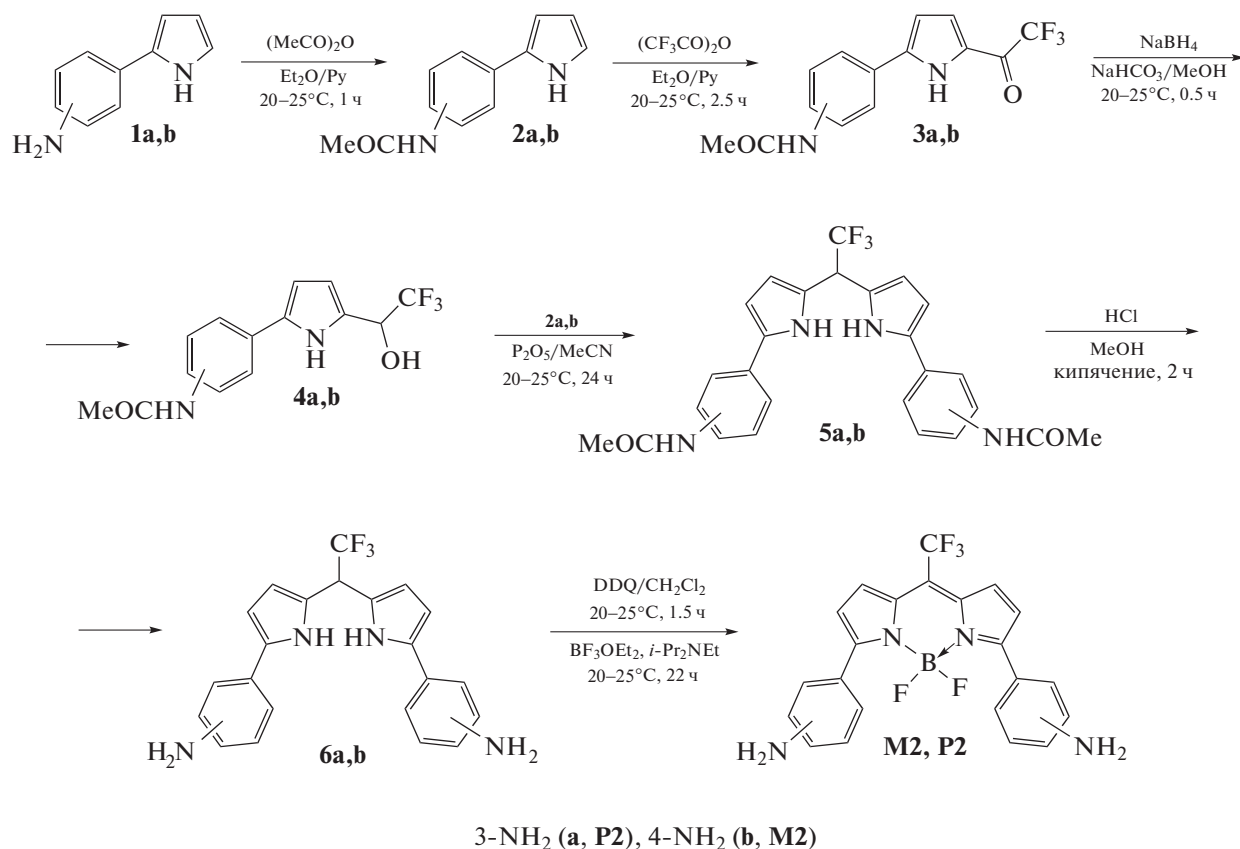


Схема 2. Схема синтеза люминофоров M2 и P2.

На схеме 2 представлены следующие стадии синтеза люминофоров M2 и P2: (i) защита аминогруппы 2-(3- и 4-аминофенил)пирролах 1a,b уксусным ангидридом; (ii) трифторацетилирование 2-(3- и 4-ацетидамофенил)пирролов 2a,b трифторуксусным ангидридом; (iii) восстановление 2-трифторацетилпирролов 3a,b с помощью NaBH<sub>4</sub>; (iv) конденсация трифторметил(пиррол)этанолов 4a,b с 2-(3- и 4-ацетидамофенил)пирролами 2a,b; (v) снятие ацетидамидной защиты в дипиррометанах 5a,b и (vi) окисление/комплексобразование дипиррометанов 6a,b в люминофоры M2 и P2.

Синтез и спектральные свойства пирролов 1a,b–4a,b описаны в статье [1].

#### Синтез дипиррометанов 5a,b

Смесь пирролов 2a,b (0.200 г, 1.0 ммоль), 4a,b (0.298 г, 1.0 ммоль) и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.142 г, 1.0 ммоль) в MeCN (30 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем добавляли NaHCO<sub>3</sub> (0.101 г, 1.2 ммоль) и реакционную смесь перемешивали в течение 1.5 ч. Осадок отфильтровали и промывали MeCN (3 × 5 мл). Растворитель удаляли из фильтрата. Дипиррометан 5a,b выделили из осадка колоночной хроматографией (SiO<sub>2</sub>,

элюент MeCN/*n*-гексан/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в соотношении 20 : 1 : 1).

*N,N'*-[(2,2,2-трифторэтан-1,1-диил)бис(1*H*-пиррол-5,2-диил-3,1-фенилен)]диацетамид (5a). Выход 0.226 г (47%), *T*<sub>пл.</sub> 148–150°C.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 11.35 (br s, 2 H, NH), 9.90 (br s, 2 H, NHCO), 7.79 (m, 2 H, H-2 Ph), 7.36 (m, 2 H, H-4 Ph), 7.28 (m, 4 H, H-5,6 Ph), 6.37 (m, 2 H, H-4), 6.22 (m, 2 H, H-3), 5.11 (q, *J* = 9.5 Гц, 1 H, CH), 2.06 (s, 6 H, Me).

ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 168.2, 139.5, 133.0, 131.5, 129.5, 125.4, 125.4 (q, *J* = 279.5 Гц, CF<sub>3</sub>), 118.6, 117.0, 114.7, 109.3, 105.9, 42.1 (q, *J* = 30.1 Гц, CH), 23.9.

ЯМР <sup>19</sup>F (377 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: –67.8 d (*J* = 9.6 Гц).

ЯМР <sup>15</sup>N (41 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ: –245.5 (*J* = 90.8 Гц, NHCO), –226.5 (<sup>1</sup>*J*<sub>NH</sub> = 95.5 Гц, NH).

ИК (KBr), ν: 3406, 3303, 3110, 2930, 1672, 1614, 1594, 1540, 1500, 1429, 1384, 1372, 1256, 1189, 1158, 1108, 1075, 1046, 882, 866, 775, 713, 690, 538 см<sup>–1</sup>.

Вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (480.49): C, 64.99; H, 4.83; F, 11.86; N, 11.66. Найдено: C, 64.72; H, 4.95; F, 11.68; N, 11.58.

***N,N'*-(2,2,2-трифторэтан-1,1-диил)бис(1*H*-пиррол-5,2-диил-4,1-фенилен)диацетамид (5b).** Выход 0.207 г (43%),  $T_{пл}$  154–156°C.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 11.23 (br s, 2 H, NH), 9.91 (br s, 2 H, NHCO), 7.55 (m, 8 H, H-2,3,5,6 Ph), 6.39 (m, 2 H, H-4), 6.18 (m, 2 H, H-3), 5.03 (q,  $J = 9.7$  Гц, 1 H, CH), 2.04 (s, 6 H, Me).

ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 168.2, 137.3, 131.5, 127.7, 125.4 (q,  $J = 279.3$  Гц, CF<sub>3</sub>), 124.9, 123.9, 119.3, 109.3, 105.4, 42.2 (q,  $J = 30.3$  Гц, CH), 24.0.

ЯМР <sup>19</sup>F (377 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: -67.9 (d,  $J = 9.7$  Гц).

ЯМР <sup>15</sup>N (41 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ: -246.5 ( $J = 90.4$  Гц, NHCOMe), -226.9 ( $J = 95.3$  Гц, NH).

ИК (KBr), ν: 3402, 3304, 2930, 1673, 1600, 1524, 1426, 1370, 1318, 1254, 1158, 1107, 831, 776 см<sup>-1</sup>.

Вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (480.49): C, 64.99; H, 4.83; F, 11.86; N, 11.66. Найдено: C, 64.78; H, 5.09; F, 11.63; N, 11.85.

#### Синтез дипиррометанов 6a,b

Раствор дипиррометана 5a,b (1.201 г, 2.5 ммоль) в MeOH (80 мл) кипятили в присутствии 15% HCl в течение 2 ч. После охлаждения к смеси добавляли воду (40 мл) и раствор NH<sub>4</sub>OH (до pH ~ 7–8). Затем смесь экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 × 30 мл), осадки промывали водой (3 × 20 мл) и сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удалили и осадок очистили с помощью колоночной хроматографией (SiO<sub>2</sub>, эфир), получив дипиррометан 6a,b.

**3,3'-[(2,2,2-трифторэтан-1,1-диил)бис(1*H*-пирроле-5,2-диил)дианилин (6a).** Выход 0.888 г (90%),  $T_{пл}$  126–127°C.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 11.19 (br s, 2 H, NH), 7.00 (m, 2 H, H-5 Ph), 6.79 (m, 4 H, H-2,6 Ph), 6.41 (m, 2 H, H-4 Ph), 6.29 (m, 2 H, H-4), 6.16 (m, 2 H, H-3), 5.07 (q,  $J = 9.8$  Гц, 1 H, CH), 5.01 (br s, 4 H, NH<sub>2</sub>).

ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 148.7, 133.2, 132.3, 129.1, 125.5 (q,  $J = 279.8$  Гц, CF<sub>3</sub>), 124.8, 112.1, 111.9, 109.4, 109.1, 105.3, 42.0 (q,  $J = 30.2$  Гц, CH).

ИК (KBr), ν: 3426, 3396, 2957, 2925, 2864, 1615, 1506, 1471, 1330, 1253, 1194, 1158, 1106, 864, 778, 691 см<sup>-1</sup>.

Вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (396.42): C, 66.66; H, 4.83; F, 14.38; N, 14.13. Найдено: C, 66.39; H, 4.99; F, 14.27; N, 14.35.

**4,4'-[(2,2,2-трифторэтан-1,1-диил)бис(1*H*-пиррол-5,2-диил)дианилин (6b).** Выход 0.829 (84%),  $T_{пл}$  182–183°C.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 10.93 (br s, 2 H, NH), 7.29 (m, 4 H, H-3,5 Ph), 6.56 (m, 4 H, H-2,6 Ph), 6.15 (m, 2 H, H-4), 6.09 (m, 2 H, H-3), 5.06 (br s, 4 H, NH<sub>2</sub>), 4.98 (q,  $J = 9.9$  Гц, 1 H, CH).

ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 146.9, 132.6, 125.6 (q,  $J = 280.3$  Гц, CF<sub>3</sub>), 124.8, 123.7, 121.1, 114.1, 108.8, 103.1, 42.2 (q,  $J = 30.3$  Гц, CH).

ИК (KBr), ν: 3430, 2925, 2825, 1622, 1600, 1524, 1479, 1333, 1258, 1158, 1105, 832, 778 см<sup>-1</sup>.

Вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (396.42): C, 66.66; H, 4.83; F, 14.38; N, 14.13. Найдено: C, 66.58; H, 4.94; F, 14.25; N, 14.23.

#### Синтез BODIPY M2 и P2

Смесь дипиррометана 6a,b (0.595 г, 1.50 ммоль) и DDQ (2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинона, 0.341 г, 1.50 ммоль) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (45 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 1.5 ч. Затем добавляли (*i*-Pr)<sub>2</sub>NEt (1.939 г, 15.0 ммоль), полученный раствор перемешивали в течение 10 мин и затем в него по каплям добавляли BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (3.193 г, 22.5 ммоль) в течение 30 мин. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 22 ч и разбавляли насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub>, органический слой отделяли, водный слой экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 20 мл). Объединенные органические соли промывали водой (3 × 30 мл) и высушивали над K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. После удаления растворителя из остатка, BODIPY M2 и P2 выделяли колоночной хроматографией (SiO<sub>2</sub>, элюент *n*-гексан/эфир, градиент от 1 : 1 до 0 : 1 для 2a; *n*-гексан/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, градиент от 1 : 1 до 0 : 1 для 4b).

**4,4-дифтор-3,5-бис(3-анилин)-8-трифторметил-4-бор-3a,4a-диаза-*s*-индацен (M2).** Выход 0.061 г (9%),  $T_{пл}$  164–166°C.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.42 (m, 2 H, H-2 Ph), 7.21 (m, 4 H, H-5,6 Ph), 7.17 (m, 2 H, H-1,7), 6.75 (m, 2 H, H-2,6), 6.70 (m, 2 H, H-4 Ph), 3.75 (br s, 4 H, NH<sub>2</sub>).

ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 162.2, 146.4, 133.4, 132.9, 130.1, 129.3, 126.5 (q,  $J = 31.5$  Гц, C-8), 123.1, 122.8 (q,  $J = 276.0$  Гц, CF<sub>3</sub>), 120.2 (t,  $J = 2.8$  Гц), 117.3, 115.9 (t,  $J = 4.0$  Гц).

ИК (KBr), ν: 3442, 3371, 2924, 2859, 1620, 1566, 1509, 1474, 1421, 1306, 1269, 1225, 1135, 1085, 978, 902, 783 см<sup>-1</sup>.

Вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>BF<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (442.20): C, 59.76; H, 3.65; B, 2.44; F, 21.48; N, 12.67. Найдено: C, 59.84; H, 3.48; F, 21.68; N, 12.79.

**4,4-дифтор-3,5-бис(4-анилин)-8-трифторметил-4-бор-3a,4a-диаза-*s*-индацен (P2).** Выход 0.093 г (14%),  $T_{пл}$  165–167°C.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.81 (m, 4 H, H-2,6 Ph), 7.34 (m, 2 H, H-1,7), 6.71 (m, 2 H, H-2,6), 6.68 (m, 4 H, H-3,5 Ph), 4.00 (br s, 4 H, NH<sub>2</sub>).

ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 160.5, 148.9, 133.4, 131.8, 131.7, 128.9, 123.2 (q,  $J = 276.0$  Гц, CF<sub>3</sub>), 123.0 (q,  $J = 32.0$  Гц, C-8), 122.0, 114.6.

**Таблица 1.** Спектральные характеристики BODIPY в разных растворителях: положение пика поглощения ( $\lambda_{\text{погл}}$ ) и люминесценции ( $\lambda_{\text{люм}}$ ), стоксов сдвиг ( $\Delta\nu$ ), квантовый выход люминесценции ( $\phi$ ) и время жизни возбужденного состояния ( $\tau$ )

№	Растворитель	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{люм}}$ , нм	$\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup>	$\phi$	$\tau$ , нс
<b>M1</b>	<i>n</i> -гексан	598	632	895	0.53	5.16
	циклогексан	601	634	878	0.52	5.16
	бензол	605	636	810	0.011	5.34
	толуол	606	636	797	0.017	5.42
	ДМСО*	600	648	1180	0.0004	<0.1
<b>M2</b>	<i>n</i> -гексан	605	638	863	0.42	5.41
	циклогексан	607	642	920	0.43	5.41
	бензол	610	646	893	0.003	5.41
	толуол	612	652	991	0.002	5.35
<b>P1</b>	<i>n</i> -гексан	632	660	735	0.425	4.3
	циклогексан	635	665	729	0.40	4.3
	бензол	647	692	1044	0.19	2.1
	толуол	648	693	1056	0.21	2.2
	ДМСО*	676	754	1530	n.d.	< 0.1
<b>P2</b>	<i>n</i> -гексан	662	692	685	0.26	2.35
	циклогексан	665	696	691	0.24	2.35
	бензол	682	730	977	0.15	2.35
	толуол	685	730	961	0.19	2.3
<b>F2*</b>	<i>n</i> -гексан	592	622	820	0.8	6.29
	1,4-диоксан	594	630	950	0.83	5.89
	этилацетат,	592	626	940	0.82	6.13
	ацетонитрил	586	626	1090	0.84	6.43
	ДМСО	599	639	1030	0.71	5.08

\* Данные взяты из работы [1].

ИК (KBr),  $\nu$ : 3480, 3390, 3216, 2922, 2854, 1623, 1563, 1470, 1446, 1304, 1276, 1226, 1133, 1080, 907, 730 см<sup>-1</sup>.

Вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>BF<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (442.20); С, 59.76; Н, 3.65; В, 2.44; F, 21.48; N, 12.67. Найдено: С, 59.94; Н, 3.38; F, 21.25; N, 12.87.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 сведены экспериментальные данные положения максимумов спектров поглощения и люминесценции, стоксовых сдвигов, квантовых выходов и времен жизни люминесценции. Кроме того, в таблице для сравнения приведены эти же характеристики для 3,5-дифенил-8-CF<sub>3</sub>-BODIPY (**F2**) в различных растворителях и для **P1**, **M1** в полярном растворителе ДМСО, взятые из работы [1].

Во-первых, следует отметить, что электронодонорный характер аминифенильных заместителей хорошо проявляется в батохромном сдвиге спектров поглощения и люминесценции исследуемых соединений, измеряемых в неполярном рас-

творителе (*n*-гексан или циклогексан), по сравнению с соединением **F2**. Видно, что для *мета*-изомеров сдвиг значительно меньше ( $\Delta\lambda_{\text{люм}} = 10$  нм и  $\Delta\lambda_{\text{люм}} = 16$  нм для **M1** и **M2**, соответственно), чем для *пара*-изомеров ( $\Delta\lambda_{\text{люм}} = 38$  нм и  $\Delta\lambda_{\text{люм}} = 70$  нм для **P1** и **P2** соответственно), при этом наличие двух аминифенильных заместителей смещает спектр люминесценции сильнее, чем один.

Стоксов сдвиг в неполярных растворителях, таких как *n*-гексан, примерно одинаков для всех этих соединений. То же относится и к величине квантового выхода люминесценции: в целом он достаточно высокий и находится в пределах 80–25%, при этом снижение наблюдается при сдвиге максимума люминесценции в длинноволновую область. В полярных растворителях, как это уже обсуждалось во введении, резкое падение люминесценции (в 10<sup>3</sup>–10<sup>4</sup> раз) наблюдается для всех исследованных аминифенильных производных BODIPY. Важно отметить, что для *пара*-изомеров тушение люминесценции больше, чем для *мета*-изомеров, при этом квантовый выход лю-

минесценции **F2** остается практически неизменным даже в наиболее полярном растворителе ДМСО.

Во-вторых, обращает на себя внимание необычное влияние ароматических растворителей бензола и толуола на исследуемые аминифенильные производные BODIPY, о котором говорилось во введении. Если для *пара*-изомеров **P1** и **P2** в растворах бензола и толуола квантовый выход и время жизни фотолюминесценции незначительно меняются, то для *мета*-изомеров **M1** и **M2** тушение люминесценции происходит более чем в 100 раз, однако время жизни — не меняется. Как уже было сказано во введении, необычность этого влияния заключается в том, что *мета*-изомеры **M1** и **M2** характеризуются меньшей величиной внутримолекулярного переноса заряда при поглощении кванта света, чем *пара*-изомеры **P1** и **P2**. Это подтверждают данные табл. 1. Действительно, стоксов сдвиг и тушение люминесценции в полярном растворителе ДМСО значительно больше для *пара*-изомеров, чем для *мета*-изомеров, в то время как в ароматических растворителях (бензол и толуол) все ровно наоборот. Поэтому механизм тушения люминесценции в ароматических растворителях следует, видимо, искать в некотором специфическом взаимодействии, контролируемом структурным взаимодействием молекул растворителя и люминофора. Для более детального исследования механизма этого процесса были проведены измерения квантового выхода люминесценции растворов **M1**, **M2**, **P1**, **P2** в *n*-гексане в зависимости от концентрации добавляемых в раствор ароматических молекул: бензола, толуола, *о*-ксилола.

На рис. 1 для сравнения показано изменение относительного квантового выхода люминесценции *мета*- **M1** и *пара*-изомеров **P1** в зависимости от концентрации толуола. Добавление в раствор *n*-гексана всего 1 мольного процента толуола приводит к тушению люминесценции соединения **M1** на 40%, в то время как **P1** тушится всего лишь на 3.5%. Возможно, что специфическое взаимодействие толуола происходит для обоих соединений **M1** и **P1**. Однако, для соединения **P1** такое взаимодействие намного слабее. Измерение таких же концентрационных зависимостей для соединений **M1** и **P1** в случае добавления бензола и *о*-ксилола, а также и для соединений **M2** и **P2** при добавлении толуола, бензола и *о*-ксилола привели к качественно аналогичным результатам. Другими словами, люминесценция *мета*-изомеров при увеличении концентрации ароматических добавок тушится значительно сильнее, чем это имеет место в случае *пара*-изомеров.

На рис. 2 результаты двух серий экспериментов тушения люминесценции соединений **M1** и **M2** в растворах *n*-гексана в зависимости от моль-

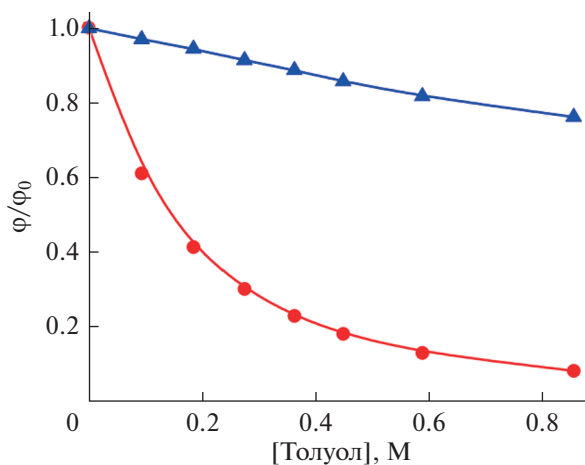


Рис. 1. Зависимость квантового выхода люминесценции соединений **M1** (кружки) и **P1** (треугольники) от концентрации толуола в *n*-гексане. Здесь  $\phi_0$  и  $\phi$  — квантовые выходы люминесценции в отсутствие и в присутствии тушителя соответственно.

ной доли толуола представлены в координатах Штерна—Фольмера в предположении только динамического механизма тушения (рис. 2а) и смешанного тушения (рис. 2б), т.е. динамического и статического одновременно.

Динамическое тушение люминесценции описывается уравнением:

$$\frac{\phi_0}{\phi} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_D [Q],$$

где  $k_q$  — бимолекулярная константа скорости реакции динамического тушения возбужденного состояния молекулы люминофора;  $\tau_0$  — время затухания люминесценции в отсутствие тушителя;  $[Q]$  — концентрация тушителя;  $K_D = k_q \tau_0$  — штерн-фольмеровская константа динамического тушения. Статическое тушение — это когда молекула тушителя образует с молекулой люминофора нелюминесцирующий комплекс. В этом случае тушение люминесценции описывается уравнением:

$$\frac{\phi_0}{\phi} = 1 + K_S [Q],$$

где  $K_S$  — константа равновесия химической реакции образования нелюминесцирующего комплекса. В обоих случаях концентрационная зависимость должна спрямляться в штерн-фольмеровских координатах:  $\phi_0/\phi \rightarrow [Q]$ . Как видно из рис. 2а, в нашем случае тушение люминесценции не описывается ни чисто динамическим, ни чисто статическим механизмом тушения. Если тушение происходит по смешанному механизму, то есть одновременно по двум механизмам, то зависимость  $\phi_0/\phi$  от концентрации тушителя является квадратичной [12]:

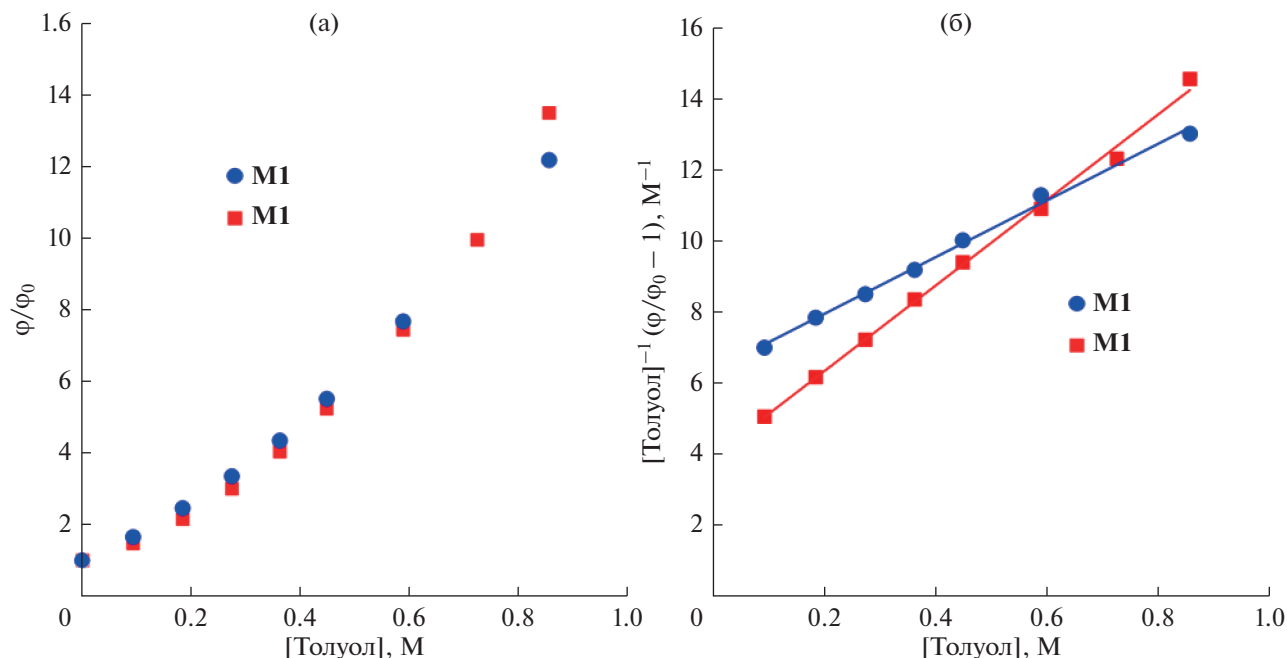


Рис. 2. Обработка экспериментальных данных соединений **M1** и **M2** по уравнению Штерна–Фольмера: (а) динамическое тушение, (б) смешанное тушение: динамическое и статическое.

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = (1 + K_S[Q])(1 + K_D[Q]). \quad (1)$$

В этом случае концентрационная зависимость должна спрямляться в координатах:

$$\frac{1}{[Q]} \left( \frac{\varphi_0}{\varphi} - 1 \right) \rightarrow [Q]. \quad (2)$$

Из рис. 2б видно, что экспериментальные данные неплохо спрямляются в координатах (2), т.е. для смешанного механизма тушения. Эти экспериментальные данные описываются уравнением (1) по методу наименьших квадратов с критерием достоверности  $R^2 = 0.9994$  для соединения **M1** и  $R^2 = 0.9991$  для **M2**. Нетрудно заметить, что тангенс угла наклона линейных функций на рис. 2б определяет произведение констант динамического и статического тушения, а точка пересечения с осью ординат – сумму этих констант. Для **M1** решение соответствующего квадратного уравнения позволяет определить значения констант с точностью до перестановки:  $K_D = 5.5$ ,  $K_S = 1.3$  [ $M^{-1}$ ] ( $K_S = 5.5$ ,  $K_D = 1.3$  [ $M^{-1}$ ]). Для **M2** вещественных решений для констант нет. Следовательно, для люминофора **M2** с двумя аминфенильными группами механизм тушения является более сложным.

В качестве рабочей гипотезы было сделано предположение, что тушение люминесценции молекулы люминофора **M2** с двумя аминфенильными группами может происходить в результате образования двух комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2, т.е. мо-

лекула люминофора может образовывать комплекс как с одной, так и с двумя молекулами тушителя. На рис. 3 показана структура таких комплексов. Комплексы образуются в результате одновременного взаимодействия бензольного кольца с аминогруппой и атомами фтора.

Если принять эту гипотезу о наличии двух комплексов, то зависимость квантового выхода люминесценции от концентрации тушителя будет иметь вид:

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = (1 + K_D[Q])(1 + K_S[Q] + K_S K_{S2}[Q]^2), \quad (3)$$

где  $K_{S2}$  – константа равновесия в реакции между комплексом 1 : 1 и второй молекулой тушителя. Экспериментальные данные для **M2** удалось описать уравнением (3) с критерием достоверности  $R^2 = 0.9994$ . Решение соответствующего кубического уравнения дает единственный и однозначный набор значений констант равновесия  $K_D = 3.6$ ,  $K_S = 1.9$ ,  $K_{S2} = 0.74$  [ $M^{-1}$ ]. Найденные значения констант тушения неплохо согласуются со значениями  $K_D = 5.5$ ,  $K_S = 1.3$  [ $M^{-1}$ ] для соединения **M1**.

Таким образом, казалось бы, гипотеза о возможности образования двух комплексов позволяет интерпретировать полученные экспериментальные данные, однако при этом возникает другая проблема. Дело в том, что независимо от механизма статического тушения люминесценции, экспериментальные данные по сокращению времени жизни возбужденного состояния от концентрации тушителя должны спрямляться в штерн–фольмеровских



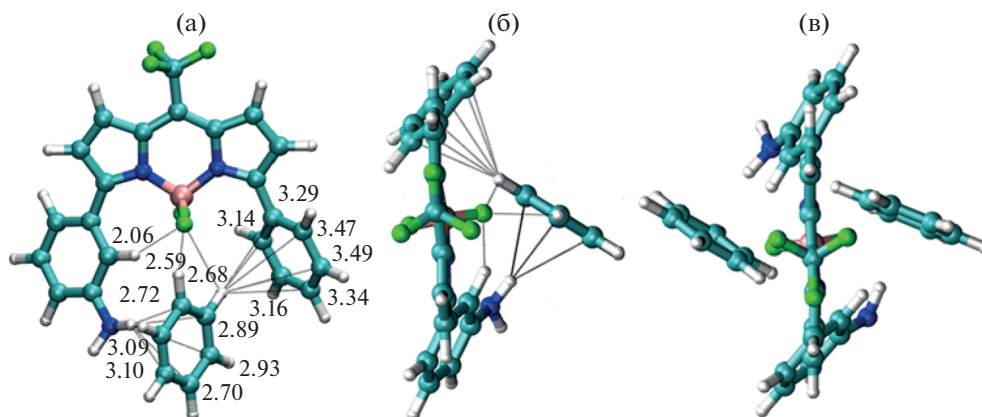


Рис. 3. Структура комплексов бензола с **M1** состава 1 : 1 фронтальный вид (а) и вид сверху (б); комплекс **M2** с бензолом состава 1 : 2 (в).

координатах, но как будет показано далее, это не наблюдается. Поэтому мы обратились к более детальному исследованию кинетики затухания люминесценции в зависимости от концентрации толуола и длины волны наблюдения.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что для *para*-изомеров **P1** и **P2** кинетика затухания люминесценции имеет моноэкспоненциальный характер и с уменьшением квантового выхода люминесценции при переходе от *n*-гексана к ароматическому растворителю наблюдается закономерное сокращение времени жизни люминесценции (см. табл. 1), в то время как для *meta*-изомеров **M1** и **M2** наблюдается сложная биэкспоненциальная кинетика затухания люминесценции. Рассмотрим полученные данные для этих соединений более подробно.

На рис. 4 показано влияние добавок бензола, толуола и *o*-ксилола на вид кривых кинетики затухания люминесценции соединений **M1** и **M2** в *n*-гексане. Видно, что в чистом *n*-гексане кривые для обоих соединений являются почти моноэкспоненциальными, в то время как добавки толуола значительно усложняют их вид. Такой вид кривых, полученных в присутствии толуола, может быть связан с тем, что каждое из исследуемых соединений **M1** и **M2** представляет из себя смесь двух люминофоров, а ароматические молекулы (бензол, толуол и *o*-ксилол) проявляет свойства тушителя только по отношению к одному из них. В случае с **M1** и **M2** проявление подобного рода “двухкомпонентности” может быть связано, например, с тем, что оба соединения присутствуют в растворе в виде по крайней мере двух различных конформеров.

Другую альтернативу, связанную с возможным наличием неконтролируемой примеси люминесцирующих молекул близкого строения, мы рассмотрим отдельно в конце работы.

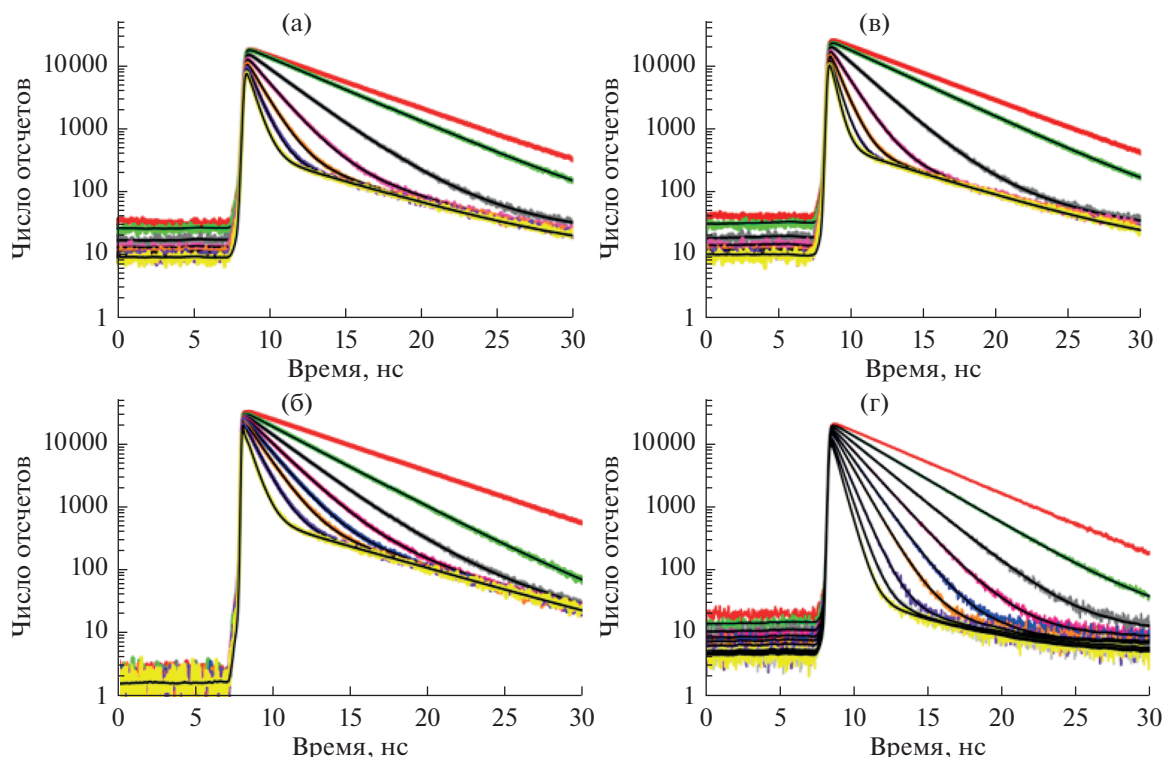
Для упрощения дальнейшей обработки экспериментальных данных было принято допущение, что каждое из соединений **M1** и **M2** присутствует только в двух конформерах, одна из которых взаимодействует с тушителем, а другая – нет. В этом случае для обработки кинетических кривых спада люминесценции можно использовать следующее уравнение:

$$PL(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (4)$$

где  $PL$  – интенсивность люминесценции,  $t$  – время после импульсного возбуждения,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – время жизни люминесценции для 1го и 2го люминесцирующего конформера, соответственно,  $A_1$  и  $A_2$  – предэкспоненциальные множители, которые определяют относительный вклад для 1го и 2го конформера соответственно.

Численные значения времен жизни и предэкспоненциальных множителей, полученные путем обработки кинетических кривых затухания люминесценции по уравнению (4), представлены в табл. 2. Видно, что концентрационные зависимости для соединений **M1** и **M2** хорошо описываются уравнением (4). Однако, для соединения **M1** с одной аминогруппой мы получаем с хорошей достоверностью два времени жизни  $\tau_1$  и  $\tau_2$  уже при первой же добавке толуола, в то время как для соединения **M2** это наблюдается начиная с концентрации толуола 0.45 М. Это связано по-видимому с тем, что в соединении **M2** второй компоненты, которая не тушится толуолом, гораздо меньше по отношению к первой компоненте (которая тушится), чем это имеет место для соединения **M1**.

Для того чтобы получить дополнительную информацию об этих формах люминофора, были проведены измерения время-разрешенных спектров люминесценции (TRES – time-resolved emission spectroscopy) при концентрации толуола в *n*-гексане равной 0.86 М.



**Рис. 4.** Экспериментальные данные кинетики затухания люминесценции для соединения **M1** в зависимости от добавки бензола (а), толуола (б), *o*-ксилола (в) и для **M2** в зависимости от добавки толуола (г). Верхняя (красная) кривая на каждом рисунке относится к кинетике затухания люминесценции в чистом *n*-гексане. Длина волны возбуждения 470 нм, кинетики регистрировались в максимуме люминесценции на длине волны 632 нм. Сплошные черные кривые – обработка экспериментальных данных в соответствии с формулой (4).

Данные TRES получают путем измерения набора кинетик спада люминесценции, снятых на разных длинах волн наблюдения, которые представляют собой функцию двух переменных  $PL(\lambda, t)$ , где  $\lambda$  – длина волны наблюдения люминесценции. В случае смеси двух различных люминофоров функция  $PL(\lambda, t)$  представляется в виде:

$$PL(\lambda, t) = \xi_1 g_1(\lambda) e^{-t/\tau_1} + \xi_2 g_2(\lambda) e^{-t/\tau_2}, \quad (5)$$

где  $g_1(\lambda)$  и  $g_2(\lambda)$  – нормированные спектры люминесценции двух предполагаемых форм люминофора,  $\xi_1$  и  $\xi_2$  их относительные мольные доли.

На рис. 5 представлены результаты разложения экспериментальных данных по формуле (5). Видно, что для соединения **M1** и **M2** при концентрации толуола в *n*-гексане равной 0.85 М имеются две люминесцирующие формы люминофора, спектры которых незначительно отличаются, однако время жизни возбужденных состояний этих форм отличается на порядок.

Можно предположить, что две формы люминофора – это два конформера молекулы люминофора, показанные на рис. 5. Конформеры отличаются друг от друга взаимным расположением аминогруппы и  $BF_2$ -группы ядра BODIPY. Переход одного конформера в другой происходит в результате вращения аминфенильной группы во-

круг одинарной связи, по которой она присоединена к ядру BODIPY в положении 3 или 5. Из рис. 6 видно, что комплекс молекулы BODIPY с ароматической молекулой может образовываться только для *meta*-изомеров А-конформера.

Если предположить, что В-конформер не тушится ароматической молекулой (то есть не образует соответствующий комплекс), а А-конформер тушится и статически и динамически, то зависимость квантового выхода люминесценции от концентрации тушителя будет определяться следующим уравнением:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + \frac{(K_D + K_S)[Q] + K_D K_S [Q]^2}{1 + K_B (1 + K_D [Q])}, \quad (6)$$

где  $K_B$  – константа равновесия между конформерами. Определить по спектральным данным константу  $K_B$  с приемлемой точностью не удастся, поскольку уже при  $K_B = 0$  получается хорошая подгонка экспериментальных данных по формуле (6). Вместо этого можно использовать данные по кинетикам тушения, представленные на рис. 4, и в таблице 2. Из табл. 2 было получена константа равновесия  $K_B \approx 0.03$ , низкое значение которой означает, что константы  $K_D$ ,  $K_S$  почти не изменяются при введении в модель второго конформера.

**Таблица 2.** Численные значения времен жизни и предэкспоненциальных множителей, полученные в результате обработки кинетик затухания люминесценции соединений **M1** и **M2** по уравнению (4)

	Конц. бензола	$\tau_1$ , нс	$\tau_2$ , нс	$A_1$	$A_2$	$A_1\tau_1/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$	$A_2\tau_2/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$
<b>M1</b>	0	$5.14 \pm 0.1$	—	20126	—	1	—
	0.04	$4.3 \pm 0.8$	—	19905	—	1	—
	0.22	$2.4 \pm 0.03$	$6.1 \pm 1.5$	17274	446	0.97	0.03
	0.45	$1.5 \pm 0.04$	$5.5 \pm 0.7$	15074	559	0.96	0.04
	0.67	$1.0 \pm 0.01$	$5.8 \pm 0.5$	13257	462	0.97	0.03
	0.90	$0.7 \pm 0.02$	$6.0 \pm 0.3$	11911	426	0.97	0.03
	1.12	$0.5 \pm 0.01$	$5.9 \pm 0.2$	10975	426	0.96	0.04
	<b>M1</b>	Конц. толуола	$\tau_1$ , нс	$\tau_2$ , нс	$A_1$	$A_2$	$A_1\tau_1/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$
0		$5.30 \pm 0.2$	—	35647	0	1	0
0.09		$3.4 \pm 0.2$	$7.0 \pm 5.1$	33292	460	0.99	0.01
0.18		$2.4 \pm 0.1$	$6.8 \pm 2.4$	30901	613	0.98	0.02
0.27		$1.8 \pm 0.1$	$6.3 \pm 1.4$	28821	750	0.97	0.03
0.36		$1.4 \pm 0.04$	$6.3 \pm 1.1$	26955	747	0.97	0.03
0.45		$1.2 \pm 0.1$	$6.2 \pm 1.1$	25173	754	0.97	0.03
0.59		$0.9 \pm 0.04$	$6.2 \pm 0.8$	23164	732	0.97	0.03
0.86	$0.6 \pm 0.1$	$6.2 \pm 0.9$	18812	729	0.96	0.04	
<b>M1</b>	Конц. <i>o</i> -ксилола	$\tau_1$ , нс	$\tau_2$ , нс	$A_1$	$A_2$	$A_1\tau_1/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$	$A_2\tau_2/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$
	0	$5.05 \pm 0.2$	—	27726	—	1	—
	0.03	$4.1 \pm 0.1$	—	25570	—	1	—
	0.17	$2.1 \pm 0.03$	$6.6 \pm 1.4$	23160	415	0.98	0.02
	0.33	$1.6 \pm 0.01$	$6.0 \pm 0.4$	20839	541	0.97	0.03
	0.50	$0.7 \pm 0.01$	$6.1 \pm 0.2$	19060	565	0.97	0.03
	0.66	$0.5 \pm 0.01$	$6.0 \pm 0.3$	17442	552	0.97	0.03
	0.83	$0.4 \pm 0.01$	$6.0 \pm 0.2$	16236	562	0.97	0.03
<b>M2</b>	Конц. толуола	$\tau_1$ , нс	$\tau_2$ , нс	$A_1$	$A_2$	$A_1\tau_1/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$	$A_2\tau_2/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$
	0	$4.58 \pm 0.2$	—	14486	0	1	0
	0.09	$3.3 \pm 1.6$	$3.3 \pm 3.7$	14031	335	0.98	0.02
	0.18	$2.4 \pm 1.3$	$3.4 \pm 7.5$	13052	112	0.99	0.008
	0.27	$1.8 \pm 0.04$	$3.9 \pm 4.6$	12565	213	0.98	0.02
	0.36	$1.3 \pm 0.03$	$2.9 \pm 7.7$	11944	52	0.996	0.004
	0.45	$1.1 \pm 0.02$	$4.4 \pm 5.9$	11535	40	0.996	0.003
	0.59	$0.8 \pm 0.01$	$5.2 \pm 3.1$	10691	37	0.996	0.003
0.86	$0.5 \pm 0.02$	$5.2 \pm 2.5$	9438	22	0.998	0.002	

При добавлении второго конформера в модель для соединения **M2** и выполнении аналогичной процедуры по аппроксимации кинетических кривых (см. рис. 4 и табл. 2) получаем значение константы  $K_B \approx 0.003$ . В этом случае введение в модель второго конформера также не приводит к изменению констант тушения  $K_D$ ,  $K_S$ ,  $K_{S2}$ .

Были проведены квантово-химические расчеты электронной структуры исследованных соеди-

нений и компьютерное моделирование молекул BODIPY и их комплексов с бензолом.

Чтобы понять, какие вообще могут быть комплексы, сначала использовали метод молекулярной динамики, в котором молекула красителя была окружена  $\approx 10^3$  молекулами бензола. В течение 1000 нс наблюдали за системой и отмечали наиболее устойчивые мотивы взаимодействия красителя с бензолом. Далее для найденных претендентов в комплексы проводили оптимизацию

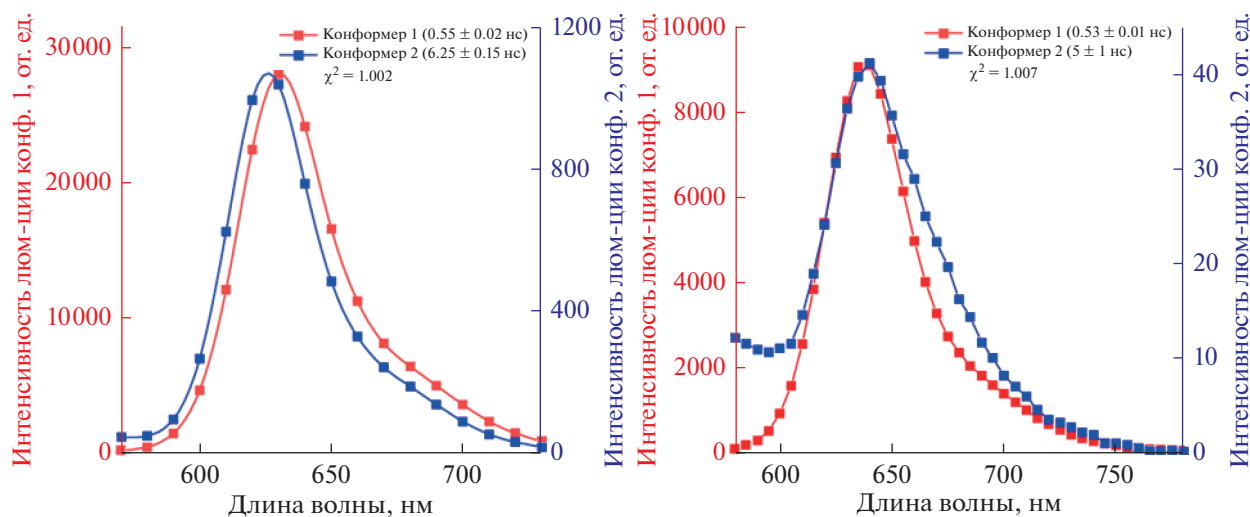


Рис. 5. Спектры люминесценции двух форм для соединений **M1** (слева) и **M2** (справа), полученные из разложения матрицы TRES на две компоненты по формуле (5).

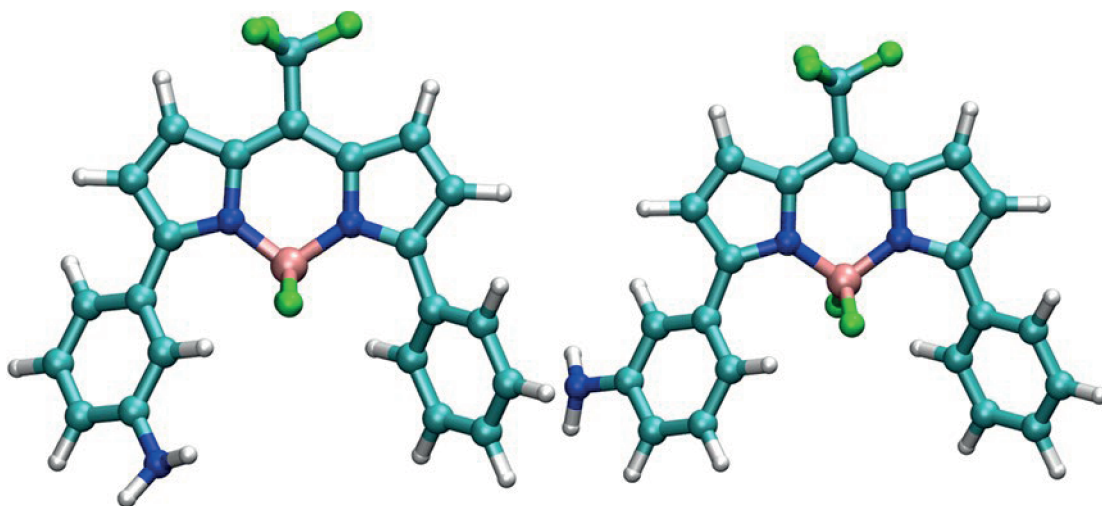


Рис. 6. Два конформера молекулы **M1**: *A*-конформер (слева) и *B*-конформер (справа), отличающиеся разной ориентацией аминогруппы.

геометрии в квантово-химической программе. В результате для комплексов **M1** с бензолом получены несколько стабильных структур, характеризующиеся расположением бензола — в своеобразной полости, образованной группой  $\text{BF}_2$ , с аминифенильным и фенильным кольцами. Взаимодействие происходит с одним или двумя атомами водорода фенильных колец с атомами фтора, а также всех шести атомов углерода с атомом водорода  $\text{NH}_2$ -группы. Наибольший выигрыш энергии составляет 5 ккал/моль для структуры, показанной на рис. 6. Аналогичное строение имеют и комплексы с одной или двумя молекулами бензола для красителя **M2**. При этом наибольший выигрыш энергии составляет около 11 ккал/моль,

что вполне согласуется с невысокими численными значениями  $K_S$ ,  $K_{S2}$ .

Для иных расположений бензола вблизи молекул **M1** и **M2**, а также для молекул **P1** и **P2** образования устойчивых структур “BODIPY-бензол” обнаружить не удалось. Поэтому, если комплексы **M1** и **M2** с бензолом и образуются, то их строение должно описываться структурами, показанными на рис. 6, и обусловлено специфическим взаимодействием тушителя с красителем.

Из табл. 3 видно, что в результате специфического взаимодействия молекулы бензола с *meta*-изомерами уменьшается энергия вертикальных переходов  $S_0 \rightarrow S_1$ . При этом молекула бензола стабилизирует состояние с большим дипольным

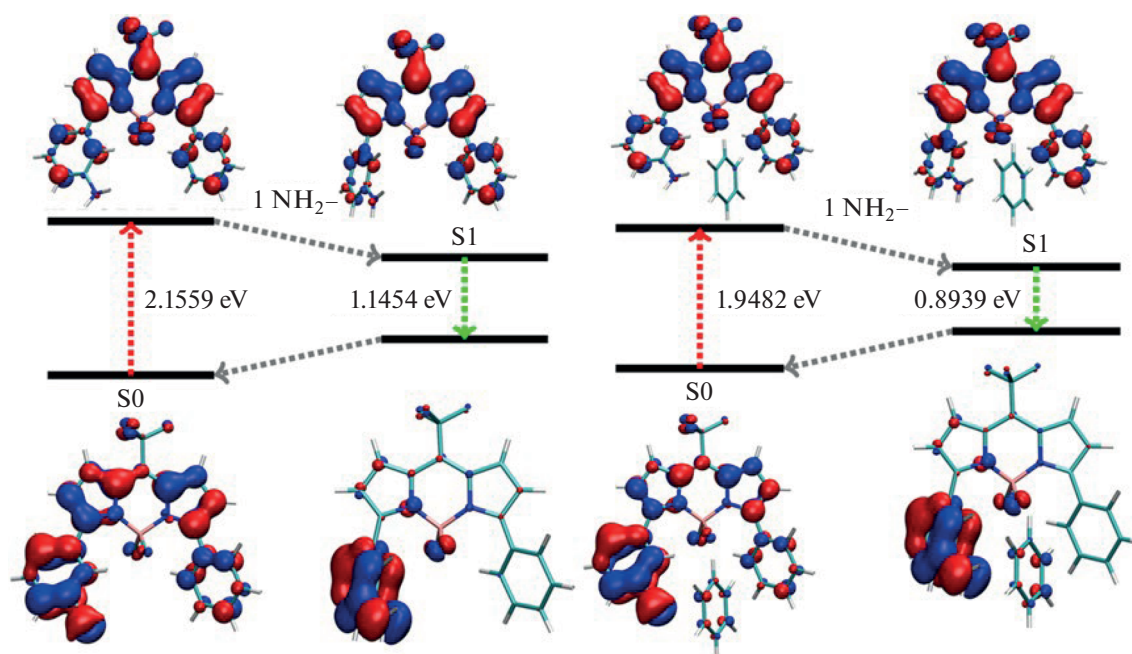
**Таблица 3.** Характеристики комплексов с бензолом молекул **M1** и **M2** в основном и возбужденном (\*) состояниях

	<b>M1</b> + 1бензол		<b>M2</b> + 1бензол		<b>M2</b> + 2бензола	
∠Ph-ядро	33	46	33	42	35	45
∠Ph-ядро*	71	42	69	37	68	40
∠NH <sub>2</sub>	22		23	25	24	22
∠NH <sub>2</sub> *	6		7	30	6	29
μ <sub>опт</sub> → μ*, D	1.9 → 26.1		3.0 → 27.2		2.7 → 26.5	
μ <sub>опт</sub> * → μ, D	26.3 → 3.3		26.9 → 3.5		26.8 → 3.2	
S <sub>0,опт</sub> → S <sub>1</sub> , eV	1.95		2.01		2.00	
S <sub>0</sub> → S <sub>1,опт</sub> , eV	0.89		0.95		0.88	
q(N) <sub>опт</sub> , e <sup>-</sup>	-0.49		-0.49	-0.49	-0.49	-0.49
q(N)*, e <sup>-</sup>	-0.17		-0.18	-0.49	-0.18	-0.49
q(N) <sub>опт</sub> *, e <sup>-</sup>	-0.23		-0.22	-0.48	-0.23	-0.49
q(N), e <sup>-</sup>	-0.51		-0.51	-0.48	-0.51	-0.49

моментом. Ниже представлены диаграммы энергетических уровней для индивидуальных красителей и их комплексов с бензолом для **M1** (рис. 7) и **M2** (рис. 8).

В заключение вернемся к обсуждению упомянутой выше альтернативы объяснения наблюдаемых экспериментальных данных, связанную с возможным наличием неконтролируемой примеси люминесцирующих молекул близкого строения.

Действительно, в процессе синтеза соединения **M1** возможно не полностью избавились от соединения 3-(3-ацетидафенил)-5-фенил-8-CF<sub>3</sub>-BODIPY, спектрально-люминесцентные свойства которого были ранее описаны в статье [1]. Однако, для соединения **M2** прямых свидетельств наличия неконтролируемой люминесцирующей примеси у нас нет. Тем не менее категорически отметить такую альтернативу тоже нельзя. Поэтому мы рассматриваем



**Рис. 7.** Энергетические переходы S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> и молекулярные орбитали НОМО–LUMO в **M1** (слева) и комплексе **M1**–бензол (справа).

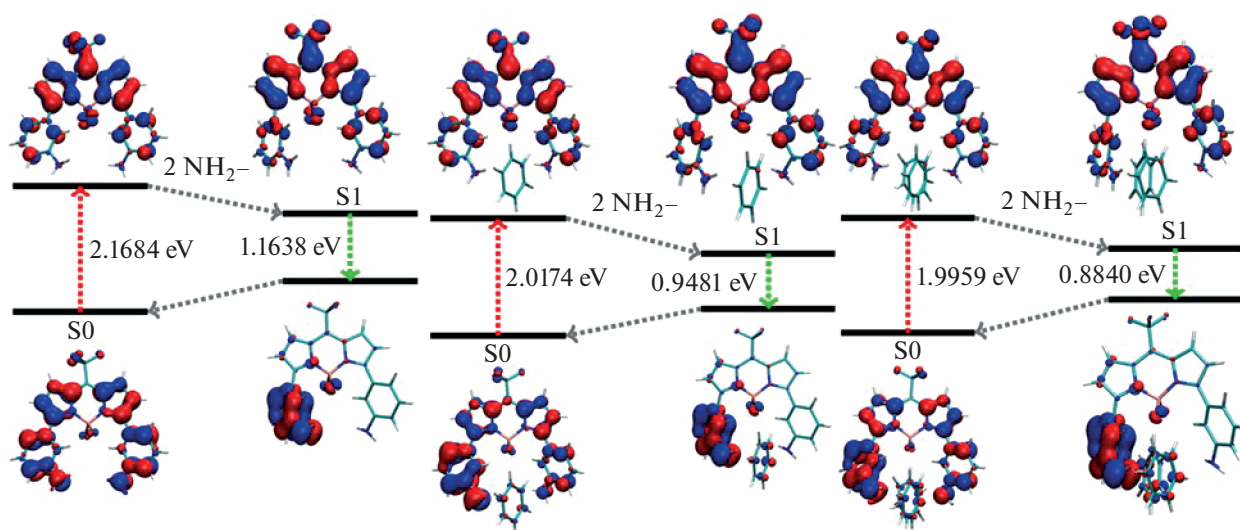


Рис. 8. Энергетические переходы  $S_0 \rightarrow S_1$  и молекулярные орбитали НОМО–LUMO в **M2** (слева) и комплексах **M2**–бензол (1:1 по центру, 1:2 справа).

предложенную трактовку наблюдаемых экспериментальных данных как возможную гипотезу, так как прямых экспериментальных доказательств наличия конформеров соединений **M1** и **M2** у нас тоже нет.

## ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований показано, что люминесценция рассмотренных в работе производных красителя **VODIPY** с положением аминогруппы в *meta*-положении чувствительна к присутствию ароматических неполярных соединений в смеси с другими неполярными соединениями. Заметные изменения спектральных свойств красителя наступают при мольной доле бензола или толуола в их смеси с *n*-гексаном ниже 1%. Причиной такого резкого изменения спектральных свойств могут являться комплексы, которые формируются между *meta*-изомерами и ароматической молекулой. Энергия формирования таких комплексов близка к энергии обычной водородной связи (3 ккал/моль), что делает их достаточно устойчивыми при комнатной температуре.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по государственному заданию № АААА-А19-119070790003-7 и поддержана правительством России (Соглашение № 074-02-2018-286) и Российским Научным Фондом (Проект № 19-73-10063).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrushenko K.B., Petrushenko I.K., Petrova O.V., Sobenina L.N., Ushakov I.A., Trofimov B.A. // Asian J. Org. Chem. 2017. V. 6. P. 852.
2. Grabowski Z.R., Rotkiewicz K. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 3899.
3. Catalan J. // J. Phys. Chem. B 2009. V. 113. P. 5951.
4. Magde D., Wong R., Seybold P.G. // Photochem. Photobiol. 2002. V. 75. P. 327.
5. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972. (Parker C.A. Photoluminescence of solutions: with applications to photochemistry and analytical chemistry. Amsterdam–London–New York: Elsevier Pub. Co., 1968.)
6. Neese F. // Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. P. 73.
7. Neese F. // Comput. Mol. Sci. 2017. V. 8. P. e1327.
8. Phillips J.C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R.D., Kale L., Schulten K. // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1781.
9. Nevidimov A.V. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2020 V. 5. P. 951.
10. Sobenina L.N., Vasil'tsov A.M., Petrova O.V., Petrushenko K.B., Ushakov I.A., Clavier G., Meallet-Renault R., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. // Org. Lett. 2011. V. 13. P. 2524.
11. Trofimov B.A., Mikhaleva A.I., Schmidt E.Yu., Sobenina L.N. Chemistry of Pyrroles, CRC Press Taylor&Fransis Group, Boca Raton. 2014. 398 p.
12. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd edn. Springer, 2006. 954 pp.
13. Treibs A., Kreuzer F.-H. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1968. V. 718. P. 208.
14. Monsma F.J., Barton A.C., Kang H.C., Brassard D.L., Haughland R.P., Sibley D.R. // J. Neurochem. 1989. V. 52. P. 1641.
15. Golovkova T.A., Kozlov D.V., Neckers D.C. // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 5545.
16. McCusker C., Carroll J.B., Rotello V.M. // Chem. Commun. 2005. V. 8. P. 996.
17. Hattori S., Ohkubo K., Urano Y., Sunahara H., Nagano T., Wada Y., Tkchanko N.V., Lemmetyinen H., Fukuzumi S. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 15368.
18. Boens N., Verbelen B., Dehaen W. // Eur. J. Org. Chem. 2015. P. 6577.