

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОАКИЛ- И ЦИКЛОАЛКЕНИЛТИОФЕНОВ И 2,2'-БИТИОФЕНОВ

© 2011 В.В.Мешковая, А.В.Юдашкин, Ю.Н.Климочкин

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 12.09.2011

В статье рассмотрены спектры поглощения и люминесценции тиофенов и 2,2'-битиофенов, содержащих циклоалкильные фрагменты, проведен анализ зависимости «структура – люминесцентные свойства».

Ключевые слова: спектры поглощения, спектры люминесценции, циклоалкил-2,2'-битиофены.

Люминесцентные вещества и материалы находят широкое применение в качестве добавок в ткани, пластики, чернила, лазерных красителей широкого диапазона действия, биологических маркеров [1]. Особый интерес представляют замещенные 2,2'-битиофены, обладающие интенсивной люминесценцией. Разнообразные производные олиготиофенов, проявляющие полупроводниковые и электролюминесцентные свойства, применяются в электронных устройствах как хранители энергии и переносчики электронных импульсов [2]. Наличие в структуре 2,2'-битиофена в положениях 5 и 5', характеризующие наиболее длинную цепь р-сопряжения молекулы и максимальный батохромный сдвиг, различных по электронной природе электронодонорных и электроноакцепторных заместителей увеличивает фотостабильность системы и интенсивность люминесценции и повышению квантового выхода [3].

Конструирование новых органических люминофоров с использованием молекулы 2,2'-битиофена показал наибольшую активность атомов C_5 и $C_{5'}$, которые являются концевыми в неразветвленной линейной цепочке, включающей четыре двойные связи [4]. Введение электронодонорного или гетероциклического и электроноакцепторного заместителей в эти положения должно привести к появлению значительного дипольного момента в S_0 и $S^1_{\pi-\pi^*}$ состояниях и внутримолекулярного переноса заряда, увеличению силы осциллятора и батохромному сдвигу S_0 и $S^1_{\pi-\pi^*}$ перехода.

Известно, что молекула 2,2'-битиофена находится в двух конформациях – s-цис- и s-транс-, при этом показано, что s-транс-конформер обладает большим дипольным моментом. Для молекул с возможным внутренним вращением необходимо, чтобы при S_0 и $S^1_{\pi-\pi^*}$ переходе порядки межциклических связей возрастали, т.е. в $S^1_{\pi-\pi^*}$ состоянии молекула должна быть более плоской по сравнению с S_0 состоянием. Это увеличивает «жесткость» молекулы и уменьшает вероятность энергетических потерь за счет внутреннего вращения. Интерес представляют производные 2,2'-битиофена, содержащие циклоалкильный либо каркасный заместитель. Реакцией Гриньяра взаимодействием 2-тиенилмагнийбромида или 5-(2,2'-битиенил)магнийбромида с циклическими кетонами получены соответствующие третичные спирты и циклоалкены, которые проформилированы в условиях реакции Вильсмейера-Хаака.

При возбуждении молекулы происходит частичная фиксация конформации циклического фрагмента, либо в виде кресла, либо в виде ванны. С уменьшением количества метиленовых групп в циклоалкильном фрагменте становится затруднительным изменение конформации, что отмечено увеличением длины волны максимума люминесценции у соединения БТ-1, по сравнению с БТ-2 и БТ-4. Наличие в соединении БТ-3 двойной $C=C$ -связи увеличивает цепь сопряжения и смещает максимум длины волны люминесценции на 2 нм, по сравнению с третичным спиртом БТ-2.

Отмечено, что 2,2'-битиофен, содержащий адамантановый фрагмент обладает наименьшим максимумом длины волны поглощения (313,5 нм) и люминесценции (461 нм) и значительным Stokes'овым сдвигом. Наличие 2,2'-битиофенового фрагмента во втором положении адамантана приводит к образованию в возбужденном состоянии внутримолекулярной водородной связи атома серы с водородом гидроксигруппы. В спектре

*Мешковая Виолетта Владимировна, аспирант, ассистент.
E-mail: violetta.meshkovaya@yandex.ru.*

*Юдашкин Александр Викторович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, зам. заведующего кафедрой органической химии. E-mail: ayudashkin@mail.ru.
Климочкин Юрий Николаевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии.
E-mail: orgchem@samgtu.ru*

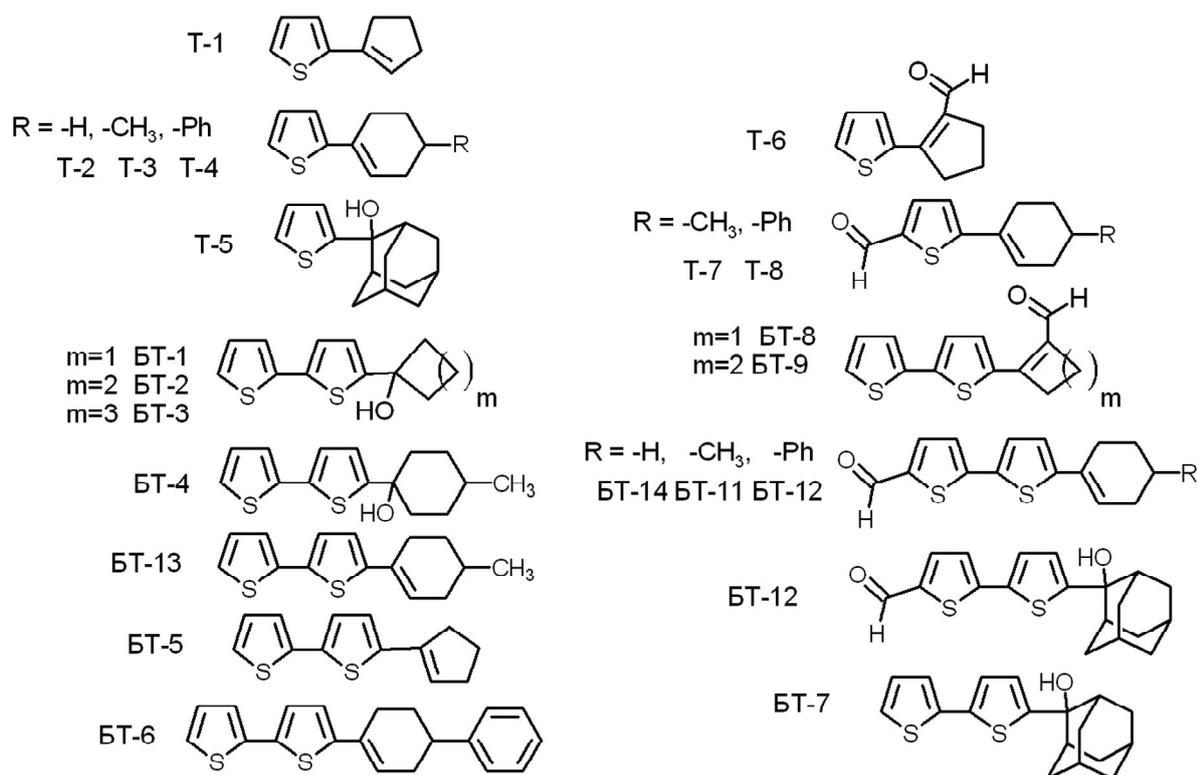


Схема 1. Циклоалкилтиофены и 2,2'-битиофены

поглощения соединения БТ-7 наблюдается смещение полосы на 10,5 нм по сравнению с 2,2'-битиофеном, что объясняется наличием адамантанового заместителя. Возникновение интенсивной люминесценции в области 487 нм. Длина волны люминесценции 2-(2,2'-битиенил-5)адамантола-2 смещена на 80 нм в батохромную область, по сравнению с циклоалкил-2,2'-битиофенами (БТ-2 – БТ-6), что объясняется конформационной стабильностью адамантанового каркаса.

Исследования показали, что в соединениях, содержащих альдегидную группу (Т6-Т9) про-

исходит перенос заряда существующих состояний, вовлекающий электронный переход ароматических π -электронов в π^* -антисвязывающую орбиталь в формильной группе. Введение альдегидной группы смещает длину волны поглощения исходного 5-(2-гидроксиадамантил-2)-2,2'-битиофена (БТ-7) на 51 нм, а длина волны максимума люминесценции смещается на 46 нм.

Введение адамантанового фрагмента приводит к увеличению стабильности молекулы [5]. Ароматические системы, содержащие 1-адамантильный фрагмент, имеют незначительный кван-

Таблица 1. Характеристики поглощения и люминесценции соединений.

Соединение	$\lambda_{\text{погл.}}$ [нм]	$\lambda_{\text{люм.}}$ [нм]	Стоксов сдвиг [нм]	Соединение	$\lambda_{\text{погл.}}$ [нм]	$\lambda_{\text{люм.}}$ [нм]	Стоксов сдвиг [нм]	ϕ
T-1	281	346	65	БТ-1	323	426	103	
T-2	279	346	67	БТ-2	341	408	69	
T-3	283	344	61	БТ-3	316	424	108	
T-4	279	344	65	БТ-4	338	432	94	
T-5	236	346	110	БТ-5	340	410	70	
T-6	260, 286	434	148	БТ-6	341	408	67	
T-7	334	406	72	БТ-7	313.5	461, 487	147.5	
T-8	334	410	76	БТ-8	396	518	122	0.37
				БТ-9	385	515	130	0.35
				БТ-10	392	500	107	0.43
				БТ-11	390	497	107	0.42
				БТ-12	364.5	507, 532	142.5	
				БТ-13	341	406	65	
				БТ-14	389	502	113	0.34

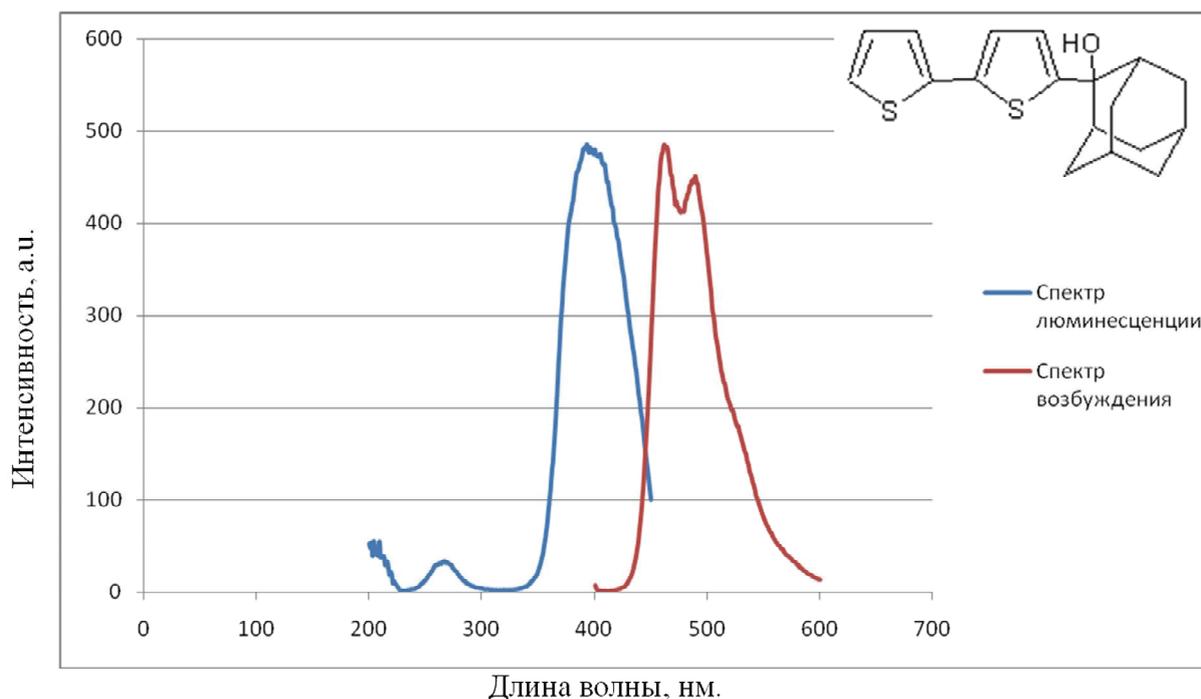


Рис. 1. Спектр возбуждения и люминесценции соединения БТ-7

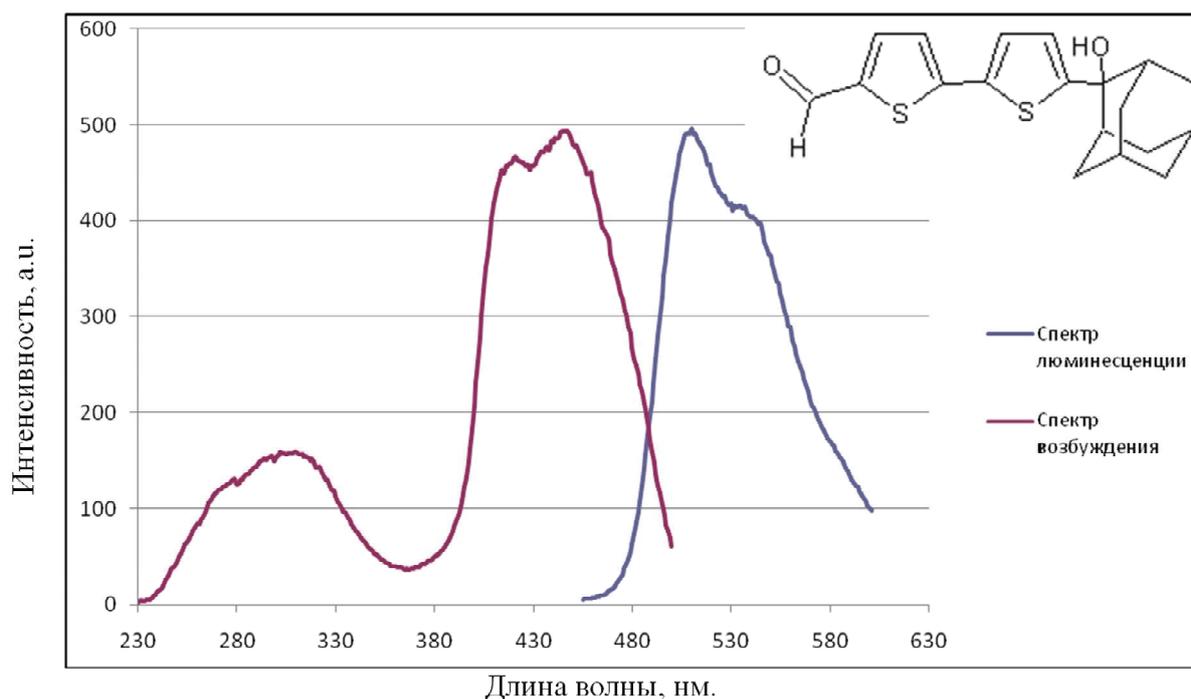


Рис. 2. Спектр возбуждения и люминесценции соединения БТ-12

товый выход люминесценции. Отмечено, что 2,2'-бифтиофен, содержащий адамантановый фрагмент обладает наименьшим максимумом длины волны поглощения (313,5 нм) и люминесценции (461 нм), и аномально большим стоксовым сдвигом, что говорит о стабильности молекулы. Возможно, в данном случае наличие ароматического заместителя во втором положении адамантанового каркаса способствует стабилизации системы и возникновению интенсивной люминесценции. Введение альдегидной группы

смещает длину волны поглощения исходного адамантил-2,2'-бифтиофена на 51 нм, а длина волны максимума люминесценции смещается на 46 нм. Наблюдается большой Стоксов сдвиг у соединения БТ-13, который объясняется большой потерей энергии из-за происходящего выброса энергии во время возбуждения и объясняется взаимодействием между флуорофором и молекулами растворителя, соответственно, изменением диполя молекулы и образованием заряженных комплексов.

Спектры поглощения измерены на приборе Shimadzu UV-mini, спектры люминесценции измерены на приборе Cary Eclipse в 95% этаноле в кварцевых кюветках (1 см). В качестве стандарта для измерения квантового выхода использовался 9,10-дифенилантрацен, ширина щели 2,5 нм [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 г.» (ГК № 11.519.11.2012) с использованием научного оборудования ЦКП СамГТУ «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Batista R.M.F., Costa S.P.G., Raposo M.M.M. Synthesis of new fluorescent 2-(2',2''-bithienyl)-1,3-benzothiazoles // Tetrahedron letters. 2004. V. 45. P. 2825-2828.
2. Raposo M.M.M., Fonseca A.M.C., Kirsch G. Synthesis of donor-acceptor substituted oligothiophenes by Stille coupling // Tetrahedron. 2004. V. 60. P. 4071-4078.
3. Юдашкин А.В. Синтез и строение ацил- и нитропроизводных 5-N-ацетиламино- и 5-метил-2,2'-бифиофенов: Автореферат дисс. ... канд. хим. наук. Москва, 1983. 16 с.
4. Игнатов В.Ф. Электронное строение, спектрально-люминесцентные и генерационные свойства производных 2,2'-бифиофена – нового класса органических люминофоров и лазерных красителей: Автореферат дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Москва, 1982. 22 с.
5. Shen X.-M., Jiang X.-L., Huang C.-C., Zhang H.-H., Huang J.-D. Highly photostable silicon(IV) phthalocyanines containing adamantane moieties: synthesis, structure, and properties // Tetrahedron. 2010. V. 66. P. 9041-9048.
6. Fery-Forgues S., Lavabre D. Are fluorescence quantum yields so tricky to measure? A demonstration using familiar stationary products // Journal of Chemical Education. 1999. V. 76. N. 9. P. 1260-1264.

PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF THE CYCLOALKYL- AND CYCLOALKENYLTHIOPHENES AND 2,2'-BITHIOPHENES DERIVATIVES

© 2011 V.V.Meshkovaya, A.V. Yudashkin, Y.N. Klimochkin

Samara State Technical University

In the article we described absorption and fluorescent spectra of thiophenes and 2,2'-bithiophenes with cycloalkyl- and cycloalkenyl- moieties, we analyzed the correlation between the structure and fluorescent spectra of this compounds.

Key words: absorption spectra, fluorescent spectra, cycloalkyl-2,2'-bithiophenes.

Violetta Meshkovaya, Post-Graduate Student, Assistant Lecturer. E-mail: violetta.meshkovaya@yandex.ru.

Alexander Yudashkin, Candidate of Chemistry, Leading Research Fellow, Deputy Head at the Organic Chemistry Department. E-mail: ayudashkin@mail.ru.

Yuri Klimochkin, Doctor of Chemistry, Professor, Head at the Organic Chemistry Department. E-mail: orgchem@samgtu.ru