

УДК 514.14

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТИРИЛХИНОЛИН–КАРБАЗОЛЬНОЙ ДИАДЫ В НЕЙТРАЛЬНОЙ И ПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМАХ

© 2025 г. М. Ф. Бudyка^{1,*}, В. М. Ли¹, Т. Н. Гавришова¹,
П. В. Китина², И. В. Сулименков³

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, Черноголовка, Россия

²Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия

³Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова
РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: budyka@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.11.2024 г.

После доработки 20.11.2024 г.

Принята к публикации 21.11.2024 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства нейтральной и протонированной форм стирилхинолин–карбазольной диады SQ3Cbz, в которой фрагмент карбазола (Cbz) связан с остатком 2-стирилхинолина (SQ) посредством окситриметиленового мостика. Показано, что в обеих формах SQ3Cbz наблюдается сильное тушение флуоресценции Cbz-фрагмента вследствие переноса энергии на SQ-фрагмент по механизму Фёрстера. В протонированной форме диады, где протон локализован на SQ-фрагменте, наблюдается значительное уменьшение квантовых выходов *транс-цис*-фотоизомеризации и флуоресценции SQ-фрагмента, а также гипсофлорный сдвиг его полосы излучения по сравнению с модельным SQ-хромофором. Предположено, что наблюдаемые эффекты связаны с образованием свернутых конформеров диады, в которых SQ-хромофор имеет более жесткую структуру, и/или с процессом переноса электрона от Cbz к протонированному SQ-фрагменту. DFT расчеты предсказывают возможность образования свернутых конформеров диады, которые стабилизированы за счет π-стэкинг взаимодействия между Cbz и SQ-фрагментами.

Ключевые слова: карбазол, стирилхинолин, бихромоформная диада, фотоизомеризация, флуоресценция, перенос энергии, протонирование, DFT расчеты

DOI: 10.31857/S0023119325020041 EDN: ALGJNS

ВВЕДЕНИЕ

Производные карбазола (Cbz), обладающие хорошими люминесцентными характеристиками и высокой дырочной проводимостью [1–3], широко используются в качестве фото- и электролюминофоров [4–6], клеточных зондов и различных сенсоров [7–9]. Кроме того, в сочетании с другими хромофорами они могут выступать в качестве эффективных доноров энергии, поскольку при возбуждении Cbz-фрагмента появляется возможность передачи энергии и ее локализации на втором хромофоре, выступающем в роли акцептора [10–12]. Мы предположили, что эффективным акцептором энергии по отношению к Cbz-хромофору может служить ковалентно связанный с ним структурный фрагмент 2-стирилхинолина (SQ), фотофизические и фотохимические свойства которого хорошо исследованы [13, 14]. Следует также отметить, что SQ-фрагмент может существовать в виде *транс*- и

цис-изомеров, обратимый переход между которыми, возможно, позволит управлять флуоресцентными свойствами донорного Cbz-хромофора [15]. В то же время путем воздействия на Cbz-фрагмент появляется возможность регулировать протекание реакции фотоизомеризации. Еще одним каналом управления свойствами SQ-фрагмента является протонирование хинолинового атома азота, приводящее к существенному изменению спектральных и фотохимических свойств производных 2-стирилхинолина [13].

Для исследования взаимного влияния SQ- и Cbz-хромофоров при объединении их в супрамолекулярную систему в данной работе синтезирована и исследована бихромоформная диада **SQ3Cbz**, в которой структурный фрагмент SQ ковалентно связан с Cbz-хромофором посредством окситриметиленовой мостиковой группы, схема 1. Свойства **SQ3Cbz** в нейтральной и протонированной формах исследованы в сравнении с модельными “монокхромоформными”

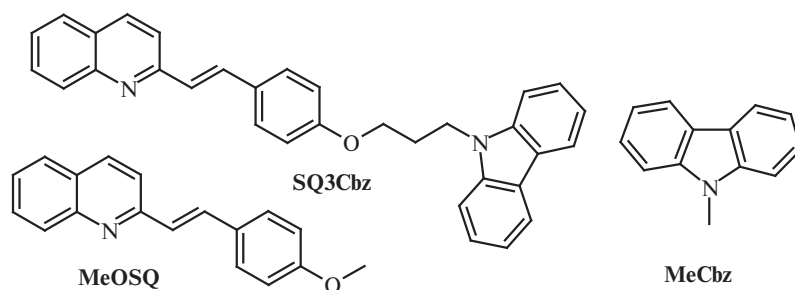


Схема 1. Структурные формулы диады SQ3Cbz и модельных соединений MeOSQ и MeCbz.

соединениями – (*E*)-2-(4-метоксистирил)хинолином (**MeOSQ**) и N-метилкарбазолом (**MeCbz**), схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельные соединения **MeOSQ** и **MeCbz** были получены по известным методикам [16, 17]. Диада **SQ3Cbz** была синтезирована алкилированием *E*-2-(4-гидроксистирил)хинолина [18] N-(3-бромпропил)карбазолом [19] в CH_3CN в присутствии K_2CO_3 . Реакция проводилась при 80°C в течение 8 ч, выход целевого продукта составил 63%. Светло-желтый порошок после перекристаллизации из этанола, т. пл. $177\text{--}179^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3 , TMC), d, м.д. (*J*, Гц): 2.34 (2H, квинт, *J* = 5.8, CH_2); 3.91 (2H, т, *J* = 5.5, CH_2N); 4.54 (2H, т, *J* = 6.4, CH_2O); 6.87 (2H, д, *J* = 8.6, *o*- C_6H_4); 7.16–7.29 (3H, м, карбазол, =CH–); 7.33–7.43 (4H, м, карбазол); 7.46 (1H, т, *J* = 7.4, хинолин); 7.54 (2H, д, *J* = 8.6, *m*- C_6H_4); 7.58–7.64 (2H, м, –CH=, хинолин); 7.67 (1H, т, *J* = 7.5, хинолин); 7.74 (1H, д, *J* = 8.0, хинолин); 7.99–8.13 (4H, м, карбазол, хинолин). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3 , TMC), d, м.д. (*J*, Гц): 29.10, 39.60, 64.66, 108.32, 114.55, 118.64, 118.82, 119.99, 122.53, 125.38, 125.56, 126.57, 126.82, 127.08, 128.26, 128.70, 129.10, 129.25, 133.56, 135.76, 139.93, 147.74, 155.70, 158.50. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3045, 2936, 2909, 2879 (ν , CH_2), 1628 (ν , C=C), 1604, 1591, 1574, 1553, 1511, 1491, 1482, 1463, 1451, 1421, 1380, 1345, 1334, 1325, 1301, 1246, 1231, 1202, 1173, 1152, 1130, 1113, 1085, 1066, 1018, 979, 970 (d, –CH=CH), 931, 923, 874, 831, 816, 811, 791, 771, 748, 722, 637, 622, 616, 595, 588, 576, 558, 547, 529, 510, 493, 470. Масс-спектр: найдено m/z : 455.208 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}^+$: 455.212.

Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Specord M-400, спектры эмиссии сняты на спектрофлуориметре фирмы PerkinElmer LS-55. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C сняты на спектрометре Bruker Avance III (рабочая частота 500 и 126 МГц) в CDCl_3 , величины химических сдвигов приведены по шкале d, в качестве внутреннего стан-

дарта использовали ТМС. ИК-спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum 100. Масс-спектры высокого разрешения получены на времяпролетном масс-спектрометре с ортогональным вводом ионов [20].

Все исследования выполнены при комнатной температуре в воздушно-насыщенных растворах в этаноле в кварцевых кюветах с длиной оптического пути $l = 1$ см. Квантовые выходы флуоресценции измеряли, используя в качестве эталона разбавленный спиртовой раствор антрацена, квантовый выход флуоресценции которого составляет 0.3 [21], точность измерения 15%.

В качестве источника УФ-света использовали светодиоды LED-316 ($\lambda_{\text{max}} = 316$ нм, FWHM = 11 нм), LED-371 ($\lambda_{\text{max}} = 371$ нм, FWHM = 8 нм), LED-408, $\lambda_{\text{max}} = 408$ нм, FWHM = 15 нм), интенсивность действующего света $(1.8\text{--}5.9) \times 10^{-10}$ эйнштейн $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ для LED-316 и LED-371, $(2.6\text{--}15) \times 10^{-10}$ эйнштейн $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ для LED-408. Ошибка измерения квантовых выходов реакций 20%.

Квантовохимические расчеты методом функционала плотности (DFT) были проведены с использованием гибридного функционала M06-2X, учитывающего дисперсионные взаимодействия, с базисом 6–31G*, пакет программ GAUSSIAN-09 [22]. Структуры соединений в основном (S_0) состоянии рассчитывали в приближении изолированной молекулы. Отсутствие мнимых частот в колебательных спектрах оптимизированных структур подтверждало их соответствие минимумам на поверхности потенциальной энергии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектрально-люминесцентные свойства SQ3Cbz

На рис. 1 показан спектр поглощения *транс*-(*E*-) изомера диады **SQ3Cbz** (спектр 1), спектр *транс*-(*E*-) изомера модельного фотохрома **MeOSQ** (спектр 3), а также спектр модельного флуорофора **MeCbz** (спектр 5). В области длинноволновой полосы поглощения (ДВП) 300–400 нм спектр диады опре-

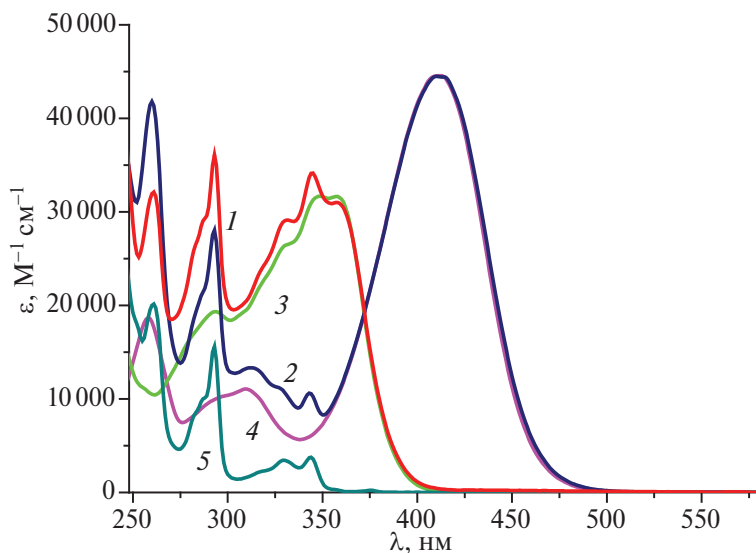


Рис. 1. Спектры поглощения: 1, 2 – *E*-изомер диады в нейтральной (**SQ3Cbz**) и протонированной (**SQ3Cbz·HCl**) формах соответственно; 3, 4 – стирилхинолиновый фотохром в нейтральной (**MeOSQ**) и протонированной (**MeOSQ·HCl**) формах соответственно; 5 – **MeCbz**.

деляется в основном поглощением SQ-фотохрома, молярный коэффициент поглощения **MeOSQ** существенно превышает таковой для **MeCbz** (рис. 1). Поглощение карбазольной группы проявляется в виде четко выраженных вибронных максимумов. При добавлении соляной кислоты к этанольным растворам **SQ3Cbz** (спектр 2) и **MeOSQ** (спектр 4) наблюдается увеличение интенсивности ДВПП SQ-фрагмента и батохромный сдвиг ДВПП на 54 нм по сравнению с нейтральной формой (рис. 1), что свидетельствует об образовании катиона стирилхинолиния. Положение полос поглощения Cbz-фрагмента (260, 293 и 345 нм) при протонировании диады практически не изменяется, поскольку этот фрагмент не протонируется разбавленной соляной кислотой.

Оба компонента диады **SQ3Cbz** являются флуорофорами с хорошо различающимися полосами излучения в области ~350 и ~420 нм. При возбуждении светом 293 нм поглощают и излучают оба флуорофора, поэтому в спектре флуоресценции диады **SQ3Cbz** наблюдаются две полосы, рис. 2, спектр 1. Сравнение со спектрами флуоресценции **MeCbz** (спектр 2) и **MeOSQ** (спектр 3) показывает, что коротковолновая полоса излучения диады относится к Cbz-фрагменту, а длинноволновая полоса – к SQ-фрагменту; экспериментальный спектр диады (спектр 1) хорошо аппроксимируется спектрами модельных соединений (см. модельный спектр 4).

При возбуждении диады **SQ3Cbz** в области поглощения только SQ-фрагмента, в спектре флуоресценции диады наблюдается одна полоса, положение

которой совпадает с полосой излучения модельного **MeOSQ**. Для обоих соединений максимум полосы смещается в зависимости от длины волны возбуждающего света, что связано с наличием *s*-конформеров SQ-фотохрома [23].

При добавлении соляной кислоты к раствору **SQ3Cbz** полоса излучения Cbz-фрагмента практически не меняется, в то же время наблюдается значительное падение интенсивности и батохромный сдвиг (на 69 нм) полосы излучения SQ-фрагмента за счет протонирования хинолинового атома азота, рис. 2, спектр 5.

При возбуждении **SQ3Cbz·HCl** длинноволновым светом 412 нм, который поглощается только SQ-фрагментом, в спектре флуоресценции диады наблюдается одна полоса с максимумом 492 нм (рис. 3, спектр 1). Отметим, что полоса излучения протонированного SQ-фрагмента в диаде сдвинута гипсофлорно на 16 нм по сравнению с полосой модельного соединения **MeOSQ·HCl** (рис. 3, спектр 2), при этом длинноволновые полосы в спектрах возбуждения флуоресценции двух соединений практически совпадают (рис. 3, спектры 3 и 4), как и в спектрах поглощения (рис. 1, спектры 2 и 4). Сдвиг полосы излучения приводит к тому, что Стоксов сдвиг, который для модели **MeOSQ·HCl** равен 4580 см⁻¹, в диаде **SQ3Cbz·HCl** уменьшается до 4070 см⁻¹, что свидетельствует о существенном взаимодействии хромофорных фрагментов в **SQ3Cbz·HCl**. В результате этого взаимодействия протонированный SQ-хромофор в диаде, очевидно, приобретает более жесткую структуру, что приводит к меньшим изме-

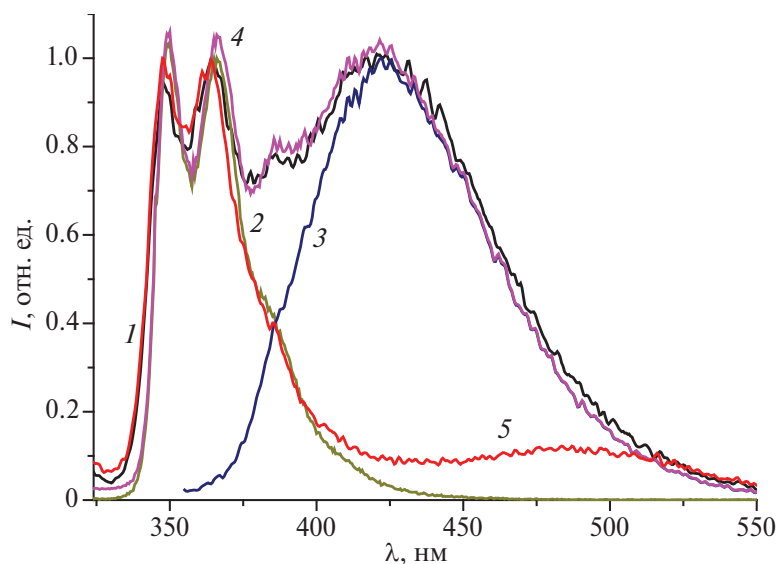


Рис. 2. Нормированные спектры флуоресценции ($I_{\text{exc}} = 293$ нм): 1 – диада **SQ3Cbz**, 2 – **MeCbz**, 3 – **MeOSQ**, 4 – спектр диады, аппроксимированный спектрами модельных соединений, 5 – протонированная диада **SQ3Cbz·HCl**.

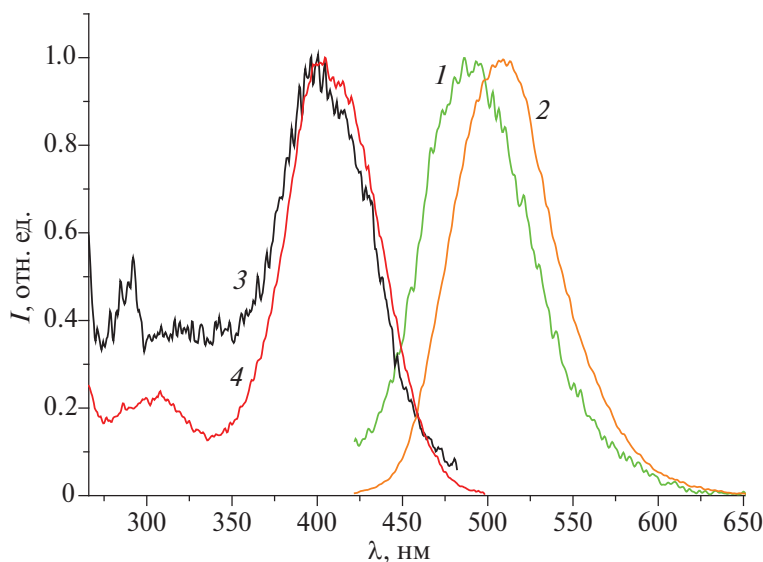


Рис. 3. Нормированные спектры флуоресценции ($I_{\text{exc}} = 412$ нм): 1 – **SQ3Cbz·HCl**, 2 – **MeOSQ·HCl**; нормированные спектры возбуждения флуоресценции: 3 – **SQ3Cbz·HCl** ($I_{\text{obs}} = 492$ нм), 4 – **MeOSQ·HCl** ($I_{\text{obs}} = 508$ нм).

нениям геометрии в возбужденном состоянии и проявляется в уменьшении Стоксова сдвига.

Максимумы полос излучения (λ_{fl}) и квантовые выходы флуоресценции (Φ_{fl}) для диады и модельных соединений приведены в табл. 1. Флуоресценция Cbz-фрагмента в диаде ($\Phi_{\text{fl}} = 0.022$) существенно потушена по сравнению с модельным **MeCbz** ($\Phi_{\text{fl}} = 0.43$), очевидно, вследствие переноса энергии (ПЭ) на SQ-фрагмент. Вторым следствием ПЭ является сенсibilизация SQ-фрагмента, приводящая к увеличению наблюдаемых значений Φ_{fl} SQ-фрагмента, причем это увеличение тем больше, чем больше доля возбуждаемого света, поглощаемая

Cbz-фрагментом; например, при $I_{\text{exc}} = 293$ нм для SQ-фрагмента $\Phi_{\text{fl}} = 0.037$ (табл. 1), а при $I_{\text{exc}} = 261$ нм $\Phi_{\text{fl}} = 0.045$.

Квантовый выход ПЭ (Φ_{ET}) определяется как $\Phi_{\text{ET}} = 1 - \Phi'_{\text{fl}}/\Phi_{\text{fl}}$, где Φ_{fl} и Φ'_{fl} – квантовые выходы флуоресценции донора в свободном состоянии (в данном случае – в модельном соединении) и в присутствии акцептора (в данном случае – в диаде). Используя измеренные значения Φ_{fl} и Φ'_{fl} , находим, что в диаде **SQ3Cbz** $\Phi_{\text{ET}} = 0.95$, причем в протонированной форме это значение сохраняется. Поскольку протонирование приводит к существенному bathochromic сдвигу полосы поглощения тушителя – SQ-фраг-

Таблица 1. Максимумы полос излучения (λ_{fl}) и квантовые выходы флуоресценции (Φ_{fl}) **MeCbz**, **MeOSQ** и **SQ3Cbz** в нейтральной и протонированной формах (возбуждение при $I_{\text{exc}} = 293$ нм)

Соединение	Cbz-фрагмент		SQ-фрагмент	
	λ_{fl}	Φ_{fl}	λ_{fl}	Φ_{fl}
MeCbz	365	0.43	—	—
MeOSQ	—	—	423	0.018
MeOSQ·HCl	—	—	508	0.015
SQ3Cbz	362	0.022	422	0.037
SQ3Cbz·HCl	364	0.023	492	0.008

мента (рис. 1, спектры 1 и 2), можно было ожидать уменьшения перекрытия спектров излучения донора (Cbz-фрагмента) и акцептора (SQ-фрагмента) и, как следствие, уменьшения эффективности (Φ_{ET}) ПЭ.

Используя теорию диполь-дипольного индуктивно-резонансного ПЭ, предложенную Фёрстером [24], мы рассчитали интеграл перекрытия (J) и радиус Фёрстера (R_0) — расстояние между донором и акцептором, на котором донор тушится на 50%. Для донорно-акцепторной пары, где донором является **MeCbz**, акцептором — **MeOSQ**, получены значения $J = 3.7 \times 10^{14} \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \text{ нм}^4$ и $R_0 = 3.73$ нм (при расчете R_0 в качестве первого приближения использовали значение ориентационного фактора $\kappa^2 = 2/3$ для изотропно ориентированных молекул донора и акцептора). При замене акцептора на **MeOSQ·HCl** эти параметры практически не меняются: $J = 3.72 \times 10^{14} \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \text{ нм}^4$, $R_0 = 3.74$ нм, что и объясняет сохранение высокой эффективности ПЭ в протонированной диаде. Очевидно, сдвиг спектра поглощения компенсируется увеличением молярного показателя поглощения в протонированном SQ-фотохроме (рис. 1, спектр 2).

Следует отметить, что коммерческие образцы карбазола и его производных могут содержать небольшие трудноотделимые примеси изомеров, например 1*H*-бензо[*f*]индола, которые, как было недавно показано, могут существенно влиять на люминесцентные свойства соединений в кристаллическом состоянии, поскольку служат ловушками переносчиков заряда [25]. В растворе такие эффекты маловероятны.

Фотохимические свойства SQ3Cbz

Под действием света модельный стирилхинолин **MeOSQ** и диада **SQ3Cbz** как в нейтральной, так и в протонированной формах подвергались реакции обратимой *транс-цис*-фотоизомеризации. На схеме 2 эта реакция показана на примере нейтральных форм модельного фотохрома и диады.

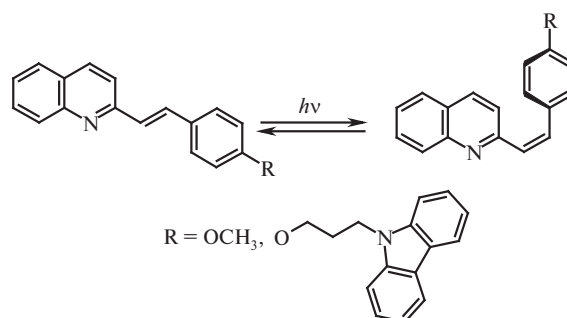


Схема 2. Обратимая фотоизомеризация **MeOSQ** и **SQ3Cbz**.

На рис. 4 в качестве примера показаны спектральные изменения при облучении раствора *транс*-изомера **SQ3Cbz** светом с длиной волны 371 нм. Спектральные изменения прекращались по достижении фотостационарных состояний PS_{λ} , состав которых зависел от длины волны действующего света λ . По методу Фишера [26], используя спектры *транс*-изомера, PS_{316} и PS_{371} , был рассчитан спектр *цис*-изомера диады, который также приведен на рис. 4 (спектр 10).

На рис. 5 приведены спектральные изменения при облучении раствора *транс*-изомера протонированной диады **SQ3Cbz·HCl** светом с длиной волны 408 нм, а также модельный спектр *цис*-изомера. Сравнение рис. 4 и 5 показывает, что в нейтральной диаде спектр PS_{371} ближе к *цис*-изомеру, а в протонированной диаде спектр PS_{408} ближе к *транс*-изомеру, что качественно характеризует состав фотостационарных смесей (см. ниже).

Квантовые выходы *транс-цис* Φ_{tc} и *цис-транс* Φ_{ct} фотоизомеризации были рассчитаны численным решением дифференциального уравнения, описывающего кинетику изменения оптической плотности A раствора при обратимой *транс-цис*-фотоизомеризации:

$$dA/dt = -(e_t - e_c)(\Phi_{tc}A_t - \Phi_{ct}A_c)I_0F,$$

где e_i — молярный показатель поглощения соответствующего изомера, A_i — оптическая плотность изомера i на длине волны облучения, I_0 — интенсивность

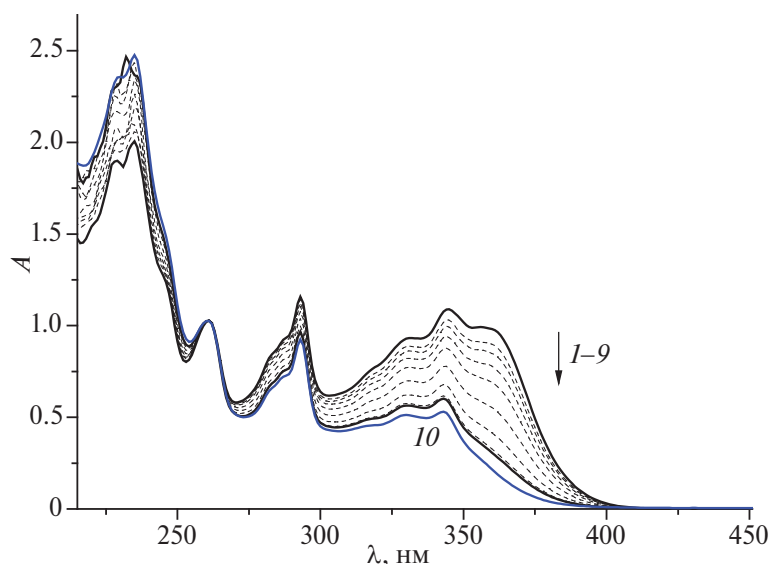


Рис. 4. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного этанольного раствора *транс*-изомера **SQ3Cbz** с концентрацией 3.19×10^{-5} М светом с длиной волны $\lambda = 371$ нм, интенсивностью 2.0×10^{-10} эйнштейн $\cdot$ см $^{-2}$ $\cdot$ с $^{-1}$, время фотолиза 0 (1) – 3000 с (9), спектр 9 соответствует фотостационарному состоянию PS $_{371}$, спектр 10 – спектр *цис*-изомера **SQ3Cbz**, рассчитанный по методу Фишера (см. текст).

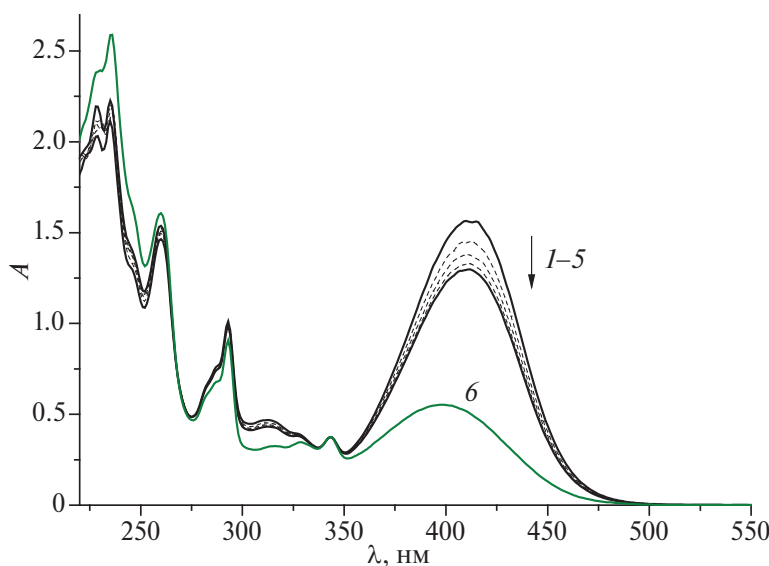


Рис. 5. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного этанольного раствора *транс*-изомера **SQ3Cbz**·HCl с концентрацией 3.51×10^{-5} М светом с длиной волны $\lambda = 408$ нм, интенсивностью 1.5×10^{-9} эйнштейн $\cdot$ см $^{-2}$ $\cdot$ с $^{-1}$, время фотолиза 0 (1) – 1400 с (5), спектр 5 соответствует фотостационарному состоянию PS $_{408}$, спектр 6 – модельный спектр *цис*-изомера **SQ3Cbz**·HCl.

действующего света, $F = (1 - 10^{-A})/A$ – фотокинетический фактор. Рассчитанные квантовые выходы фотоизомеризации φ_{ic} и φ_{ct} для нейтральных и протонированных форм диады **SQ3Cbz** и модельного фотохрома **MeOSQ** приведены в табл. 2. Отметим, что значения квантовых выходов для **MeOSQ** слегка отличаются от измеренных ранее [27], поскольку в настоящей работе в расчетах использовались уточненные значения молярных показателей погло-

щения для *транс*- и *цис*-изомеров этого фотохрома. В расчетах были также получены составы фотостационарных смесей: содержание *цис*-изомера для нейтральной диады в PS $_{371}$ равно 88%, а для протонированной в PS $_{408}$ – 28% в соответствии с вышеприведенным качественным анализом.

В нейтральной форме фотохимическая активность SQ-фрагмента в диаде аналогична таковой для модельного фотохрома, квантовые выходы фотои-

Таблица 2. Квантовые выходы *транс-цис* (ϕ_{tc}) и *цис-транс* (ϕ_{ct}) фотоизомеризации **MeOSQ** и **SQ3Cbz** в нейтральной и протонированной формах

Соединение	Квантовый выход	
	ϕ_{tc}	ϕ_{ct}
MeOSQ	0.46	0.48
MeOSQ · HCl	0.65	0.66
SQ3Cbz	0.46	0.47
SQ3Cbz · HCl	0.085	0.58

зомеризации для обоих соединений практически совпадают и близки к 0.5 (предельное значение для диабатической фотоизомеризации). При переходе от нейтральной формы модельного фотохрома **MeOSQ** к протонированной происходит увеличение квантовых выходов прямой и обратной реакции фотоизомеризации. Этот эффект наблюдался ранее при исследовании фотохимических свойств замещенных 2-стирилхинолинов [13, 28]. В случае диады **SQ3Cbz** протонирование, наоборот, приводит к значительному снижению квантового выхода *транс-цис*-фотоизомеризации по сравнению как с модельным соединением, так и с нейтральной формой, причем квантовый выход обратной реакции остается высоким.

Можно предположить несколько причин ингибирующего действия Cbz-фрагмента на реакцию *транс-цис*-фотоизомеризации протонированного SQ-фрагмента. В диаде **SQ3Cbz** два ароматических фрагмента — два хромофора — связаны окситриметиленовым мостиком. Исследование диарилалканов показало, что триметиленовый связывающий мостик благоприятствует образованию плоскопараллельных сэндвичевых структур, в которых один ароматический заместитель расположен над другим и в возбужденном состоянии дают эксимер [29]. В диаде **SQ3Cbz** в результате изгиба триметиленового мостика может образоваться свернутый конформер, в котором подвижность SQ-фрагмента ограничена. Это согласуется с выводом об увеличении жесткости протонированного SQ-хромофора в диаде, сделанным выше на основании уменьшения Стоксова сдвига.

Кроме того, под действием света в возбужденной диаде может происходить перенос электрона от Cbz-к SQ-фрагменту, конкурирующий с реакцией фотоизомеризации, чему способствует увеличение акцепторных свойств SQ-фрагмента при протонировании. Еще один возможный фактор — после переноса электрона образуется радикальное состояние SQ-фрагмента, в котором идет односторонняя реакция фотоизомеризации только от *цис*- к *транс*-изомеру [30].

Квантовохимические расчеты

Для проверки возможности образования разных конформеров диады были проведены квантовохимические расчеты. Как отмечено выше, для SQ-фотохрома характерно наличие *s*-конформеров, связанных с квазисвободным вращением вокруг связи между этиленовой группой и хинолиновым ядром [23]. Ранее исследование модельного фотохрома **MeOSQ** методом B3LYP показало, что *s-ци*-конформер стабильнее *s-транс*-конформера [14].

Для расчетов структуры диады метод B3LYP не подходит, поскольку не учитывает дисперсионные взаимодействия, которые лежат в основе межфрагментных нековалентных взаимодействий в супрамолекулярных системах и приводят к стабилизации некоторых конформеров.

В настоящей работе использован гибридный функционал M06-2X, учитывающий дисперсионные взаимодействия. На рис. 6 в качестве примера показаны два конформера диады, развернутый конформер **SQ3Cbz-A** и свернутый конформер **SQ3Cbz-B**, использован SQ-фрагмент в форме *s-цис*-конформера. В развернутом конформере **SQ3Cbz-A** все три метиленовые группы находятся в *транс*-конформации, что приводит к максимальному удалению Cbz- и SQ-фрагментов друг от друга. В свернутом конформере **SQ3Cbz-B** метиленовые группы находятся в *гош*-конформации, что позволяет Cbz- и SQ-фрагментам сблизиться и образовать сэндвичевую структуру с плоскопараллельным расположением этих фрагментов.

Анализ структуры молекулярных орбиталей (МО) показал, что в развернутых конформерах как в нейтральной, так и в протонированной диаде МО локализованы на одном из ароматических фрагментов. В нейтральной диаде как высшая заполненная орбиталь (ВЗМО), так и низшая вакантная орбиталь (НВМО) локализованы на SQ-фрагменте. При протонировании этого фрагмента и появлении на нем положительного заряда его орбитали уходят вниз по энергии, поэтому в протонированной диаде ВЗМО становится локализованной на Cbz-фрагменте.

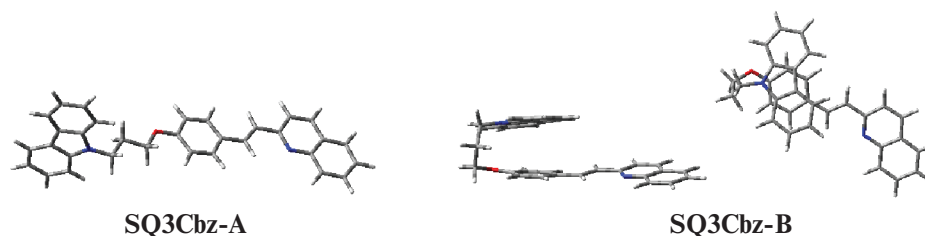


Рис. 6. Структуры конформеров диады **SQ3Cbz**, оптимизированные на уровне M06-2X/6-31G*; для конформера **SQ3Cbz-B** дан вид сбоку и сверху.

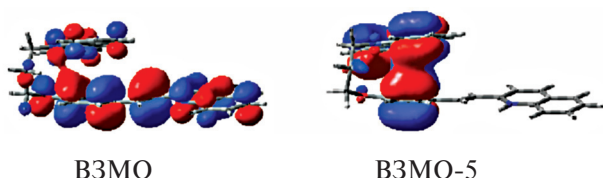


Рис. 7. Структура заполненных молекулярных орбиталей свернутых конформеров диады **SQ3Cbz**, рассчитанная на уровне M06-2X/6-31G*; для нейтральной диады (слева) показана высшая заполненная орбиталь (ВЗМО), для протонированной диады (справа) показана ВЗМО-5.

В свернутых конформерах диады некоторые МО делокализованы по обоим фрагментам, вследствие чего наблюдается перекрывание π -орбиталей, локализованных на Cbz- и SQ-фрагментах. В нейтральной диаде положительное перекрывание π -орбиталей наблюдается для ВЗМО (рис. 7, слева). Это перекрывание характеризует π -стэкинг взаимодействие, стабилизирующее свернутый конформер диады. В результате свернутый конформер **SQ3Cbz-B** стабильнее развернутого конформера **SQ3Cbz-A** на 3.36 ккал/моль (рассчитано как разность полных энергий конформеров в вакууме с учетом нулевых колебаний).

В протонированной диаде положительное перекрывание π -орбиталей, локализованных на разных фрагментах, наблюдается для более глубоко лежащей орбитали, ВЗМО-5 (рис. 7, справа). Более сильное перекрывание орбиталей приводит к большей стабилизации свернутого конформера относительно развернутого конформера: в протонированной диаде разность энергий конформеров возрастает до 6.58 ккал/моль.

Отметим, что для ряда свернутых конформеров ковалентно-связанных стирилбензохинолиновых диад на том же уровне расчета M06-2X/6-31G* были получены более высокие энергии стабилизации, 15–18 ккал/моль [31–33]. Энергия π -стэкинг взаимодействия, кроме геометрических факторов, зависит от размера π -систем ароматических фрагментов. Размер π -системы стирилбензохинолина составляет 22 электрона, Cbz-фрагмента — 14 электронов, а

SQ-фрагмента — 18 электронов. В случае диады **SQ3Cbz** размер взаимодействующих π -систем меньше, что приводит к меньшей энергии стабилизации свернутого конформера.

Таким образом, квантовохимические расчеты свидетельствуют о возможности образования свернутых конформеров диады **SQ3Cbz**, стабилизированных за счет π -стэкинг взаимодействия между Cbz- и SQ-фрагментами, которое усиливается в протонированной форме диады.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств стирилхинолин–карбазольной диады **SQ3Cbz** в нейтральной и протонированной формах показало, что карбазольный (Cbz) и стирилхинолиновый (SQ) фрагменты диады не взаимодействуют в основном S_0 -состоянии и спектр поглощения диады практически соответствует сумме спектров модельных соединений. В возбужденном S_1 -состоянии наблюдается индуктивно-резонансный (фёрстеровский) перенос энергии от Cbz-фрагмента на SQ-фрагмент с эффективностью 95%, приводящий к тушению Cbz-фрагмента в обеих формах диады и сенсibilизации SQ-фрагмента в нейтральной форме диады. В протонированной форме диады для SQ-хромофора наблюдается тушение флуоресценции и гипсохромный сдвиг полосы излучения (уменьшение Стоксова сдвига), а также уменьшение квантового выхода *транс-цис*-фотоизомеризации по сравнению с модельным SQ-фотохромом.

Предполагается, что наблюдаемые эффекты связаны с образованием свернутых конформеров диады, в которых Cbz- и SQ-фрагменты находятся друг над другом в параллельных плоскостях и SQ-фрагмент имеет более жесткую структуру вследствие ограничения его подвижности. Свой вклад может вносить также появление дополнительных каналов диссипации энергии в возбужденной протонированной диаде, например процесса переноса электрона с Cbz- на SQ-фрагмент, с учетом того, что электроноак-

цепторные свойства SQ-фрагмента усиливаются при протонировании атома азота.

Квантовохимические (DFT) расчеты подтвердили возможность образования свернутых конформеров диады, которые стабилизированы благодаря π-стэкинг взаимодействию π-систем Cbz- SQ-фрагментов.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме госзаданий № 124013000686-3 и № 122040500059-8 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen J., Masaoka H., Tsuchiya K., Ogino K. // *Polymer J.* 2008. V. 40. P. 421.
2. Gao L., Schloemer T.H., Zhang F., Chen Xi., Xiao Ch., Zhu K., Sellinger A. // *Appl. Energy Mater.* 2020. V. 3. P. 4492.
3. Liu H., He B., Lu H., Tang R., Wu F., Zhong Ch. et al. // *Sustainable Energy Fuels.* 2022. V. 6. P. 371.
4. Баран А., Плотнищева А., Соболев А., Вуганте Б., Гостева М., Ольховик В. // *ХГС.* 2012. С. 305.
5. Zheng Ya., Huo Ji., Xiao Sh., Shi H., Ma D., Tang B.Zh. // *Org. Electronics.* 2022. V. 101. P. 106411.
6. Kwon H., Kang S., Park Su., Park Sa., Lee H., Lee S. et al. // *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* 2023. V. 762. P. 21.
7. Gu J., Yulan W., Chen W.-Q., Dong X.-Z., Duan X.-M., Kawata S. // *New J. Chem.* 2007. V. 31. P. 63.
8. Wang Z., Nesterov V.N., Borbulevych O.Y., Clark R.D., Antipin M.Y., Timofeeva T. V. // *Acta Crystallogr.* 2001. V. C57. P. 1343.
9. Oloub M., Hosseinzadeh R., Tajbakhsh M., Mohadjerani M. // *RSC Adv.* 2022. V. 12. P. 26201.
10. Marotta G., Reddy M.A., Singh S.P., Islam A., Han L., De Angelis F. et al. // *Appl. Mater. Interfaces.* 2013. V. 5. P. 9635.
11. Balsukuri N., Gupta I. // *Dyes and Pigments.* 2017. V. 144. P. 223.
12. Cui Ya., Li F., Zhang Xi. // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. P. 3275.
13. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Лу В.М. // *Химия высоких энергий.* 2008. Т. 42. С. 497.
14. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Лу В.М. // *Химия высоких энергий.* 2012. Т. 46. С. 369.
15. Wu Y., Zhu Y., Yao C., Zhan J., Wu P., Han Z. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2023. V. 11. P. 15393.
16. Лу В.М., Гавришова Т.Н., Будыка М.Ф. // *ЖОрХ.* 2012. Т. 48. С. 826.
17. Li Y.-H., Zhou B., Shi Yi-M., Xun Yu-P., Yang Y.-H., Yang L.-J. // *Chem. Biol. Drug Des.* 2018. V. 92. P. 1206.
18. Гавришова Т.Н., Лу В.М., Садыкова К.Ф., Будыка М.Ф. // *Известия АН Сер. Хим.* 2011. С. 1470.
19. Liu L.-X., Wang X.-Q., Zhou B., Yang L.-J., Li Y., Zhang H.-B., Yang X.-D. // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 13101.
20. Dodonov A.F., Kozlovski V.I., Soulimenkov I.V., Raznikov V.V., Loboda A.V., Zhen Z. et al. // *Eur. J. Mass Spectrom.* 2000. V. 6. P. 481.
21. Becker H. D. // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 145.
22. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
23. Mazzucato U., Momicchioli F. // *Chem. Rev.* 1991. V. 91. P. 1679.
24. Braslavsky S.E., Fron E., Rodriguez H.B., Roman E.S., Scholes G.D., Schweitzer G. et al. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2008. V. 7. P. 1444.
25. Chen C., Chong K.C., Pan Y., Qi G., Xu S., Liu B. // *ACS Materials Lett.* 2021. V. 3. P. 1081.
26. Fischer E. // *J. Phys. Chem.* 1967. V. 71. P. 3704.
27. Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Лу В.М., Поташова Н.И. // *Химия высоких энергий.* 2016. Т. 50. С. 208.
28. Galiazzo G., Bortolus P., Gennari G. // *Gazz. Chim. Ital.* 1990. V. 120. P. 581.
29. Deschryver F.C., Collart P., Goedeweck R., Swinnen A.M., Vandendriessche J., Vanderauweraer M. // *Acc. Chem. Res.* 1987. V. 20. P. 159.
30. Разумов В.Ф., Алфимов М.В. // *Журн. науч. и прикл. фотографии.* 2003. Т. 48. С. 28.
31. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Fedulova J.A. // *Spectrochim. Acta Part A.* 2022. V. 267. P. 120565.
32. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Li V.M., Tovstun S.A. // *Spectr. Acta Part A.* 2024. V. 320. P. 124666.
33. Budyka M.F. // *Int J Quantum Chem.* 2024. V. 124. e27264.

SPECTRAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF STYRYLQUINOLINE–CARBAZOLE DYAD IN NEUTRAL AND PROTONATED FORMS

M. F. Budyka^a, V. M. Li^a, T. N. Gavrishova^a, P. V. Kitina^b, I. V. Soulimenkov^c

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS, Chernogolovka, Russia*

^b*Faculty of Basic Physicochemical Engineering, Moscow State University, Moscow, Russia*

^c*Branch of Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia*

*E-mail: budyka@icp.ac.ru

Spectral-luminescent and photochemical properties of neutral and protonated forms of styrylquinoline – carbazole dyad SQ3Cbz, in which the carbazole fragment (Cbz) is linked to the 2-styrylquinoline (SQ) residue via an oxytrimethylene bridge, were studied. It was shown that in both forms of SQ3Cbz strong quenching of the Cbz fragment fluorescence is observed due to energy transfer to the SQ fragment via the Förster mechanism. In the protonated form of the dyad, where the proton is localized on the SQ fragment, a significant decrease in the quantum yields of *trans-cis* photoisomerization and fluorescence of the SQ fragment is observed, as well as a blue shift of its emission band compared to the model SQ chromophore. It is suggested that the observed effects are related to the formation of folded dyad conformers in which the SQ chromophore has a more rigid structure and/or the process of electron transfer from Cbz to the protonated SQ fragment. DFT calculations predict the possibility of the formation of folded dyad conformers that are stabilized by π -stacking interactions between Cbz and SQ fragments.

Keywords: carbazole, styrylquinoline, bichromophoric dyad, photoisomerization, fluorescence, energy transfer, protonation, DFT calculations