

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ» (НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ, НГУ)

Факультет _____ Естественных наук _____

Кафедра _____ Физической химии _____

Направление подготовки _____

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

_____ Санникова Виктория Александровна _____

(Фамилия, Имя, Отчество автора)

Тема работы Исследование рекомбинационных эксиплексов фторированных производных толана

«К защите допущена»

Заведующий кафедрой,

д.х.н., проф.

Плюснин В.Ф./.....

(фамилия, И., О.) / (подпись)

«.....».....20...г.

Научный руководитель

к.х.н.; н.с. ИХКГ СО РАН

Мельников А.Р./.....

(фамилия, И., О.) / (подпись)

«.....».....20...г.

Новосибирск, 2018

Список сокращений

БФЭБ – 1,4-бис-(фенилэтинил)бензол

ДМА – *N,N*-диметиланилин

МАРИ (от англ. MARY – Magnetically Affected Reaction Yield) – магниточувствительный выход реакции.

*n*ТФ-d₁₄ – дейтеро-*n*-терфенил

Толан, ДФА – дифенилацетилен

ПФБ – пентафторбензол

ГФБ – гексафторбензол

ТГФ – тетрагидрофуран

5F-ДФА – (перфторфенилэтинил)бензол

NMe₂-5F-ДФА – *N,N*-диметил-4-(перфторфенилэтинил)анилин

10F-БФЭБ – 1,4-бис(перфторфенилэтинил)бензол

4F-БФЭБ – 1,4-бис(фенилэтинил)перфторбензол

Список физических констант

$\beta = 9,3 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}$ – магнетон Бора

$\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ – постоянная Планка

$\gamma = 1,76 \cdot 10^7 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Гс}^{-1}$ – гиромагнитное отношение для электрона (СГС)

Список переводных коэффициентов

$1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 8065,5 \text{ см}^{-1} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} \approx 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

$1 \text{ Гс} = 0,1 \text{ мТл}$

Оглавление

Введение	4
Литературный обзор	5
Схема радиационно-генерируемых процессов	6
Радиационно-генерируемые эксиплексы	8
Метод МАРИ спектроскопии.....	10
Анион-радикалы фторзамещенных бензолов	14
Экспериментальная часть	15
Методика эксперимента	15
Синтез фторированных производных ДФА и БФЭБ.....	17
Результаты и обсуждения	20
Люминесцентные свойства синтезированных соединений	20
Радиационно-генерируемая люминесценция синтезированных молекул.....	22
Эксимеры <i>N,N</i> -диметил-4-(перфторфенилэтинил)анилина	22
Эксиплексы <i>N,N</i> -диметил-4-(перфторфенилэтинил)анилина и фторированных производных 1,4-бис(фенилэтинил)бензола.....	24
Эксиплексы 1-(перфторфенил-этинил)бензолаи <i>N,N</i> -диметиланилина	27
Исследование ион-радикалов синтезированных соединений с помощью МАРИ спектроскопии	28
Анион-радикал пентафторбензола с известными константами СТВ.....	28
Анион-радикалы синтезированных соединений.....	31
Результаты и выводы	34
Список литературы	35

Введение

В различных областях науки являются популярными ароматические соединения, содержащие этинильный фрагмент. Это связано с их уникальными электронными, структурными и люминесцентными свойствами. Простейшими представителями таких молекул являются 1-(фенилэтинил)-бензол (дифенилацетилен, толан, ДФА) и 1,4-бис-(фенилэтинил)-бензол (БФЭБ). Такие соединения обладают жесткой линейной структурой, что позволяет использовать их в качестве строительной единицы для макроциклов и дендримеров, создавать на их основе различные электропроводящие полимеры для молекулярных проводов, устройств молекулярной фотоники, светодиодов и солнечных батарей. Недавно было показано, что молекула ДФА также оказывается удобным акцептором заряда для эффективной радиационной генерации эксиплексов в неполярных растворах. В данных условиях образование эксиплексов происходит непосредственно после рекомбинации вторичной ион-радикальной пары D^+/A^- , где D – молекула донора электронов, A – молекула акцептора электронов. Такой канал генерации возбужденных комплексов, в отличие от стандартной для оптического возбуждения объемной диффузионно-контролируемой реакции между возбужденной молекулой и ее партнером, не зависит от времени жизни возбужденного состояния молекулы акцептора. Например, эффективное образование радиационно-генерируемых эксиплексов происходит в таких системах, как *n*-терфенил ($\tau_f = 0,95$ нс) / *N,N*-диметиланилин (ДМА), или ДФА ($\tau_f = 10$ пс) – ДМА, в которых время жизни возбужденного состояния акцептора (τ_f) довольно мало.

Генерация электронно-возбужденных состояний при рентгеновском облучении неполярных растворов происходит в результате рекомбинации ион-радикальной пары. Схожий основанный на рекомбинации процесс отвечает за образование возбужденных состояний и в органических светодиодах. Образование эксиплексов между отдельными молекулами, лежащими в основе светодиодного устройства, является удобным способом увеличения эффективности и спектральной настройки органических светодиодов (вплоть до генерации «белого» света). Рентгеновское облучение является полным аналогом протекающих в органических светодиодах процессов в растворе, что позволяет в контролируемых условиях исследовать приближенные к реальным модельные системы. С помощью модельных экспериментов при рентгеновском облучении возможно подобрать систему с необходимыми люминесцентными характеристиками, например, желаемой длиной волны люминесценции.

Введение заместителей в молекулу ДФА или БФЭБ может оказывать существенное влияние на их электронные, стерические и люминесцентные свойства. Подобные изменения сильно влияют и на возбужденные комплексы с переносом заряда, образованные этими молекулами. Одним из наиболее интересных заместителей для детального исследования механизма образования эксиплексов в условиях рентгеновского облучения, а также изучения влияния заместителей на эффективность образования таких комплексов и их люминесцентные свойства, является фтор. Известно, что ион-радикалы фторсодержащих ароматических соединений обычно имеют характерные большие константы сверхтонкого взаимодействия, что позволяет использовать методы оптически детектируемого ЭПР и спектроскопии пересечения уровней (МАРИ спектроскопия) для изучения процессов, происходящих в растворе с их участием.

Данная дипломная работа посвящена исследованию ион-радикалов и возбужденных комплексов, образующихся при их рекомбинации, частично фторированных производных ДФА и БФЭБ методами радиационной спиновой химии. Конкретными задачами являются определение люминесцентных и магнито-резонансных характеристик исследуемых соединений и их ион-радикалов, исследование возможности образования данными молекулами различных возбужденных комплексов (эксиплексов, эксимеров) в условиях рентгеновского облучения.

Личный вклад дипломника

С непосредственным участием автора проведен синтез фторированных производных ДФА и БФЭБ, выполнены все представленные в настоящей работе эксперименты, включая подготовку образцов и обработку результатов.

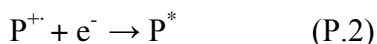
Литературный обзор

Схема радиационно-генерируемых процессов

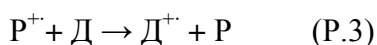
Согласно традиционной схеме радиационно-генерируемых процессов, в условиях рентгеновского облучения неполярного раствора прежде всего происходит ионизация молекул растворителя (Р) с образованием первичной ион-радикальной пары P^+/e^- [1]:



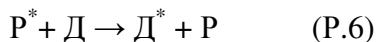
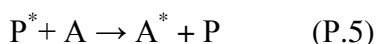
Далее катион-радикал растворителя (P^+) и электрон могут рекомбинировать с образованием возбужденной молекулы растворителя:



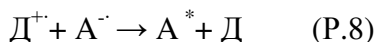
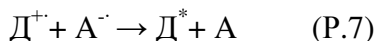
Время жизни первичной ион-радикальной пары составляет несколько пикосекунд, поэтому, чтобы получить контроль над системой, в раствор специально добавляют доноры и акцепторы заряда. В результате реакций переноса возможно образование вторичной ион-радикальной пары D^+/A^- :



В растворе могут образовываться возбужденные молекулы доноров или акцепторов заряда согласно реакциям безызлучательного переноса энергии с возбужденной молекулы растворителя:



Образование возбужденных состояний донора или акцептора также происходит в результате реакции рекомбинации вторичных ион-радикальных пар (аналогично реакции (P.2)):



Изначально при ионизации молекулы растворителя первичная ион-радикальная пара P^+/e^- образуется в синглетном спиновом состоянии. Считается, что реакции переноса

заряда не приводят к потере спиновой корреляции, поэтому вторичные ион-радикальные пары D^+/A^- , в том случае если они оказываются геминальными, также являются спин-коррелированными. Во внешних магнитных полях порядка земных к синглет-триплетному смешиванию, а значит к изменению соотношения ион-радикальных пар в синглетном и триплетном спиновом состоянии и, как следствие, магнитному эффекту, приводит сверхтонкое взаимодействие. Качественно природа магнитного эффекта при рентгеновском облучении связана с уменьшением во внешнем магнитном поле доступных для синглет-триплетного смешивания состояний ион-радикальной пары (с четырех в нулевом магнитном поле до двух в магнитном поле порядка нескольких констант сверхтонкого взаимодействия в рекомбинирующей паре). Поскольку к детектируемой эмиссии приводят только синглетно-возбужденные состояния, увеличение вероятности обнаружения ион-радикальной пары в синглетном спиновом состоянии приводит к увеличению количества образующихся при рекомбинации синглетно-возбужденных состояний, а значит к увеличению интенсивности детектируемой люминесценции, то есть положительному магнитному эффекту. Таким образом, с помощью магнитного поля мы вмешиваемся в процесс спиновой эволюции: приложенное поле влияет на процессы синглет-триплетной конверсии, а значит и на наблюдаемую эмиссию:



Рекомбинационная люминесценция обычно используется для исследования процессов, протекающих с участием радиационно-генерируемых спин-коррелированных ион-радикальных пар [2–4]. Кроме того, недавно было показано [5], что в условиях рентгеновского облучения возможна эффективная генерация возбужденных комплексов – эксиплексов. В данном случае непосредственно после рекомбинации вторичной ион-радикальной пары возбужденная молекула и ее партнер образуются рядом друг с другом, что приводит к возможности образования эксиплексов дополнение к образованию возбужденных состояний донора или акцептора [6–8]. Такой канал генерации возбужденных комплексов, в отличие от объемной диффузионно-контролируемой реакции между возбужденной молекулой и ее партнером, стандартной для оптического возбуждения [9–12], не зависит от времени жизни электронно-возбужденного состояния молекулы акцептора электронов и может быть использован для генерации эксиплексов из различных короткоживущих возбужденных состояний. Типичные примеры систем,

в которых возможно образование радиационно-генерируемых эксиплексов приведены в следующем пункте.

Радиационно-генерируемые эксиплексы

Две молекулы с замкнутыми электронными оболочками иногда могут образовывать связанное состояние, если одна из молекул находится в возбужденном состоянии, такие комплексы называются эксиплексами. Обычно эксиплексы получают с использованием оптического возбуждения. В неполярных растворах эксиплексы получают для систем, состоящих из двух ароматических соединений, одно из которых выступает в качестве донора, другое – акцептора. В таких случаях необходимо, чтобы время жизни возбужденного состояния ($\tau_{\text{ф}}$) хотя бы одного используемого соединения было достаточным (как правило, от 5 до 300 нс) для протекания объемной диффузионно-контролируемой реакции (Р.11) между возбужденной молекулой и ее партнером:



Так, в работах [10,13] наблюдали образование эксиплексов между пиреном и *N,N*-диметиланилином (ДМА), в данном случае время жизни возбужденного состояния пирена составляет 370 нс. В работе [14] рассмотрены системы с 9-цианоатраценом и 9,10-дицианоантраценом.

Недавно было показано, что эффективная генерация эксиплексов также возможна в условиях рентгеновского облучения. Как уже было отмечено выше, в данном случае эксиплексы могут образовываться непосредственно после рекомбинации ион-радикальной пары:



Такой канал образования эксиплексов, в отличие от стандартного оптического (Р.11) [9–12, 15, 16], не зависит от времени жизни возбужденного состояния молекулы акцептора. Эффективное образование эксиплексов происходит даже в системах с короткоживущими возбужденными состояниями, что было продемонстрировано в работах [6, 17], для систем *n*-терфенил – *N,N*-диметиланилин (ДМА, $\tau_{\text{ф}} = 0,95$ нс [18]) и дифенилацетилен – ДМА ($\tau_{\text{ф}} = 8$ пс) в *n*-додекане. Ранее, например, в работе [8] была описана генерация эксимеров в растворах пирена в условиях рентгеновского облучения через аналогичный рекомбинационный канал.

Радиационно-генерируемые эксиплексы производных дифенилацетилена подробно описаны в литературе. Так, в работе [19] были определены времена жизни радиационно-генерируемых эксиплексов. В данной работе был использован подход, основанный на сравнении величины относительного тушения растворенным кислородом полосы эмиссии эксиплекса и стандартного люминофора с известным временем жизни возбужденного состояния. Для систем нафталин – ДМА, *n*-терфенил – ДМА, дифенилацетилена – ДМА, антрацен – ДМА были получены следующие оценки τ_f : 54 ± 2 нс, 65 ± 2 нс, 49 ± 2 нс, 70 ± 3 нс. При этом время жизни возбужденных молекул без добавления ДМА составляют 96 нс, 0,95 нс, 8 пс, 5,9 нс соответственно. Проведенные эксперименты показали, что времена жизни эксиплексов практически не зависят от времени жизни возбужденного состояния молекулы акцептора электронов и лежат в диапазоне от 30 до 70 нс.

В другой работе исследовалась магниточувствительность полосы эмиссии радиационно-генерируемых эксиплексов. В случае образующих эксиплексы донорно-акцепторных систем в полосе эмиссии эксиплекса наблюдаются нетипично большие магнитные эффекты (до 20% [6]) близкие к предельно возможным величинам в данных экспериментальных условиях, которые определяются долей спин-коррелированных ион-радикальных пар [20]. Большие величины магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплексов связаны с тем, что такие возбужденные комплексы в условиях рентгеновского облучения образуются только в результате магниточувствительной последовательности процессов, приводящей к рекомбинации ион-радикальной пары, при этом эксиплексная люминесценция оказывается выделена в отдельную полосу эмиссии. На примере системы 1-трифторметил-4-(фенилэтинил)бензол – ДМА оценивался фундаментальный параметр радиационной химии – доля спин-коррелированных ион-радикальных пар в различных по свойствам неполярных растворителях. Доля спин-коррелированных ион-радикальных пар определялась по величине стационарного магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплекса и составила 0,19 для различных линейных и разветвленных алканов и 0,16 для циклических алканов [20].

В работе [21] были систематически исследованы образующие эксиплексы донорно-акцепторные системы на основе дифенилацетилена с донорным ($-\text{OCH}_3$) или акцепторным ($-\text{CF}_3$) заместителем в бензольном кольце. Установлено, что положение максимума эмиссии эксиплекса коррелирует с квантово-химически рассчитанным сродством к электрону используемого акцептора электронов (замещенный дифенилацетилен).

Стоит отметить, что аналогичный (Р.12) рекомбинационный канал генерации эксиплексов возможен в условиях электрогенерируемой хемилюминесценции (ЭГХ) [22–25] в слабополярных растворителях. С помощью ЭГХ возможно генерировать различные возбужденные комплексы, которые не доступны напрямую для оптического возбуждения. Так, в работах [25, 26] исследовалось образование эксиплексов в смесях три-*n*-толиламина с различными акцепторами электронов (антрацен и др.). В работе [23] изучалось образование эксиплексов в системах *n*-терфенил – три-*n*-толиламин в тетрагидрофуране (ТГФ) и системе 2,5-дифенилоксазол – три-*n*-толиламин в ацетонитриле и ТГФ.

Эксиплексы и эксимеры перфторированных и частично фторированных производных дифенилацетилена и 1,4-бис(фенилэтинил)бензола в литературе не описаны.

Метод МАРИ спектроскопии

Название МАРИ произошла от английской аббревиатуры MARY – Magnetically Affected Reaction Yield, что означает магниточувствительной выход реакции [27]. МАРИ спектр представляет собой первую производную зависимости интенсивности рекомбинационной флуоресценции от величины внешнего магнитного поля. Он отражает зависимость средней заселенности синглетного состояния рекомбинирующей пары от магнитного поля. Рассмотрим типичный МАРИ спектр, приведенный на Рис. 1.

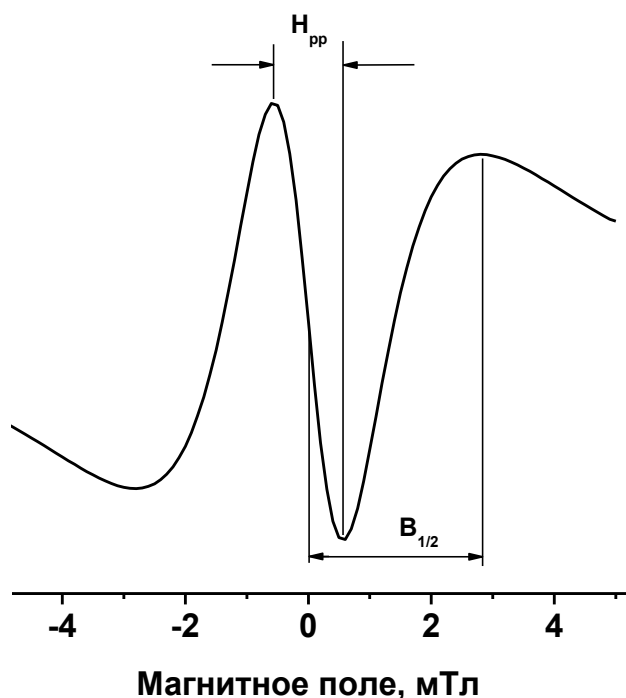


Рис. 1. Типичный МАРИ спектр в виде первой производной по внешнему магнитному полю.

Характерными особенностями МАРИ спектра являются плавно нарастающая кривая магнитного эффекта с точкой перегиба $B_{1/2}$ и МАРИ линия в нулевом поле шириной от пика до пика ΔH_{pp} . Величина $B_{1/2}$ связана с константами сверхтонкого взаимодействия, а ΔH_{pp} со временем жизни ион-радикальной пары.

Для оценок характерных значений констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) и эффективного времени жизни пары используются эмпирические формулы[28]:

$$B_{1/2} = 2 \frac{A_1^2 + A_2^2}{A_1 + A_2}, \Delta H_{pp}(\text{мТл}) = \frac{6,6}{\tau^*(\text{нс})},$$

где A_1^2 и A_2^2 – вторые моменты спектра ЭПР каждого из партнеров пары ($A_{1,2} = \sqrt{1/3 \sum a_i^2 I_i(I_i + 1)}$ [29], τ^* – эффективное время жизни ион-радикальной пары. Оценка $B_{1/2}$ становится особенно полезной, когда сверхтонкое взаимодействие преобладает в одном из партнеров пары, то есть $A_1^2 \gg A_2^2$. В этом случае параметр $B_{1/2}$ дает эффективную ширину спектра ЭПР одного из ион-радикалов, что очень помогает в идентификации партнеров рекомбинирующей пары. МАРИ линия в нулевом поле отображает эффективную скорость процессов, в которые вовлечены партнеры ион-радикальной пары.

Как правило, МАРИ спектры от разных систем достаточно сильно похожи друг на друга. Однако, в некоторых специальных случаях на гладких кривых магнитного эффекта появляется возможность наблюдать дополнительные резонансные линии в ненулевом магнитном поле. На Рис. 2 показана типичная ситуация, когда пересечения энергетических уровней в полях порядка 10 мТл проявляются на МАРИ спектре в виде дополнительных линий. Для такого эффекта необходимо выполнение двух условий: несколько собственных состояний ион-радикальной пары (некоторые из которых должны пересекаться во внешних магнитных полях отличных от нулевых) должны быть заселены одновременно из начального синглетного состояния пары, и время жизни пары должно быть достаточно большим для развития спиновой эволюции.

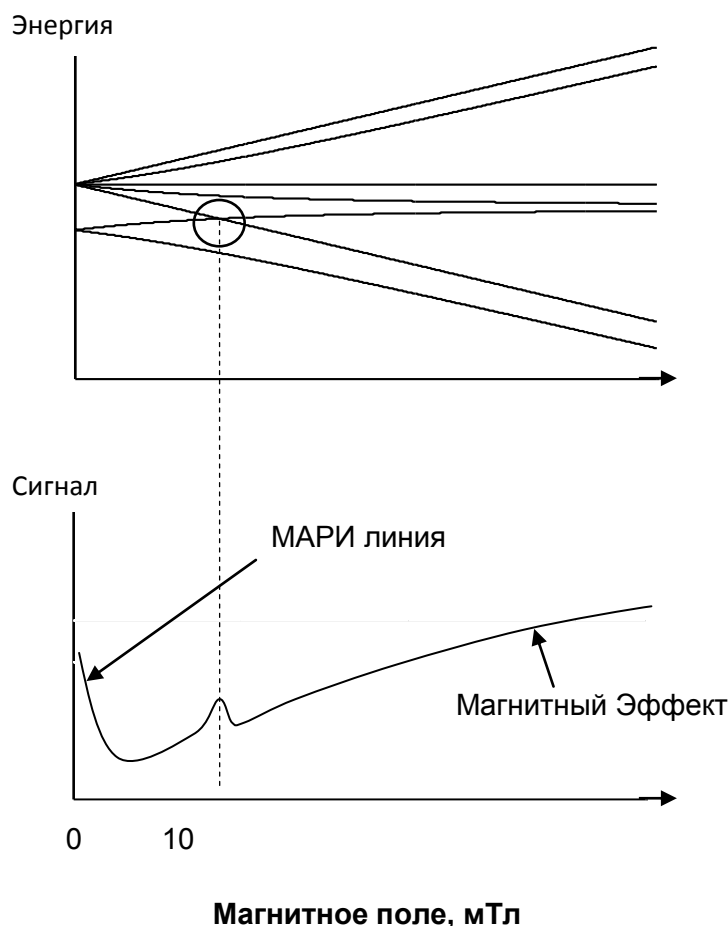


Рис. 2. Пересечения уровней энергии ион-радикальной пары, приводящие к особенностям на кривой стационарного магнитного эффекта, так называемым МАРИ линиям. На рисунке показаны МАРИ линии в магнитном поле 0 мТл и в поле 10 мТл. Рисунок взят из диссертации Е.В. Кальнеуса с разрешения автора.

Дополнительные МАРИ линии могут возникать в полях порядка эффективной константы сверхтонкого взаимодействия A . Их положение отражает магнитную структуру радикалов пары, а их форма и ширина несут информацию о кинетике происходящих с радикалами процессов. МАРИ линии в ненулевых полях ранее были зафиксированы в основном для систем с эквивалентными ядрами на основе различных фторзамещенных бензолов [30], которые имеют сравнительно простую структуру энергетических уровней. В случае эквивалентных ядер, положение линий определяется единственной константой СТВ[31]:

$$H^* = \frac{A \cdot I(I + 1)}{2m},$$

где I – суммарный спин эквивалентных ядер, m – его проекции. Так, как видно из приведенной на Рис. 3 зависимости уровней энергии для пары с участием анион-радикала гексафторбензола (ГФБ) от внешнего магнитного поля, в данной системе можно

предсказать следующие положения дополнительных МАРИ линий: 40 мТл ($H^* = 3A$) и около 80 мТл ($H^* = 6A$) [32].

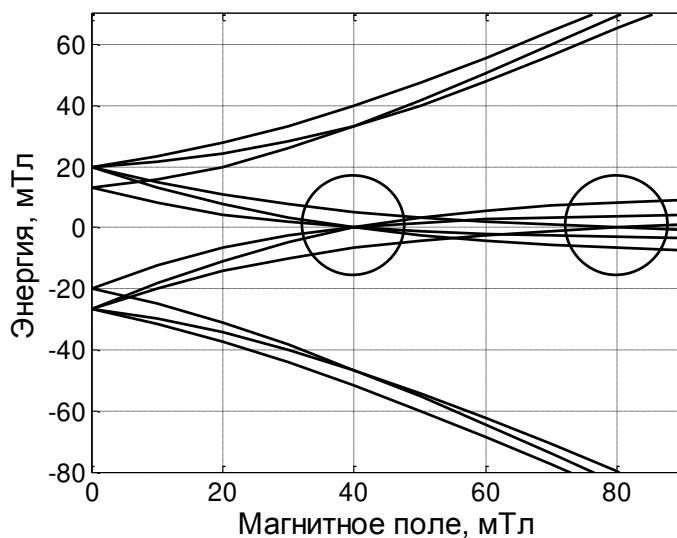


Рис. 3. Зависимость уровней энергии для пары с участием анион-радикала ГФБ. Окружностями схематично выделены пересечения в полях 3А и в 6А (для анион-радикала ГФБ 40 мТл и 80 мТл, соответственно). Рисунок взят из диссертации Е.В. Кальнеуса с разрешения автора.

Экспериментальный МАРИ спектр анион-радикала ГФБ приведен на Рис. 4 [32]. Здесь четко видны дополнительные резонансные линии в ненулевых полях, с их помощью можно определить значение константы СТВ в анион-радикале ГФБ, которое составляет 13 мТл, что подтверждает литературные данные.

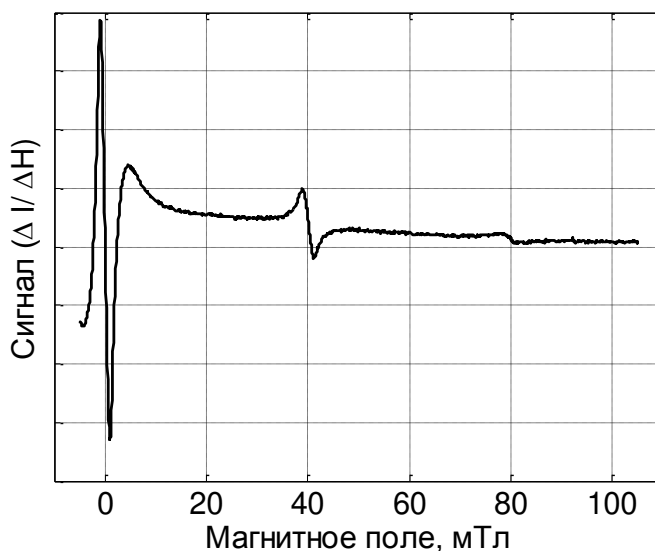


Рис. 4. Экспериментальный МАРИ спектр для раствора 10^{-2} М ГФБ и 10^{-3} М дейтеро-*n*-терфенила в *n*-додекане при амплитуде модуляции 2 мТл. В спектре отчетливо видны дополнительные МАРИ линии при 40 мТл и 80 мТл. Рисунок взят из диссертации Е.В. Кальнеуса с разрешения автора.

Анион-радикалы фторзамещенных бензолов

Известно, что ион-радикалы фторсодержащих ароматических соединений обычно имеют характерные большие константы сверхтонкого взаимодействия (например, 13,36 мТл для анион-радикала гексафторбензола [33] или 4,1 мТл для анион-радикала 1,2,4,5-тетрафтордейтеробензола [34], что позволяет использовать МАРИ спектроскопию для исследования процессов, происходящих с их участием. Помимо МАРИ спектроскопии ион-радикалы различных органических соединений в растворе при комнатной температуре возможно зарегистрировать с помощью оптически детектируемого ЭПР (ОД ЭПР) [35–37] или метода времяразрешенного магнитного эффекта (ВМЭ) [38–40]. В частности, используя данные методики, описаны анион-радикалы перфторированных соединений [41–43], фторсодержащих соединений с эквивалентными [41, 44] и неэквивалентными ядрами фтора [45, 46]. Типичными системами являлись различные фторсодержащие производные бензола [32, 41, 46, 47], перфторнафталин [43, 45], пентафторанилин [48] и другие соединения. Как уже отмечалось ранее наиболее яркие эффекты наблюдались при использовании перфторированных соединений и молекул с эквивалентными ядрами.

Магнито-резонансные свойства ион-радикалов фторсодержащих производных дифенилацетилена и 1,4-бис(фенилэтинил)бензола, которым посвящена данная дипломная работа, практически не описаны в литературе. Известны лишь методики синтеза, физические свойства, а также спектры оптического поглощения [49–51].

Таким образом, на данный момент в литературе отсутствует информация об эксиплексах систем с фторсодержащими производными ДФА и БФЭБ, также не описаны их люминесцентные свойства и магнито-резонансные свойства их ион-радикалов.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента

Запись спектров люминесценции и МАРИ спектров исследуемых систем в условиях рентгеновского облучения производилась на МАРИ-спектрометре, описанном в работе [11]. Используемый ранее в качестве детектора ФЭУ-100 был заменен на фотодетектирующий модуль Hamamatsu HD10493-012, после чего была проведена повторная калибровка спектральной чувствительности, используя эталонный источник излучения – абсолютно черное тело с известной температурой (2850 К, лампа накаливания ТРШ-2850-3000, ЛОМО, Россия) Схема установки приведена на Рис. 5. Запись стационарных спектров радиационно-генерируемой люминесценции производилась в ампулах из молибденового стекла, при следующих параметрах: рентгеновская трубка (БСВ-27-Мо, Светлана, Россия) 40 кВ, 20 мА; щели монохроматора (МДР-206, ЛОМО, Россия) 2,2 мм – 2,2 мм (спектральное разрешение около 10 нм). Объем образца составлял 300 мкл. Все приведенные экспериментальные спектры корректированы на спектральную чувствительность используемого фотодетектирующего модуля, содержат 256 точек и усреднены по 8-16 независимым проходам. Растворенный кислород предварительно удалялся из образцов с помощью последовательных циклов заморозки-откачки-разморозки. Эксперименты проводились при комнатной температуре, без температурного контроля. МАРИ спектры были записаны в ампуле из кварца диаметром 10 мм, объем образца составлял 1500 мкл, частота модуляции 777 Гц, амплитуда от 0,5 до 1 мТл, в зависимости от исследуемой системы.

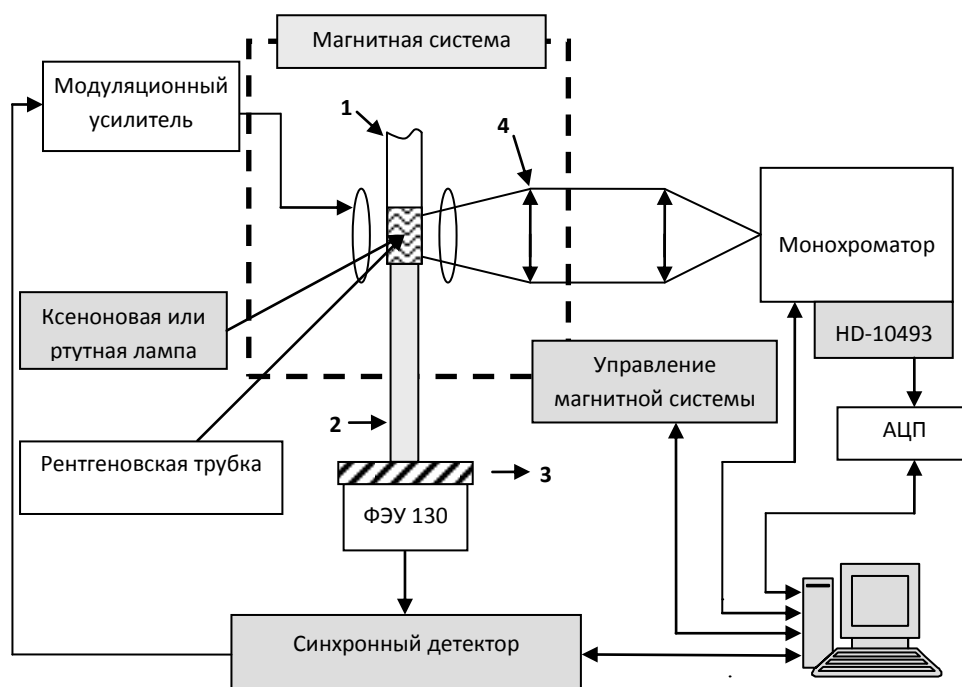


Рис. 5. Схема используемого МАРИ спектрометра с возможностью детектирования спектрально-разрешенной люминесценции. Цифрами обозначено: 1. Образец; 2. Кварцевый световод; 3. Оптический фильтр; 4. Оптическая система.

Спектры люминесценции, а также кинетики люминесценции исследованных соединений при оптическом возбуждении были получены совместно с научным сотрудником МТЦ СО РАН П.С. Шериным на стандартном пикосекундном флуориметре Edinburgh Instruments FLS-920P (Великобритания). Стационарные спектры эмиссии были записаны используя в качестве источника возбуждения ксеноновую лампу (OSRAM XBO, 450W, Германия) при спектральном разрешении монохроматора возбуждения и детекции от 1 до 5 нм в зависимости от квантового выхода исследуемого соединения. Кинетики люминесценции были получены с помощью коррелированного по времени счета единичных фотонов (TCSPC), используя в качестве источника возбуждения диод EPLED-335 с полной шириной импульса на полумаксимуме 0,8 нс при спектральном разрешении монохроматора детекции 20 нм. Все эксперименты при оптическом возбуждении проводились в кварцевой кювете размерами $10 \times 10 \text{ мм}^2$ при комнатной температуре. Оптическая плотность растворов исследуемых веществ на длине волны возбуждения не превышала 0,15, полученные спектры корректировались на спектральную чувствительность детектора. Спектры поглощения получены на Shimadzu UV-2401PC (Япония) и Agilent HP8453 (США).

Синтез фторированных производных ДФА и БФЭБ

На первом этапе работы были синтезированы несколько частично фторированных производных 1-(фенилэтинил)бензола (дифенилацетилен, толан, ДФА) и 1,4-бис-(фенилэтинил)-бензола (БФЭБ). Синтезы проводились совместно с группой СПАС ИХКГ СО РАН по стандартной методике кросс-сочетания Соногаширы [52] согласно схеме 1.

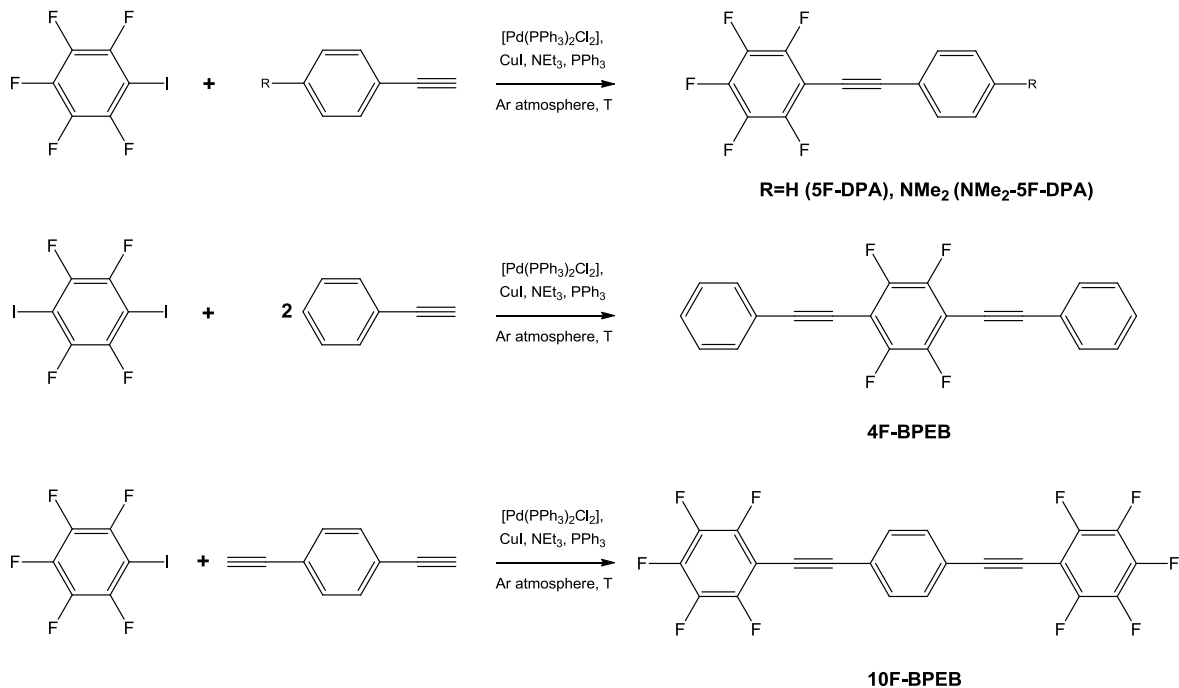


Схема 1. Синтеза частично фторированных аналогов ДФА и БФЭБ по реакции кросс-сочетания Соногаширы.

Реакции проводились в атмосфере аргона в смеси триэтиламина и толуола (3:1) при нагревании (25 °С для 1-(перфторфенил-этинил)бензол (5F-ДФА), 50 °С для *N,N*-диметил-4-(перфторфенилэтинил)анилин (NMe₂-5F-ДФА) и 1,4-бис(фенилэтинил)-перфторбензол (4F-БФЭБ), 90 °С для 1,4-бис(перфтор-фенилэтинил)-бензол (10F-БФЭБ)) время реакции составляло от 12 до 48 часов в зависимости от синтезируемого соединения. Массы реагентов рассчитывались исходя из исходного галогенида с 10% молярным избытком терминального ацетилена. В качестве катализаторов использовались [Pd(PPh₃)₂Cl₂] и CuI (1:100 (мол.) к реагентам), в реакционную смесь также добавлялось небольшое количество трифенилфосфина. После завершения реакции (контроль с помощью тонкослойной хроматографии (Merck SiO₂ 60 F₂₅₄)) к реакционной смеси добавляли около 15 мл этилацетата, полученный раствор промывали раствором нашатырного спирта и насыщенным раствором NaCl. Органический слой отделяли и осушали в течение 30 минут безводным сульфатом натрия, затем упаривали в вакууме на ротационном

испарителе досуха. Для очистки полученную смесь продуктов пропускали через колонку с SiO₂ (Merck 60, 0,063 – 0,2 мм), в качестве элюента использовался *n*-гексан, разделение продуктов контролировалось с помощью тонкослойной хроматографии.

Все синтезированные вещества представляют собой белые кристаллы, структура и чистота полученных соединений подтверждалась при помощи ИК спектроскопии (Shimadzu IRTracer-100), а также с помощью ГХМС, благодарим за помощь Л.В. Куйбиду. NMe₂-5F-ДФА перед использованием был сублимирован в вакууме (150 °С при 1 мм. рт. ст.). *N,N*-Диметиланилин (99%, Aldrich) перед использованием был перегнан над цинковой пылью, T_{кип} = 193-194 °С. Специально очищенные *n*-додекан и изооктан (2,2,4-триметилпентан) были предоставлены Н.Е. Ивановой. Циклогексан (HPLC grade, Pancreas), дейтеробензол (Aldrich), дейтеро-*n*-терфенил (Aldrich) использовались без дополнительной очистки. Исходные пентафторйодбензол (99%, Aldrich), 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-дийодбензол (98%, Aldrich), а также пентафторбензол (98%, Aldrich) были предоставлены сотрудником НИОХ СО РАН П.В. Никульшиным и использовались без дополнительной очистки.

5F-ДФА: В круглодонной колбе пентафторйодбензол (230 мг, 0,57 ммоль), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (22 мг), CuI (15 мг) и PPh₃ (16 мг) смешали и растворили в 2 мл триэтиламина и 1 мл толуола. Смесь насытили аргоном в течение 15 минут, после чего добавили фенилацетилен (128 мг, 1,26 ммоль) и плотно закрыли колбу. Оставили реакционную смесь перемешиваться при комнатной температуре на сутки. После окончания реакции (контроль с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ)) к реакционной массе было добавлено 15 мл этилацетата, полученная смесь промывалась раствором хлорида аммония и водой, осушалась и упаривалась. Очистка производилась с помощью колоночной хроматографии. T_{пл} = 106-108 °С [53]. ИК 2232 (C≡C), 1495 см⁻¹; ¹⁹F ЯМР (470 МГц, ацетон-d₆) δ -141,4 (дд, J = 21 Гц, J = 7 Гц, 2F), -157,9 (т, J = 20 Гц, 1F), -162,1 (тд, J = 20 Гц, J = 7 Гц, 2F). Спектры ЯМР были записаны сотрудником ИХКГ С.В. Бабенко.

10F-БФЭБ: В круглодонной колбе пентафторйодбензол (323 мг, 1,1 ммоль), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (31 мг), CuI (16 мг) и PPh₃ (22 мг) смешали и растворили в 2,5 мл триэтиламина и 1 мл толуола. Смесь насытили аргоном в течение 15 минут, после чего добавили фенилацетилен (75 мг, 0,59 ммоль) и плотно закрыли колбу. Оставили реакционную смесь перемешиваться при температуре 90 °С на сутки за это время смесь изменила свой цвет от светло-коричневого до темно-серого. После окончания реакции

(контроль с помощью ТСХ) к реакционной массе было добавлено 15 мл этилацетата, полученная смесь промывалась раствором хлорида аммония и водой, осушалась и упаривалась. Очистка производилась с помощью колоночной хроматографии. $T_{пл} = 196\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК 2232 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1494 см^{-1} ; ^1H ЯМР (500 МГц, ацетон- d_6) δ 7,76 (с, 4H); ^{19}F ЯМР (470 МГц, ацетон- d_6) δ -140,2 (дд, $J = 21\text{ Гц}$, $J = 7\text{ Гц}$, 2F), -156,4 (т, $J = 21\text{ Гц}$, 1F), -166,0 (тд, $J = 21\text{ Гц}$, $J = 7\text{ Гц}$, 2F).

4F-БФЭБ: В круглодонной колбе 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-дийодбензол (230 мг, 0,57 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (11 мг), CuI (11 г) и PPh_3 (16 мг) смешали и растворили в 1,5 мл смеси диизопропиламина и тетрагидрофурана в пропорции 3:2. Смесь насытили аргоном в течение 15 минут, после чего добавили раствор фенилацетилена (128 мг, 1,26 ммоль) в 0,5 мл диизопропиламина и плотно закрыли колбу. Реакционная смесь окрасилась в зеленый цвет, через некоторое время стала болотного цвета, через несколько часов приобрела сначала мятный, а потом желтый цвет, всего реакционная смесь перемешивалась сутки при температуре $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. После окончания реакции (контроль с помощью ТСХ) к реакционной массе было добавлено 15 мл этилацетата, полученная смесь промывалась раствором хлорида аммония и водой, осушалась и упаривалась. Очистка производилась с помощью колоночной хроматографии. $T_{пл} = 183\text{ }^{\circ}\text{C}$ (по литературным данным – $182\text{ }^{\circ}\text{C}$ [54]). ИК 2232 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1460 см^{-1} ; ^{19}F ЯМР (470 МГц, ацетон- d_6) δ -141,9 (с, 4F).

NMe₂-5F-ДФА: В круглодонной колбе пентафторйодбензол (235 мг, 0,80 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (3,7 мг), CuI (1,5 мг) и PPh_3 (1,6 мг) смешали и растворили в 1 мл толуола. Смесь насытили аргоном в течение 15 минут, после чего добавили 4-этинил-*N,N*-диметиланилина (128 мг, 0,88 ммоль) и плотно закрыли колбу. После окончания реакции (контроль с помощью ТСХ) к реакционной массе было добавлено 15 мл этилацетата, полученная смесь промывалась раствором хлорида аммония и водой, осушалась и упаривалась. Очистка производилась с помощью колоночной хроматографии. $T_{пл} = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК 2232 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1490 см^{-1} ; ^{19}F ЯМР (470 МГц, ацетон- d_6) δ -142,4 (дд, $J = 21\text{ Гц}$, $J = 8\text{ Гц}$, 2F), -160,0 (т, $J = 20\text{ Гц}$, 1F), -167,4 (тд, $J = 21\text{ Гц}$, $J = 8\text{ Гц}$, 2F).

Результаты и обсуждения

Люминесцентные свойства синтезированных соединений

Прежде всего, были исследованы люминесцентные свойства синтезированных молекул. На Рис. 6 приведены кинетики люминесценции NMe₂-5F-ДФА и 10F-БФЭБ в циклогексане. Определенное в результате фитирования экспериментальной кинетики одной экспоненциальной функцией, время люминесценции ($\tau_{\text{ф}}$) составляет 770 ± 50 пс для NMe₂-5F-ДФА и 580 ± 50 пс для 10F-БФЭБ. Квантовые выходы (ϕ) люминесценции NMe₂-5F-ДФА и 10F-БФЭБ в циклогексане относительно используемого в качестве стандарта 2-амино-пиридина в 0,05 М растворе серной кислоты ($\phi = 0,66$ [12]) равны $0,20 \pm 0,02$ и $0,65 \pm 0,05$, с учетом коррекции на показатели преломления используемых растворителей [12]. Для 5F-ДФА время жизни возбужденного состояния оказалось очень коротким (< 200 пс), подобно незамещенному дифенилацетилену, поэтому удалось определить только квантовый выход, который составил $0,01 \pm 0,002$.

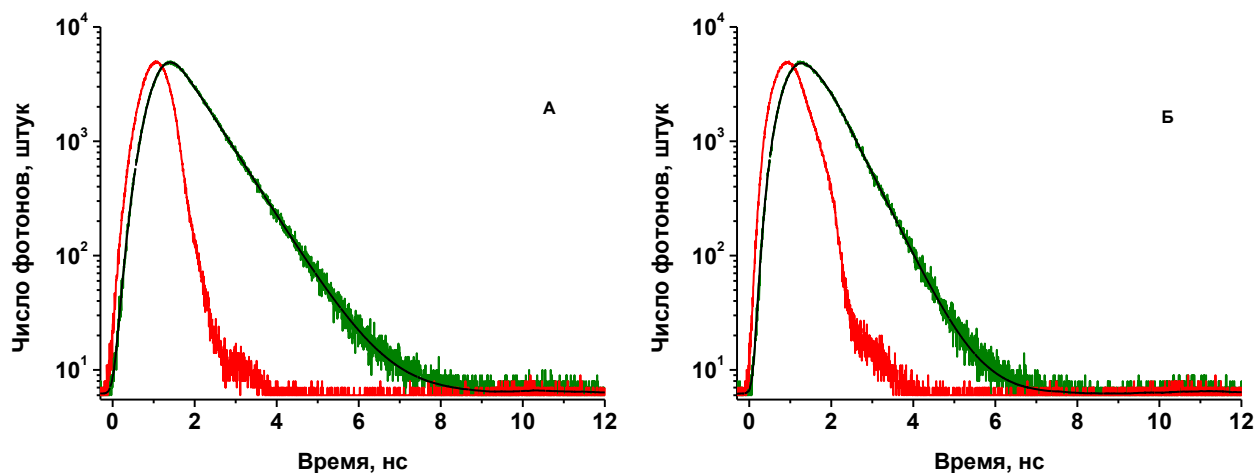


Рис. 6. А: Кинетика люминесценции NMe₂-5F-ДФА в циклогексане, полученная при возбуждении на длине волны 335 нм и регистрации эмиссии на 400 нм (зеленый), аппаратная функция источника возбуждения (красный), результат фитирования экспериментальной кинетики одной экспоненциальной функцией (черный).

Б: Кинетика люминесценции 10F-БФЭБ в циклогексане, полученная при возбуждении на длине волны 300 нм и регистрации эмиссии на 346 нм (зеленый), аппаратная функция источника возбуждения (красный), результат фитирования экспериментальной кинетики одной экспоненциальной функцией (черный).

На Рис. 7 приведены спектры поглощения и люминесценции для NMe_2 -5F-ДФА, 5F-ДФА, 10F-БФЭБ в циклогексане.

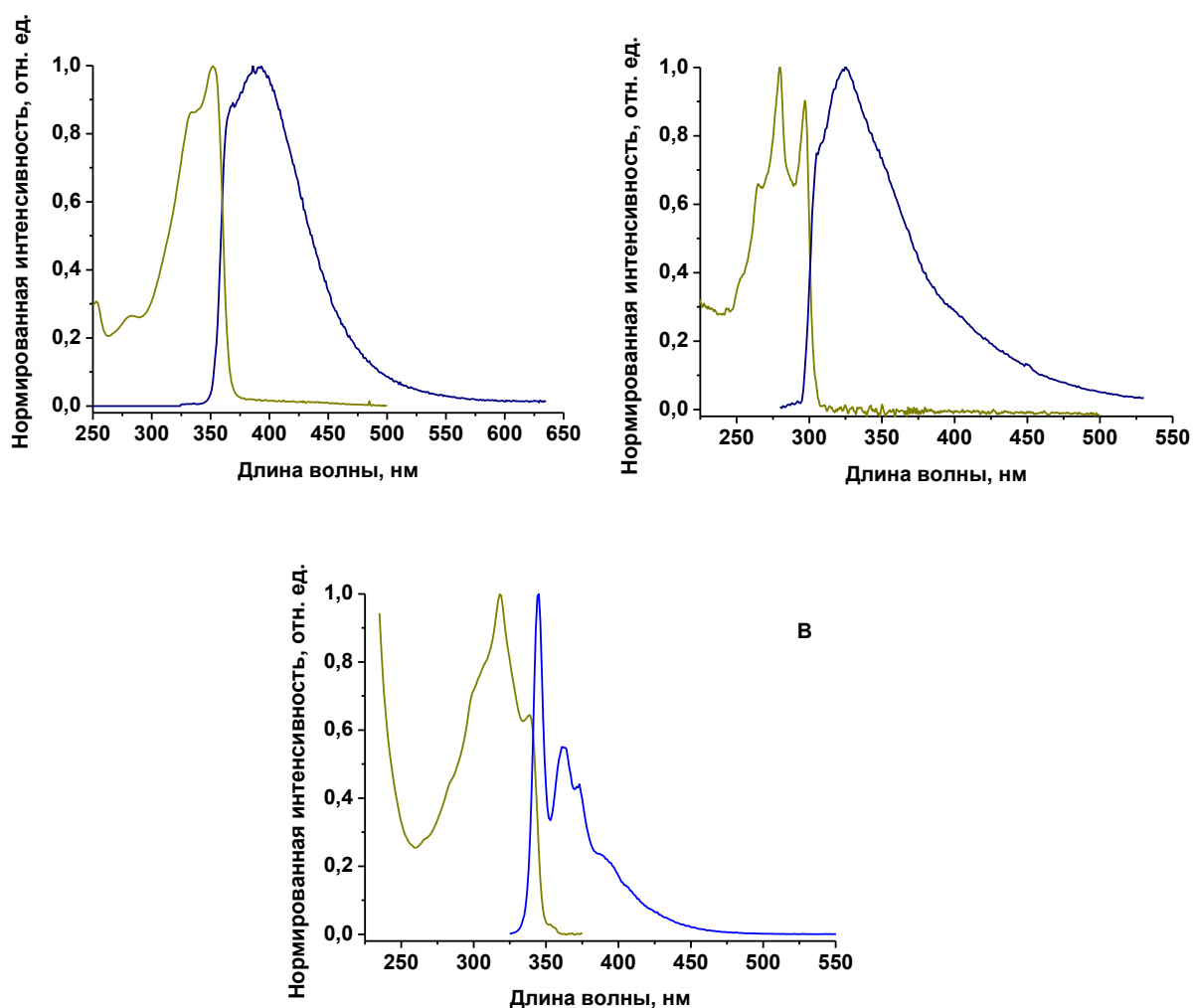


Рис. 7. А: Спектры люминесценции(синий) и поглощения(зеленый) $5 \cdot 10^{-6}$ М NMe_2 -5F-ДФА в циклогексане при возбуждении на длине волны 335 нм.

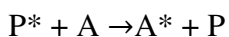
Б: Спектры люминесценции (синий) и поглощения(зеленый) $5 \cdot 10^{-6}$ М 5F-ДФА в циклогексане при возбуждении на длине волны 270 нм.

В: Спектры люминесценции (синий) и поглощения (зеленый) $5 \cdot 10^{-6}$ М 10F-БФЭБ в циклогексане при возбуждении на длине волны 320 нм

Радиационно-генерируемая люминесценция синтезированных молекул

Эксимеры *N,N*-диметил-4-(перфторфенилэтинил)анилина

Далее была исследована возможность образования синтезированными фторированными соединениями возбужденных комплексов в условиях рентгеновского облучения. Поскольку молекула NMe₂-5F-ДФА фактически содержит в своей структуре молекулу ДМА, которая является типичным компонентом образующих эксиплексы систем, представляет интерес исследовать возможность генерации эксимеров данной молекулой при рентгеновском облучении. Как показали первые эксперименты, при использовании в качестве растворителя *n*-додекана длинноволновая полоса эксимеров плохо различима на фоне интенсивной собственной люминесценции NMe₂-5F-ДФА, вызванной безызлучательным переносом энергии с возбужденной молекулы *n*-додекана на NMe₂-5F-ДФА по реакции:



Чтобы избавиться от доминирующего вклада собственной люминесценции NMe₂-5F-ДФА вместо *n*-додекана (квантовый выход 0,0055, время жизни 4,2 нс [13]) в качестве растворителя был использован изеооктан, для которого канал безызлучательного переноса энергии с молекулы растворителя не вносит вклад в детектируемую эмиссию в связи с быстрой дезактивацией электронно-возбужденного состояния молекулы изеооктана (квантовый выход менее 0,0001, время жизни менее 0,2 нс [13]). На Рис. 8 приведено сравнение спектров радиационно-генерируемой люминесценции растворов NMe₂-5F-ДФА в *n*-додекане и изеооктане. Как видно из рисунка, в изеооктане при используемой концентрации NMe₂-5F-ДФА в спектре отчетливо видна новая длинноволновая полоса эмиссии в районе 480 нм. В *n*-додекане при такой же концентрации NMe₂-5F-ДФА в растворе длинноволновая полоса эмиссии практически незаметна на фоне интенсивной собственной люминесценции NMe₂-5F-ДФА.

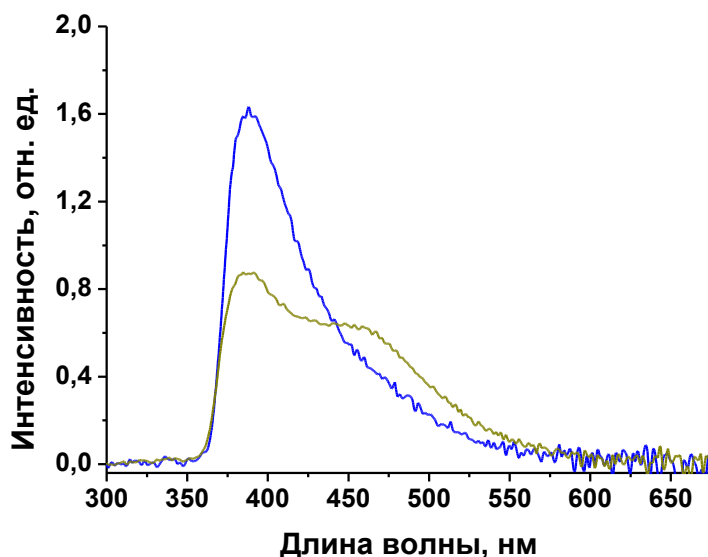


Рис. 8. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ М в *n*-додекане (синий) и изооктане (зеленый).

Для определения природы длинноволновой полосы нами была получена серия экспериментальных спектров люминесценции при различной концентрации $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ под воздействием рентгеновского излучения. Как видно из Рис. 9, при увеличении концентрации $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ в спектре можно наблюдать увеличение интенсивности эмиссии в длинноволновой области спектра в районе 480 нм, что подтверждает возможность образования *N,N*-диметил-4-(перфторфенилэтинил)анилином эксимеров при рентгеновском облучении.

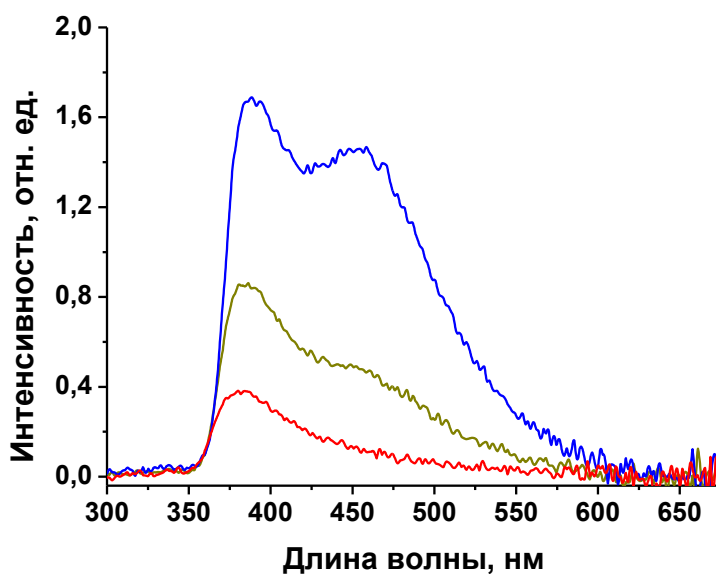


Рис. 9. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ в изооктане со следующими концентрациями: $2,5 \cdot 10^{-4}$ М (красный), $1,3 \cdot 10^{-3}$ М (зеленый), $3,8 \cdot 10^{-3}$ М (синий).

Образование эксимеров данной молекулой также подтверждается более эффективным, в сравнении с собственной эмиссией $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ (полоса эмиссии

с максимумом на 400 нм), тушением длинноволновой полосы люминесценции растворенным кислородом, что указывает на большое время жизни электронно-возбужденного состояния, люминесцирующего в районе 480 нм, что характерно для эксимеров и эксиплексов и ранее использовалось для оценки времен жизни эксиплексов в условиях рентгеновского облучения[19]. Типичные спектры радиационно-генерируемой люминесценции, полученные для откачанного образца и образца при атмосферном давлении кислорода приведены на Рис. 10.

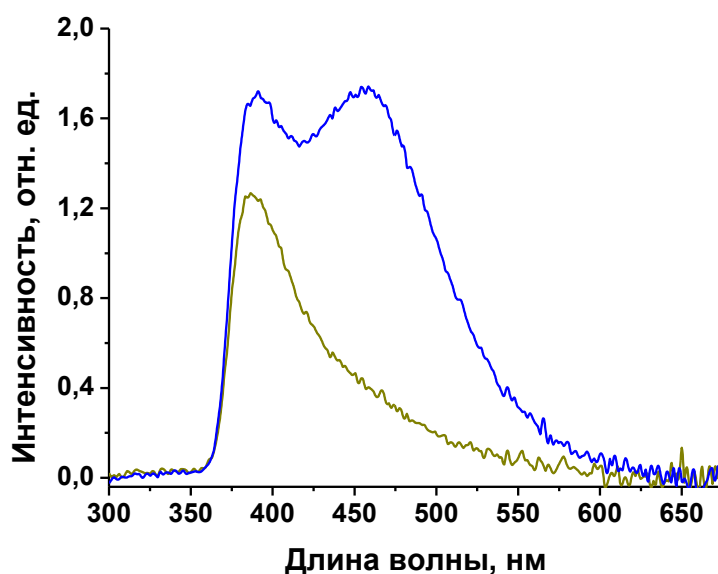


Рис. 10. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ $5 \cdot 10^{-3}$ М в изоктане: откачаный образец (синий), образец при атмосферном давлении кислорода (зеленый).

Поскольку время жизни электронно-возбужденных состояний $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ составляет всего 770 пс, эксимеры в условиях рентгеновского облучения при используемых концентрациях порядка 1-10 мМ в данной системе образуются в результате рекомбинации ион-радикальной пары, так как этот канал не зависит от времени жизни электронно-возбужденных состояний [6].

Эксиплексы *N,N*-диметил-4-(перфторфенилэтинил)анилина и фторированных производных 1,4-бис(фенилэтинил)бензола

Для определения возможности образования эксиплексов молекулой $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ в условиях рентгеновского облучения были проведены эксперименты по исследованию радиационно-генерируемой люминесценции смесей $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ с различными типичными донорами или акцепторами электрона. Прежде всего была исследована смесь $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ с ДМА, поскольку последний является типичным компонентом

образующих эксиплексы донорно-акцепторных систем [14]. Было установлено, что спектр радиационно-генерируемой люминесценции смеси $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ с ДМА не отличается от люминесценции чистого $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$, что говорит о том, что в данной донорно-акцепторной системе эксиплексы не образуются. Это может быть связано со стерическими затруднениями, поскольку молекула $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ содержит в своей структуре достаточно объемный заместитель $-\text{NMe}_2$, а также пять атомов фтора во втором бензольном кольце. Кроме того, образованию возбужденных комплексов в этой системе могут препятствовать специфические энергетические характеристики используемых молекул, например, в смеси $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ с ДМА последний может не захватывать положительный заряд в связи с более высоким потенциалом ионизации ДМА, в сравнении с $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$.

Как уже отмечалось ранее, молекула $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ фактически содержит в своей структуре молекулу ДМА, поэтому, помимо возможности генерации эксимеров, представляет интерес исследовать возможность генерации эксиплексов в системах типа $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА/акцептор электрона}$ в условиях рентгеновского облучения. Для этого в качестве акцепторов электронов использовались различные синтезированные частично фторированные производные ДФА и БФЭБ, а именно 5F-ДФА, 10F-БФЭБ, а также 4F-БФЭБ. Как видно из Рис. 11, при добавлении к $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ в качестве партнера молекулы 10F-БФЭБ в спектре радиационно-генерируемой люминесценции появляется новая длинноволновая полоса эмиссии в районе 500 нм, что говорит об образовании возбужденных комплексов в данной системе. Аналогично образованию эксимеров в концентрированных растворах $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$, люминесценция эксиплексов в данной системе практически незаметна на фоне интенсивной собственной люминесценции $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ в районе 400 нм.

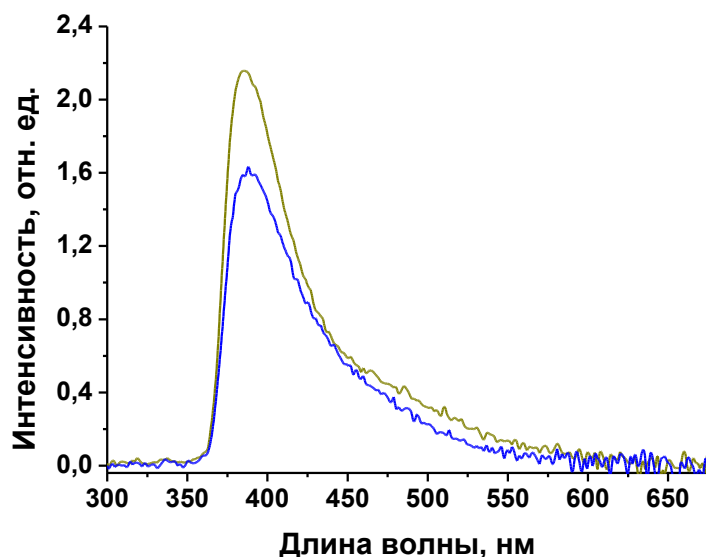


Рис. 11. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции раствора $2 \cdot 10^{-3}$ М $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ в *n*-додекане: чистый (синий) и с добавлением $2,4 \cdot 10^{-3}$ М 10F-БФЭБ (зеленый).

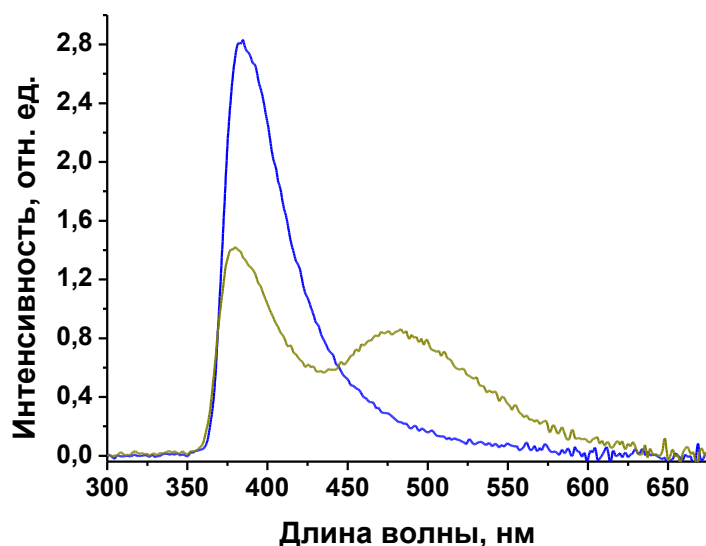


Рис. 12. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смесей $8 \cdot 10^{-4}$ М $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ и $2,4 \cdot 10^{-3}$ М 10F-БФЭБ в *n*-додекане (синий) и изооктане (зеленый).

Для уменьшения вклада нерекombинационной люминесценции, вызванной безызлучательным переносом энергии с молекулы растворителя на $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$, аналогично описанному выше подходу, вместо *n*-додекана в качестве растворителя был использован изооктан. Как видно из Рис. 12, использование изооктана позволяет значительно уменьшить интенсивность собственной люминесценции $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$, в результате чего в спектре становится отчетливо видна новая длинноволновая эмиссия эксиплекса в районе 500 нм. Стоит отметить, что в данной системе оба компонента смеси имеют достаточно короткое время люминесценции (770 ± 50 пс для $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$; 580 ± 50 пс для 10F-БФЭБ), что исключает возможность образования эксиплексов в объемной диффузионно-контролируемой реакции.

Аналогичная длинноволновая эксиплексная эмиссия была получена для смеси NMe_2 -5F-ДФА с 4F-БФЭБ в *n*-додекане. Использование 5F-ДФА в качестве партнера NMe_2 -5F-ДФА к видимому изменению спектра люминесценции не приводит, эксиплексы в условиях рентгеновского облучения в данной системе не образуются.

Эксиплексы 1-(перфторфенил-этинил)бензолаи *N,N*-диметиланилина

Для молекулы 5F-ДФА было показано, что она, подобно незамещенному дифенилацетилену, образует эксиплексы с ДМА в условиях рентгеновского облучения. Спектр радиационно-генерируемой люминесценции 1-(перфторфенил-этинил)бензола и *N,N*-диметиланилина в *n*-додекане приведены на Рис.13. В спектре люминесценции смеси отчетливо видна новая длинноволновая эмиссия эксиплекса с максимумом на 450 нм, интенсивность которой растет с увеличением концентрации 5F-ДФА в смеси.

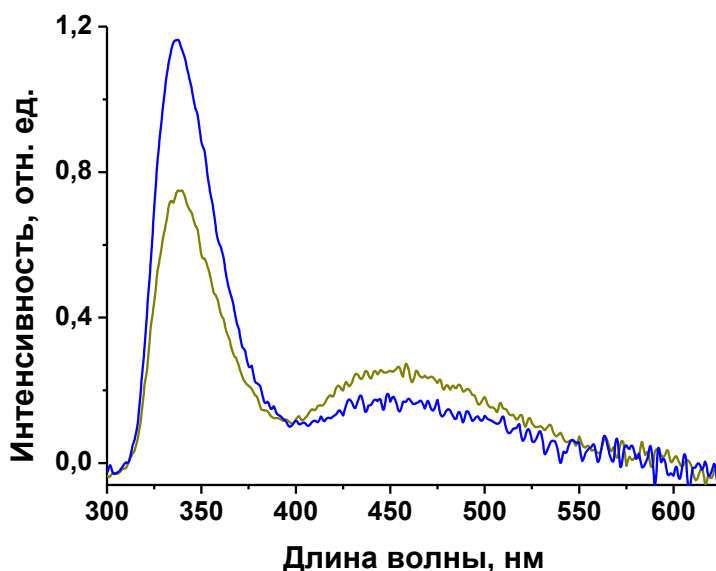


Рис. 13. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смесей $6 \cdot 10^{-3}$ М (зеленый) и $3 \cdot 10^{-3}$ М (синий) 5F-ДФА и $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА в *n*-додекане.

Исследование ион-радикалов синтезированных соединений с помощью МАРИ спектроскопии

Анион-радикал пентафторбензола с известными константами СТВ

Как было отмечено в литературном обзоре, одной из отличительных свойств перфторированных соединений являются большие константы СТВ на ядрах фтора, которые часто приводят к появлению в МАРИ спектрах дополнительных резонансных линий в ненулевом магнитном поле. Зная положения таких линий с помощью моделирования возможно определить константы СТВ в ион-радикалах исследуемых молекул.

Для отработки методики определения констант СТВ из экспериментального МАРИ спектра с помощью моделирования первоначально нами была исследована описанная в литературе молекула пентафторбензола (ПФБ). Согласно литературным данным [55], константы СТВ в анион-радикале ПФБ составляют $a_{2F} = 10,1$ мТл, $a_{2F} = 4,55$ мТл, $a_{1F} = 27,9$ мТл, $a_H = 0,4$ мТл.

На Рис. 14 представлен экспериментальный МАРИ спектр для раствора ПФБ в *n*-додекане. Рекомбинирующей парой в этом случае является анион-радикал ПФБ и катион-радикал растворителя. Функцию люминофора выполняет ПФБ. Как видно из рисунка МАРИ спектр данной системы состоит из интенсивной линии в нулевом магнитном поле, нарастающей широкой кривой магнитного эффекта, а также группы линий в ненулевом магнитном поле, которая состоит из двух линий в полях 9 мТл и 15,3 мТл, а также слабого «плечика» в районе 5,1 мТл.

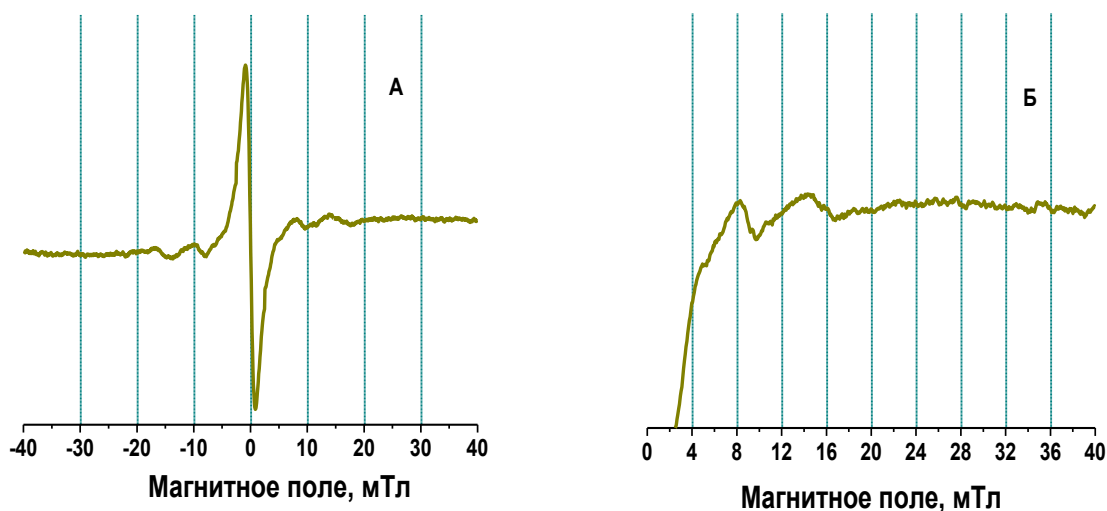


Рис. 14. Экспериментальный МАРИ спектр раствора $2 \cdot 10^{-4}$ М ПФБ в *n*-додекане, полученный при частоте модуляции 777 Гц и амплитуде модуляции 1 мТл.

Б. Увеличенный фрагмент этого же спектра в диапазоне от 0 до 40 мТл.

На Рис. 15 представлены экспериментальный и смоделированный МАРИ спектры для раствора ПФБ в *n*-додекане. Проведенное моделирование хорошо передает положение наблюдаемых в эксперименте линий в ненулевом магнитном поле и общую форму спектра. В качестве констант СТВ при моделировании использовались приведенные выше литературные значения констант в анион-радикале ПФБ.

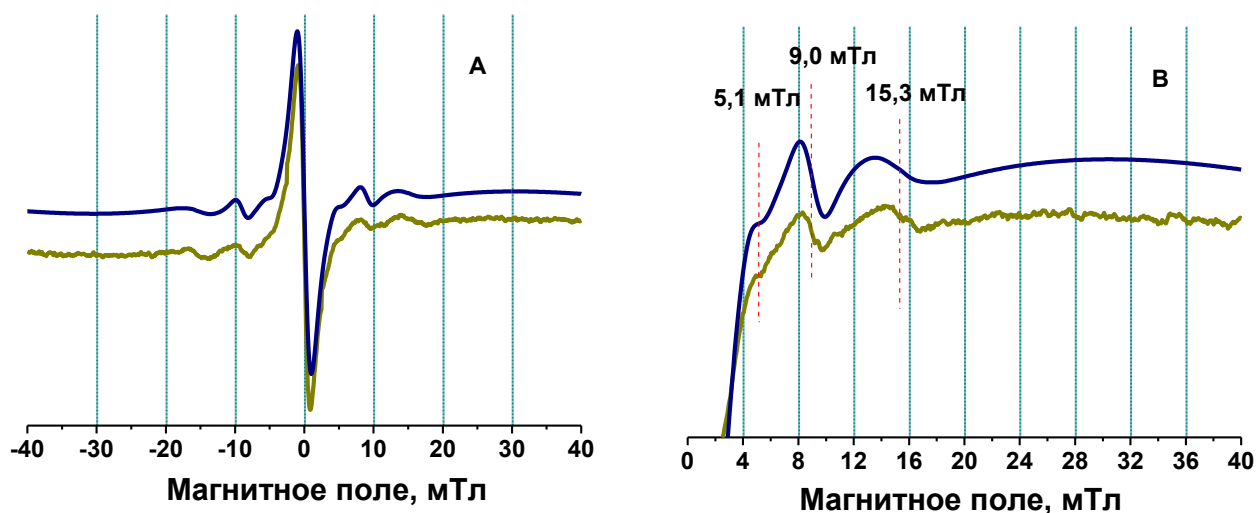


Рис. 15. А. Экспериментальный МАРИ спектр (нижняя кривая) для раствора $1 \cdot 10^{-2}$ М ПФБ в *n*-додекане и результат его моделирования (верхняя кривая). Для наглядности спектры смещены относительно друг друга по вертикали. При моделировании использовались следующие известные константы СТВ: $a_{2F}=10,1$ мТл, $a_{2F}=4,55$ мТл, $a_{1F}=27,9$ мТл, эффективное экспоненциальное время 4 нс.

Б. Увеличенный фрагмент этого же спектра в диапазоне от 0 до 40 мТл.

Моделирование проводилось в программе WolframMathematica 10. В условиях эксперимента спин-гамильтониан включает в себя только электронное Зеемановское

и сверхтонкое взаимодействия, все остальные взаимодействия либо усредняются, либо не вносят заметного вклада:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= g\beta H(S_{1z} + S_{2z}) + \vec{S}_1(A_1\vec{I}_1 + A_2(\vec{I}_2 + \vec{I}_3) + A_3(\vec{I}_4 + \vec{I}_5)) \\ &= g\beta H(S_{1z} + S_{2z}) + \vec{S}_1(A_1\vec{J}_1 + A_2\vec{J}_2 + A_3\vec{J}_3),\end{aligned}$$

где S_i операторы электронного спина, I_i операторы ядерного спина, J_i операторы полного ядерного спина в группах эквивалентных ядер.

При моделировании молекула ПФБ рассматривалась как три группы эквивалентных ядер фтора, константы СТВ во втором партнере заметно меньше констант СТВ на ядрах фтора в анион-радикале ПФБ и ими можно пренебречь. Приведенный выше гамильтониан сохраняет полный спин в группах эквивалентных ядер J_1, J_2, J_3 , а также суммарную проекцию всех спинов на ось z : $M = S_{1z} + S_{2z} + J_{1z} + J_{2z} + J_{3z}$, что позволяет правильным выбором базиса (квантовые числа – проекции спинов S_1, S_2, J_1, J_2, J_3) привести матрицу гамильтониана (128 состояний) к блочно-диагональному виду с максимальным размером блока в 18 состояний.

Для расчета МАРИ спектра необходимо определить вероятность нахождения спиновой системы в синглетном состоянии $\rho_{ss}(t, H)$ в момент времени t во внешнем магнитном поле H [45]. Для этого для каждого подблока гамильтониана численно определялись наборы собственных чисел и собственных векторов в текущем магнитном поле H . Далее в исходном базисе записывались все электронно-синглетные состояния пары внутри данного подблока в начальный момент времени, после чего они переводились в собственный базис гамильтониана. Эволюция электронно-синглетных состояний во времени учитывалась стандартным образом с помощью умножения на $\exp(-\frac{i \cdot E_n(H) \cdot t}{\hbar})$, где $E_n(H)$ – энергия соответствующего состояния в магнитном поле H . Полученные таким образом $\psi_s(t, H)$, проецировались обратно на все синглетные состояния в данном подблоке и суммировались по всем синглетам внутри подблока, что эквивалентно усреднению по всем возможным начальным состояниям. Далее определенные для каждого подблока $\rho_{ss}(t, H)$ суммировались в искомую вероятность нахождения спиновой системы в синглетном состоянии.

Наконец, полученная полная величина $\rho_{ss}(t, H)$ интегрировалась с кинетикой рекомбинации $f(t)$, что дает выход синглетов $G(H)$:

$$G(H) = \int \rho_{ss}(t, H) \cdot f(t) dt, \quad f(t) = e^{-t/\tau},$$

где τ – эффективное время жизни ион-радикальной пары.

В качестве кинетики рекомбинации в данном случае использовался простейший вариант – экспоненциальная функция, которая позволяет заменить численное интегрирование по приведенной выше формуле на аналитическое выражение для $G(H)$. Первая производная по магнитному полю от выхода синглетов является конечным итогом моделирования, который сравнивается с экспериментально наблюдаемым МАРИ спектром.

Анион-радикалы синтезированных соединений

Далее были исследованы ион-радикалы синтезированных фторированных производных ДФА и БФЭБ. На Рис. 16 представлен экспериментальный МАРИ спектр для раствора $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ и дейтеробензола в *n*-додекане. Рекомбинирующей парой в этом случае являются анион-радикал $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ и катион-радикал дейтеробензола. Функцию люминофора выполняет $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ (квантовый выход в циклогексане 0,20). Как видно из Рис. 16, МАРИ спектр данной системы состоит из интенсивной линии в нулевом магнитном поле, нарастающей широкой кривой магнитного эффекта, группы линий в ненулевом магнитном поле, которая состоит из двух линий в полях 5 мТл и 8,5 мТл, а также слабого «плечика» на 2,8 мТл.

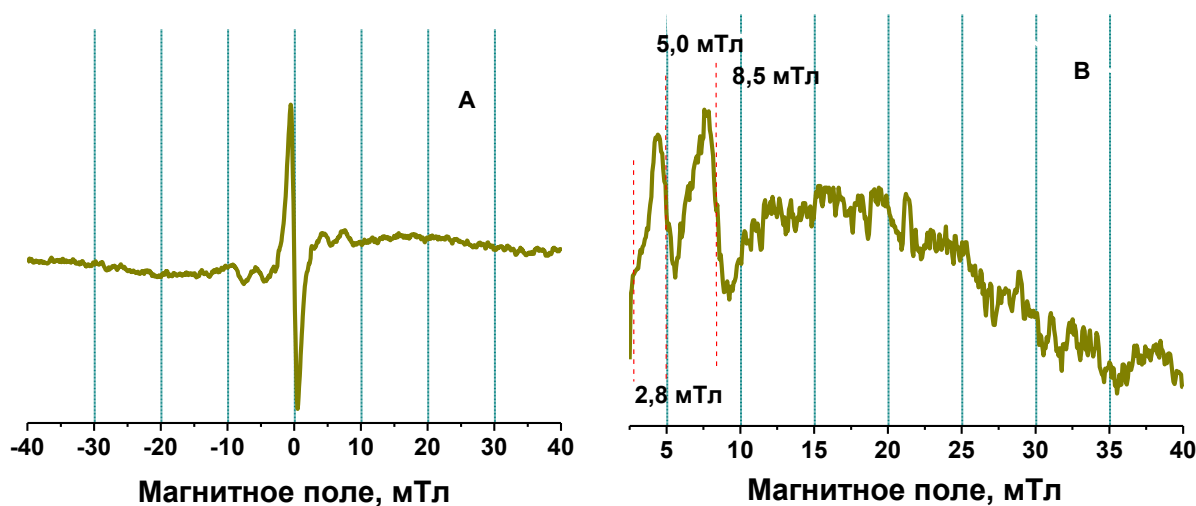


Рис. 16. А. Экспериментальный МАРИ спектр для раствора смеси $2 \cdot 10^{-4}$ М $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ и $5 \cdot 10^{-2}$ М C_6D_6 в *n*-додекане при частоте модуляции 777 Гц и амплитуде модуляции 1 мТл.

В. Увеличенный фрагмент этого же спектра в диапазоне от 0 до 40 мТл.

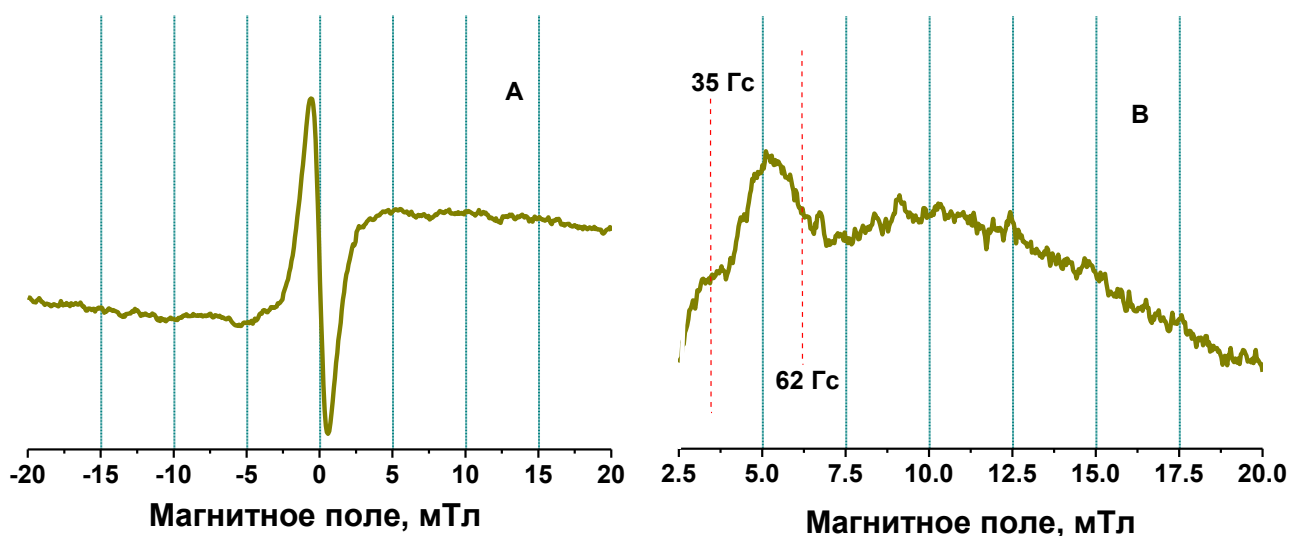


Рис. 17. А. Экспериментальный МАРИ спектр для раствора смеси $1 \cdot 10^{-2}$ М 5F-ДФА и $1 \cdot 10^{-3}$ М n ТФ- d_{14} в n -додекане при частоте модуляции 777 Гц и амплитуде модуляции 1 мТл.

В. Увеличенный фрагмент этого же спектра в диапазоне от 2,5 до 20 мТл.

На Рис. 17 представлен экспериментальный МАРИ спектр для смеси раствора 5F-ДФА и дейтерированного n -терфенила в n -додекане. Рекомбинирующей парой в этом случае являются анион-радикал 5F-ДФА и катион-радикал дейтерированного n -терфенила. Функцию люминофора выполняет дейтерированный n -терфенил, так как 5F-ДФА имеет очень низкий квантовый выход люминесценции. МАРИ спектр данной системы состоит из линии в нулевом магнитном поле, нарастающей широкой кривой магнитного эффекта, а также двух линий в ненулевом магнитном поле, а именно в поле 3,5 мТл и 6,2 мТл.

Аналогично ПФБ, были получены модельные спектры для исследуемых систем. На Рис. 18 можно заметить, что проведенное моделирование хорошо передает положение наблюдаемых в эксперименте линий в ненулевом магнитном поле, а также общую форму спектра. Таким образом, с помощью моделирования были определены наборы констант СТВ в анион-радикалах NMe_2 -5F-ДФА и 5F-ДФА, которые составили и $A_{1F}=15$ мТл, $A_{2F}=5,6$ мТл, $A_{2F}=2,8$ мТл и $A_{1F}=9,6$ мТл, $A_{2F}=3,8$ мТл, $A_{2F}=2,1$ мТл, соответственно.

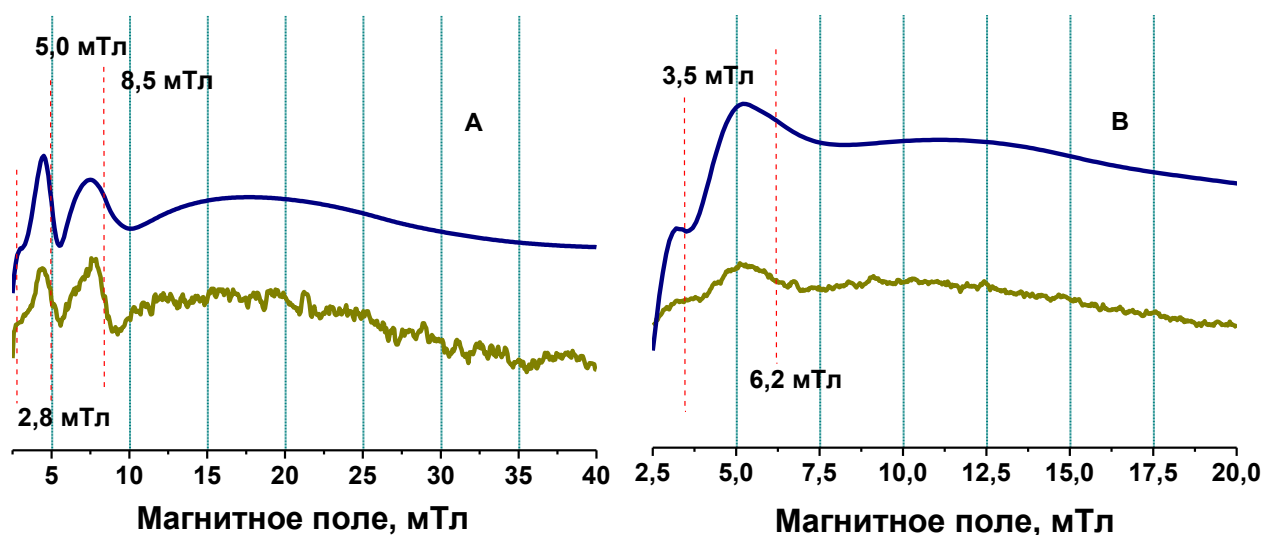


Рис. 18. А. Экспериментальный МАРИ спектр (нижняя кривая) для смеси $2 \cdot 10^{-4}$ М $\text{NMe}_2\text{-5F-ДФА}$ и $5 \cdot 10^{-2}$ М дейтеробензола в *n*-додекане и результат его моделирования (верхняя кривая). Для наглядности спектры смещены относительно друг друга по вертикали. При моделировании использовались следующие константы СТВ: $a_{2\text{F}} = 5,6$ мТл, $a_{2\text{F}} = 2,8$ мТл, $a_{1\text{F}} = 15$ мТл, эффективное экспоненциальное время 7 нс.

В. Экспериментальный МАРИ спектр (нижняя кривая) для смеси $1 \cdot 10^{-2}$ М 5F-ДФА и $1 \cdot 10^{-3}$ М *n*ТФ- d_{14} в *n*-додекане и результат его моделирования (верхняя кривая). Для наглядности спектры смещены относительно друг друга по вертикали. При моделировании использовались следующие константы СТВ: $a_{2\text{F}} = 3,8$ мТл, $a_{2\text{F}} = 2,1$ мТл, $a_{1\text{F}} = 9,6$ мТл, эффективное экспоненциальное время 6 нс.

Таким образом, в данной дипломной работе были синтезированы, очищены и охарактеризованы четыре частично фторированные производные 1-(фенилэтинил)-бензола и 1,4-бис-(фенилэтинил)-бензола. Были исследованы их люминесцентные свойства, получены спектры радиационно-генерируемой люминесценции смесей данных молекул с различными донорами и акцепторами электронов, а также с помощью метода МАРИ спектроскопии были определены константы СТВ в анион-радикалах.

Результаты и выводы

- По реакции кросс-сочетания Соногаширы были синтезированы несколько частично фторированных производных толана и 1,4-бис(фенилэтинил)бензола, а именно (перфторфенилэтинил)бензол (5F-ДФА), *N,N*-диметил-4-(перфторфенилэтинил)анилин (NMe_2 -5F-ДФА), 1,4-бис(перфторфенил-этинил)бензол (10F-БФЭБ).

- Для синтезированных молекул были определены квантовые выходы люминесценции и времена жизни возбужденных состояний в циклогексане, которые составили 0,20, 0,65 и 0,01; 800, 600 пс и 0,01; < 200 пс для 5F- NMe_2 -ДФА, 10F-БФЭБ и 5F-ДФА, соответственно.

- Было установлено, что NMe_2 -5F-ДФА в условиях рентгеновского облучения образует эксимеры в концентрированных растворах, а также эксиплексы с различными фторированными производными 1,4-бис(фенилэтинил)бензола.

- Было показано, что 5F-ДФА, подобно незамещенному толану, образует эксиплексы с *N,N*-диметиланилином в условиях рентгеновского облучения.

- С помощью МАРИ спектроскопии были определены константы сверхтонкого взаимодействия на ядрах фтора в анион-радикалах исследуемых молекул NMe_2 -5F-ДФА и 5F-ДФА. Константы СТВ составили $A_{1F} = 15$ мТл, $A_{2F} = 5,6$ мТл, $A_{3F} = 2,8$ мТл и $A_{1F} = 9,6$ мТл, $A_{2F} = 3,8$ мТл, $A_{3F} = 2,1$ мТл для 5F- NMe_2 -ДФА и 5F-ДФА, соответственно.

Список литературы

- [1] Birks J.B., Munro I.H. The fluorescence lifetimes of aromatic molecules // in Progress in reaction kinetics, Vol. 4. – ed. Porter G. – Pergamon Press, Oxford, 1969. – P. 239-303.
- [2] Anisimov O.A. Ion pairs in liquids // in Radical Ionic Systems: Properties in Condensed Phases – ed. Lund A., Shiotani M. – Springer, Netherlands, 1991. – Ch. 10. – P. 285-309.
- [3] Molin Y.N. Radiation chemistry under magnetic fields. Spin coherence effects // in Studies in Physical and Theoretical Chemistry – ed. Jonah C.D., Madhava Rao B.S. – Elsevier, Netherlands, 2001. – P. 67-82.
- [4] Stass D.V., Anishchik S.V., Verkhovlyuk V.N. Coherent spin control of radiation-generated radical ion pairs in liquid alkanes // in Selectivity, control, and fine tuning in high-energy chemistry – ed. Stass D.V., Feldman V.I. – Research Signpost, Kerala, 2011. – Ch. 6. – P. 143-190.
- [5] Kalneus E.V., Melnikov A.R., Korolev V.V., Ivannikov V.I., Stass D.V. A low-field magnetically affected reaction yield (MARY) spectrometer with spectral fluorescence resolution // Appl. Magn. Reson. – 2013. – Vol. 44. – №. 1-2. – P. 81-96.
- [6] Melnikov A.R., Kalneus E.V., Korolev V.V., Dranov I.G., Kruppa A.I., Stass D.V. Highly efficient exciplex formation via radical ion pair recombination in X-irradiated alkane solutions for luminophores with short fluorescence lifetimes // Photochem. Photobiol.Sci. – 2014. – Vol. 13. – №. 8. – P. 1169-1179.
- [7] Desrosiers M.F., Trifunac A.D. Detection of aromatic radical cation aggregates in pulse radiolysis in alkane solutions. Time-resolved fluorescence detected magnetic resonance // Chem. Phys. Lett. – 1985. – Vol. 121. – №. 4-5. – P. 382-385.
- [8] Okazaki M., Tai Y., Nakagaki R., Nunome K., Toriyama K. Excimer formation of pyrene as a probe to investigate the recombination of geminate pairs: ODESr and fluorescence study of dilute pyrene in squalane // Chem. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 166. – №. 3. – P. 227-232.
- [9] Birks J.B., Christophorou L.G. Resonance interactions of fluorescent organic molecules in solution // Nature. – 1962. – Vol. 196. – №. – P. 33-35.
- [10] Mataga N., Okada T., Ezumi K. Fluorescence of pyrene-N, N-dimethylaniline complex in non-polar solvent // Mol. Phys. – 1966. – Vol. 10. – №. 2. – P. 203-204.
- [11] Ottolenghi M. Charge-transfer complexes in the excited state. Laser photolysis studies // Acc. Chem. Res. – 1973. – Vol. 6. – №. 5. – P. 153-160.

- [12] Richert S., Rosspeintner A., Landgraf S., Grampp G., Vauthey E., Kattnig D.R. Time-resolved magnetic field effects distinguish loose ion pairs from exciplexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – №. 40. – P. 15144-15152.
- [13] Mataga N., Okada T., Yamamoto N. Electronic processes in hetero-excimers and the mechanism of fluorescence quenching // *Chem. Phys. Lett.* – 1967. – Vol. 1. – №. 4. – P. 119-121.
- [14] Chandross E.A., Ferguson J. Mixed excimer fluorescence; the importance of charge transfer interaction // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 47. – №. 8. – P. 2257-2261.
- [15] Tavares M.A.F. Excited molecular complexes of aromatic hydrocarbons // *Trans. Faraday Soc.* – 1970. – Vol. 66. – №. – P. 2431-2438.
- [16] Mataga N., Miyasaka H. Electron transfer and exciplex chemistry // in *Advances in Chemical Physics: Electron Transfer: from Isolated Molecules to Biomolecules. Part 2, Volume 107.* – ed. Jortner J., Bixon M. – Wiley, New York, 1999. – P. 431-496.
- [17] Melnikov A.R., Kalneus E.V., Korolev V.V., Dranov I.G., Stass D.V. Exciplex formation upon recombination of radiation-generated radical ion pairs in nonpolar solutions // *Dokl. Phys. Chem.* – 2013. – Vol. 452. – №. 2. – P. 257-260.
- [18] Berlman I.B., *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules* // Academic Press, New York – 1971. – 467 P.
- [19] Melnikov A.R., Kalneus E.V., Korolev V.V., Sherin P.S., Borovkov V.I., Stass D.V. Estimation of the fluorescence lifetime for optically inaccessible exciplexes in nonpolar solutions under ionizing irradiation // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2016. – Vol. 15. – №. 6. – P. 767-778.
- [20] Melnikov A.R., Verkhovlyuk V.N., Kalneus E.V., Korolev V.V., Borovkov V.I., Sherin P.S., Davydova M.P., Vasilevsky S.F., Stass D.V. Estimation of the fraction of spin-correlated radical ion pairs in irradiated alkanes using magnetosensitive recombination luminescence from exciplexes generated upon recombination of a probe pair // *Z. Phys. Chem.* – 2017. – Vol. 231. – №. 2. – P. 239-267.
- [21] Melnikov A.R., Davydova M.P., Sherin P.S., Korolev V.V., Stepanov A.A., Kalneus E.V., Benassi E., Vasilevsky S.F., Stass D.V. X-ray generated recombination exciplexes of substituted diphenylacetylenes with tertiary amines: A versatile experimental vehicle for targeted creation of deep-blue electroluminescent systems // *J. Phys. Chem. A.* – 2018. – Vol. 122. – №. 5. – P. 1235-1252.
- [22] Nepomnyashchii, A. B., Bard, A. J., Leland, J. K., Debad, J. D., Sigal, G. B., Wilbur, J. L.,

- Wohlstadter, J. N. Chemiluminescence, electrogenerated // *Encycl. Anal. Chem.* – 2006. – P. 1-12.
- [23] Keszthelyi C.P., Bard A.J. Electrogenated chemiluminescence. XV. On the formation of excimers and exciplexes in ECL // *Chem. Phys. Lett.* – 1974. – Vol. 24. – №. 2. – P. 300-304.
- [24] Ketter J.B., Wightman R.M. Tuning emissive states in electrogenerated chemiluminescence // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – №. 32. – P. 10183-10189.
- [25] Weller A., Zachariasse K. Direct hetero-excimer formation from radical ions // *Chem. Phys. Lett.* – 1971. – Vol. 10. – №. 5. – P. 590-594.
- [26] Park S.M., Bard A.J. Electrogenated chemiluminescence. XXII. Generation of exciplexes in the radical ion reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97. – №. 11. – P. 2978-2985.
- [27] Kalneus E.V., Stass D.V., Molin Y.N. Typical applications of MARY spectroscopy: Radical ions of substituted benzenes // *Appl. Magn. Reson.* – 2005. – Vol. 28. – №. 3-4. – P. 213-229.
- [28] Weller A., Nolting F., Staerk H. A quantitative interpretation of the magnetic field effect on hyperfine-coupling-induced triplet formation from radical ion pairs // *Chem. Phys. Lett.* – 1983. – Vol. 96. – №. 1. – P. 24-27.
- [29] Дзюба, С.А., Основы магнитного резонанса. Часть 1: спектры магнитного резонанса. – Новосибирск.: Изд. НГУ, 1994. – 108 с.
- [30] Schastnev P.V., Shchegoleva L.N. Molecular distortions in ionic and excited states. – CRC Press, 1995. – 108 с.
- [31] Sukhenko S.A., Purtov P.A., Salikhov K.M. The manifestation of energy level intersection for radical-pair spins in magnetic effects and in the effects of magnetic nuclear polarization // *Sov. J. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 2. – P. 29-34.
- [32] Kalneus E.V., Stass D.V., Ivanov K.L., Molin Y.N. A MARY study of radical anions of fluorinated benzenes // *Mol. Phys.* – 2006. – Vol. 104. – №. 10-11. – P. 1751-1763.
- [33] Anisimov O.A. Optical detection of the ESR spectrum of hexafluorobenzene anion-radicals in squalane at room temperature / O.A. Anisimov, V.M. Grigoryants, Y.N. Molin // *Chem. Phys. Lett.* – 1980. – Vol. 74. – №. 1. – P. 15-18.
- [34] Lozovoy V.V., Grigoryants V.M., Anisimov O.A., Molin Y.N., Schastnev P.V., Shchegoleva L.N., Bilkis I.I., Shteingarts V.D. The hfi parameters and structure of radical-anions of substituted tetra-and pentafluorobenzenes. Theory and experiment (OD ESR) // *Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 112. – №. 3. – P. 463-471.

- [35] Anisimov O.A., Grigoryants V.M., Molchanov V.K., Molin Y.N. Optical detection of ESR absorption of short-lived ion-radical pairs produced in solution by ionizing radiation // *Chem. Phys. Lett.* – 1979. – Vol. 66. – №. 2. – P. 265-268.
- [36] Molin Y.N., Anisimov O.A. Optical detection of ESR spectra from short-lived radical-ion pairs in spurs under radiolysis // *Radiat. Phys. Chem.* – 1983. – Vol. 21. – №. 1. – P. 77-82.
- [37] Trifunac A.D., Smith J.P. Optically detected time resolved EPR of radical ion pairs in pulse radiolysis of liquids // *Chem. Phys. Lett.* – 1980. – Vol. 73. – №. 1. – P. 94-97.
- [38] Anishchik S.V., Grigoryants V.M., Shebolaev I.V., Chernousov Y.D., Anisimov O.A., Molin Y.N. Pulsed X-ray fluorometer with nanosecond resolution // *Instrum. Exp. Tech.* – 1990. – Vol. 32. – №. 4. – P. 813-815.
- [39] Borovkov V.I., Stass D.V., Bagryansky V.A., Molin Y.N. Study of spin-correlated radical ion pairs in irradiated solutions by optically detected EPR and related techniques // in *Applications of EPR in Radiation Research* – ed. Lund A., Shiotani M. – Springer International Publishing, 2014. – Ch. 17. – P. 629-663.
- [40] Klein J., Voltz R. Time-resolved optical detection of coherent spin motion for organic-radical-ion pairs in solution // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. – Vol. 36. – №. 20. – P. 1214.
- [41] Stass D.V., Tadjikov B.M., Molin Y.N. Manifestation of quantum coherence upon recombination of radical ion pairs in weak magnetic fields. Systems with equivalent nuclei // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 235. – №. 5. – P. 511-516.
- [42] Saik V.O., Lipsky S. Magnetic field effects on recombination fluorescence: Comparison of VUV and fast electron excitation // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 264. – №. 6. – P. 649-654.
- [43] Werst D.W. Solvent effects in nonpolar solvents: radical anion reactions // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – Vol. 202. – №. 1-2. – P. 101-107.
- [44] Stass D.V., Lukzen N.N., Tadjikov B.M., Grigoryantz V.M., Molin Y.N. Ion-molecular charge transfer reactions of hexafluorobenzene and cis-decalin in nonpolar solutions studied by linewidth broadening in MARY spectra // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 243. – №. 5. – P. 533-539.
- [45] Stass D.V., Lukzen N.N., Tadjikov B.M., Molin Y.N. Manifestation of quantum coherence upon recombination of radical ion pairs in weak magnetic fields. Systems with non-equivalent nuclei // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 233. – №. 4. – P. 444-450.
- [46] Kalneus E.V., Kipriyanov A.A., Purtov P.A., Stass D.V., Molin Y.N. Specific MARY spectrum from radical anion of pentafluorobenzene // *Appl. Magn. Reson.* – 2006. – Vol. 30. –

№. 3-4. – P. 549-554.

[47] Blinkova S.V., Shchegoleva L.N., Beregovaya I.V., Vyushkova M.M., Bagryansky V.A., Molin Y.N. Intramolecular dynamics of the 1,2,4-trifluorobenzene radical anion: An optically detected EPR and quantum chemistry study // *Appl. Magn. Reson.* – 2011. – Vol. 41. – №. 2-4. – P. 229-238.

[48] Borovkov V.I., Beregovaya I.V., Shchegoleva L.N., Blinkova S.V., Ovchinnikov D.A., Gurskaya L.Y., Shteingarts V.D., Bagryansky V.A., Molin Y.N. Structure and stability of pentafluoroaniline and 4-aminononafluorobiphenyl radical anions: Optically detected electron paramagnetic resonance, time-resolved fluorescence, time-resolved magnetic field effect, and quantum chemical study // *J. Phys. Chem. A.* – 2015. – Vol. 119. – №. 31. – P. 8443-8451.

[49] Jukes A.E., Dua S.S., Gilman H. Polyhalo-organometallic and-organometalloidal compounds XVIII. bis(polyhaloaryl)acetylenes via organocopper compounds // *J. Organometal. Chem.* – 1968. – Vol. 12. – №. 3. – P. 44-46.

[50] Zeidan T.A., Kovalenko S.V., Manoharan M., Clark R.J., Ghiviriga I., Alabugin I.V. Triplet acetylenes as synthetic equivalents of 1,2-bicarbenes: Phantom n,π^* state controls reactivity in triplet photocycloaddition // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – №. 12. – P. 4270-4285.

[51] Johnson S. A., Liu F.-Q., Suh M.C., Zu'rcher S., Haufe M., Shane S. H., Tilley T.D. Regioselective coupling of pentafluorophenyl substituted alkynes: Mechanistic insight into the zirconocene coupling of alkynes and a facile route to conjugated polymers bearing electron-withdrawing pentafluorophenyl substituents // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol.125. – №. 14. – P. 4199–4211.

[52] Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines // *Tetrahedron Lett.* – 1975. – Vol. 16. – №. 50. – P. 4467-4470.

[53] Yadong Z., Jianxun W. A convenient synthesis of fluoro-aromatic acetylene derivatives // *J. Fluorine Chem.* – 1990. – Vol. 47. – №. 3. – P. 533-535.

[54] Dai C., Nguyen P., Marder T.B., Scott A.J., Clegg W., Vineyde C. Control of single crystal structure and liquid crystal phase behaviour via arene–perfluoroarene interactions // *Chem. Commun.* – 1999. – №. 24. – P. 2493-2494.

[55] Yim M.B., Wood D.E. Free radicals in an adamantane matrix. XII. EPR and INDO study of $\sigma^*-\pi^*$ crossover in fluorinated benzene anions // *Journal of the American Chemical Society.* – 1976. – Vol. 98. – №. 8. – P. 2053-2059.