

О.В. Долгова, Н.Ю. Васильева, И.В. Соколова,  
Н.Н. Светличная, Л.Г. Самсонова

## Влияние объемных третбутильных заместителей в *пара*-положении на первичные фотопроцессы в стильбене

Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова при ТГУ, г. Томск

Поступила в редакцию 17.12.2003 г.

Введение объемных третбутильных заместителей стабилизирует геометрию молекул в плоской *транс*-форме. А введение симметрично двух заместителей в *пара*-положении приводит к изменению флуоресцентных и генерационных свойств. Уменьшается вероятность *транс* → *цис*-изомеризации в III и увеличивается вероятность *цис* → *транс*-изомеризации в IV, молекула переходит в люминесцирующую форму. Как следствие, при таком замещении возрастают в несколько раз излучательные свойства замещенных молекул.

### Введение

Благодаря «нежесткой» структуре молекулы стильбена ( $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$ ) при возбуждении светом возможны повороты фенильных колец относительно двойной связи, в результате чего конкурируют радиационные и безызлучательные процессы. Одним из первичных сверхбыстрых фотопроцессов в стильбене является *фотоизомеризация*, протекающая за фемтосекундный интервал и приводящая к слабой флуоресценции и генерации соединения (квантовый выход флуоресценции ~ 0,03–0,08 в зависимости от свойств среды [1–3]).

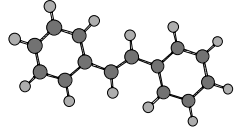
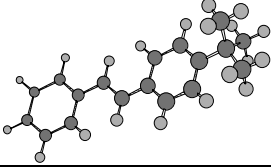
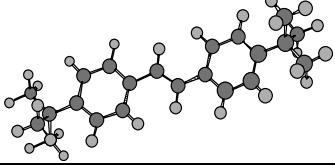
Ранее нами был проведен обзор различных механизмов этой реакции для стильбена, в частности описаны синглетные и триплетные механизмы [4]. Один из общепринятых путей изомеризации *транс*-стильбена — поворот фенильных колец вокруг этиленовой связи в  $S_1^*$  состоянии  $\pi\pi^*$ -природы. Потенциальный барьер вращательного движения в первом возбужденном состоянии для *транс*-стильбена

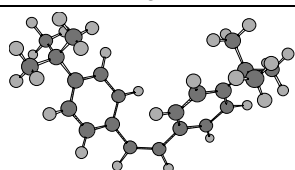
настолько мал (~ 14 кДж/моль для *транс*-формы и ~ 5 кДж/моль для *цис*-формы [3]), что только внешние условия эксперимента определяют возможность получения флуоресценции и генерации соединения и его замещенных. В работах [5, 6] подробно описываются факт получения генерации *транс*-стильбена и условия этого эксперимента.

На первичные фотопроцессы в стильбене и его спектрально-люминесцентные свойства эффективное влияние также оказывает введение заместителей различной геометрии и природы. В [5, 7] было показано влияние положения стерического заместителя (исследовались метил-замещенные структуры в различных положениях), а также природы заместителя на свойства молекулы.

Настоящая статья посвящена изучению влияния объемных третбутильных заместителей на реакцию фотоизомеризации и изменению спектрально-люминесцентных свойств молекулы стильбена. Структура исследуемых объектов представлена в табл. 1.

Таблица 1

Структура исследуемых молекул			
Соединение	Название	Структура	Заместители
1	2	3	4
I	<i>Транс</i> -стильбен		—
II	4- <i>Транс</i> -третбутил-стильбен		<i>пара</i> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
III	4,4'- <i>Транс</i> -дитретбутил-стильбен		<i>пара</i> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

1	2	3	4
IV	4,4'- <i>Цис</i> -дитретбутил-стильбен		<i>para</i> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Экспериментальная методика исследования спектрально-люминесцентных свойств и схема установки приведены и подробно описаны в [5]. Для понимания наблюдаемых свойств соединений были проанализированы фотопроцессы, протекающие в молекуле стильбена (I) и его третбутил-замещенных (II–IV), используя теоретические методы квантовой химии, а также рассмотрено влияние безызлучательных процессов на тушение люминесценции.

Для оптимизации геометрии выбранных объектов использовался пакет программ ChemOffice 6.0 (включающий Chem3D Pro 5.0 и ChemDraw Pro 5.0), который дает возможность моделировать и анализировать химические структуры и обладает удобным графическим интерфейсом. В программе Chem3D Pro 5.0 заложены методы, используемые для проведения квантово-химических расчетов, основанные на молекулярной механике, а также полуэмпирические методы (AM1, PM3, MINDO/3, MNDO, MNDO-d) для оптимизации модели, конформационного поиска, молекулярной динамики и др. [8]. Спектрально-люминесцентные свойства были рассчитаны оригинальными программами, разработанными на основе квантово-химического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием со спектроскопической параметризацией (ЧПДП/С) [9–11]. Такой комплексный подход позволил провести конформационный анализ выбранных объектов, построить их схемы энергетических уровней и оценить константы скоростей различных фотопроцессов в молекулах после возбуждения светом.

## Результаты и их обсуждение

Как правило, введение заместителей метильного и бутильного типа не оказывает влияния на природу полос поглощения, приводя их к уширению и размытию колебательной структуры, а также к bathochromному сдвигу [12]. Основная роль этих заместителей – изменение геометрии молекулы, что влечет за собой изменение фотофизических и спектрально-люминесцентных свойств исходного соединения.

В табл. 2 представлены экспериментальные спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых соединений в растворах этанола и гексана. Как видно, максимум длинноволновой полосы в спектрах поглощения растворов стильбена и его замещенных лежит в области 300–320 нм с частично разрешенной колебательной структурой. Для всех исследуемых соединений наблюдаются нарушение зеркальной симметрии в спектрах поглощения и флуоресценции и большой стоксов сдвиг  $\Delta\nu \sim 4000 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о перестройке геометрии молекул в возбужденном состоянии [13].

*Транс*-стильбен (I) – слабо флуоресцирующее соединение с квантовым выходом 0,05 в этаноле и 0,11 в гексане (табл. 2). Введение двух объемных третбутильных заместителей в *para*-положение практически не изменяет вид спектров по отношению к самому *транс*-стильбену, однако приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции практически в 3 раза (для молекулы III 0,18 в этаноле и 0,31 в гексане).

*Цис*-форма стильбена не флуоресцирует из-за практически безбарьерной фотоизомеризации. Появление флуоресценции у *цис*-формы IV (с квантовым выходом 0,16 в этаноле и 0,2 в гексане) указывает на важную роль объемных заместителей в реакции изомеризации. Кроме того, молекула IV генерировала лазерное излучение (наблюдалось 1–2 импульса).

Расчитанные спектральные характеристики для *транс*-стильбена приведены в табл. 3 и 4, а схема электронно-возбужденных состояний на рис. 1, где стрелками показаны различные фотопроцессы в молекуле и их константы (полные данные по расчету плоского *транс*-стильбена изложены в работе [4]).

Длинноволновую полосу поглощения формирует интенсивный  $\pi\pi^*$ -переход  $S_0 \rightarrow S_1^*$  с длиной волны 292 нм и силой осциллятора  $\sim 1,21$ . Согласно расчету радиационная константа из состояния  $S_1^*$  составила  $\sim 10^9 \text{ с}^{-1}$ , а константа безызлучательной внутренней конверсии в состояние  $S_0 \sim 10^4 \text{ с}^{-1}$ .

Таблица 2

Спектрально-люминесцентные свойства *транс*-стильбена и его замещенных, полученные экспериментально в этаноле и гексане

Соединение	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм		$\epsilon \cdot 10^{-3}$ , л/(моль · см)		$\lambda_{\text{фл}}$ , нм		Ф <sub>фл</sub>		$\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup>	
	этанол	гексан	этанол	гексан	этанол	гексан	этанол	гексан	этанол	гексан
I	308	308	25,8	30,8	348	346	0,05	0,11	3200	3600
II	313	312	31,4	40,0	354	355	0,06	0,07	3660	3930
III	316	315	35,0	29,3	358	358	0,18	0,31	3760	3770
IV	304	304	11,0	27,5	359	357	0,16	0,2	5030	4840

Таблица 3

Энергии ( $\epsilon_j$ ) и типы молекулярных орбиталей (МО), энергии ( $E_i$ ) и природа электронных  $S_0 \rightarrow S_i$ -переходов, конфигурационное (КВ) разложение в плоской молекуле I\*

Номер МО	$\epsilon_j$ , эВ	Номер и тип перехода	$E_i$ , см <sup>-1</sup>	КВ-разложение
32	-9,30	1 $\pi\pi^*$	34294	$0,968 34 \rightarrow 35\rangle + 0,150 34 \rightarrow 36\rangle + 0,164 31 \rightarrow 38\rangle$
33	-9,30	2 $\pi\pi^*$	36202	$0,665 34 \rightarrow 37\rangle + 0,477 32 \rightarrow 35\rangle + 0,397 31 \rightarrow 36\rangle$
34(НСМО)**	-7,68	3 $\pi\pi^*$	36206	$0,647 34 \rightarrow 36\rangle - 0,490 33 \rightarrow 35\rangle + 0,386 31 \rightarrow 37\rangle$
35(ВЗМО)***	0,41	4 $\pi\sigma^*$	38845	$0,955 34 \rightarrow 39\rangle + 0,241 31 \rightarrow 40\rangle - 0,146 29 \rightarrow 39\rangle$
36	1,58	5 $\pi\sigma^*$	41203	$0,929 34 \rightarrow 40\rangle + 0,283 31 \rightarrow 39\rangle - 0,138 31 \rightarrow 44\rangle$

\* Теоретические значения, рассчитанные методом ЧПДП/С. \*\* Низшая свободная молекулярная орбиталь. \*\*\* Высшая занятая молекулярная орбиталь.

Таблица 4

Спектральные характеристики и константы скоростей фотопроцессов в плоской молекуле *транс*-стильбена, рассчитанные методом ЧПДП/С (ФК-состояние)

Состояние ( $S_i$ )	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	Природа состояния	Сила осциллятора	Константы, с <sup>-1</sup>
$S_1$	292	$\pi\pi^*$	1,210	
$S_2$	276	$\pi\pi^*$	0,029	$k_r(S_1 \rightarrow S_0) = 10^9$
$S_3$	276	$\pi\pi^*$	0,041	$k_{ic}(S_1 \rightarrow S_0) = 10^4$
$S_4$	257	$\pi\sigma^*$	0,000	$k_{isc}(S_1 \rightarrow T_7) = 7 \cdot 10^8$
$S_5$	243	$\pi\sigma^*$	0,002	

Наряду с безызлучательной дезактивацией энергии синглетного состояния возможна эффективная интеркомбинационная конверсия в  $T_7^*$ -состояние за счет безызлучательного канала:  $S_1\pi\pi^* \rightarrow T_7\pi\pi^*$  [ $k_{ist} = 7 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ], с дальнейшей деградацией по системе триплетных состояний до  $T_1$ . Как видно, два фотопроцесса во франк-кондоновском (ФК) возбужденном состоянии — радиационный и интеркомбинационная конверсия — конкурируют между собой.

Согласно квантово-химическим расчетам для плоской молекулы *транс*-стильбена в состоянии  $S_1$  наблюдается значительный переток заряда с фенильных колец на атомы двойной связи. Значительное увеличение заселенности  $\pi$ -орбиталей атомов

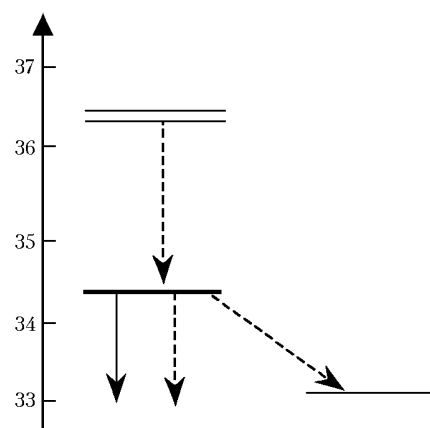


Рис. 1. Энергетическая схема уровней плоского *транс*-стильбена (I в табл. 1) по данным расчета методом ЧПДП/С: — излучательные фотопроцессы; - - - безызлучательные фотопроцессы

—C=C—связи, находившихся в  $sp^2$ -гибридизации, может привести к переходу в  $sp^3$ -гибридизацию, что сопровождается удлинением этой связи и возможностью вращений фенильных фрагментов в молекуле [14]. В табл. 5 приведены рассчитанные методом ЧПДП/С значения заселенностей связей  $P_{AB}$

Таблица 5

Рассчитанные заселенности ( $P_{AB}$ ) и длины связей ( $l$ , Å) для *транс*-стильбена

Связь	$P_{AB}(S_0)$	$P_{AB}(S_1)$	$l(\text{ФК}), \text{Å}$	$l(\text{СФ}), \text{Å}$
1-2 (12-13)	0,921	0,883	1,3954	1,4106
1-6 (11-12)	0,924	0,886	1,3939	1,4091
2-3 (13-14)	0,926	0,951	1,3917	1,3817
5-6 (10-11)	0,926	0,952	1,3937	1,3833
3-4 (9-14)	0,980	0,906	1,4067	1,4363
4-5 (9-10)	0,986	0,911	1,4025	1,4325
<b>4-7 (8-9)</b>	0,834	0,934	1,4526	1,4126
<b>7-8</b>	1,068	0,877	1,3438	1,4202

для плоского *транс*-стильбена в основном и возбужденном флуоресцентном состояниях, а также длины самих связей в этих состояниях согласно их заселенностям. Как видно, геометрия молекул в стационарном флуоресцентном состоянии (СФ) отличается от геометрии во франк-кондоновском состоянии (ФК). Связь между 7-м и 8-м атомами углерода двойной связи удлинилась ( $I(\text{ФК}) = 1,34 \text{ \AA}$ ;  $I(\text{СФ}) = 1,42 \text{ \AA}$ ), а между атомами 4, 7 и 8, 9-м укоротилась на  $0,04 \text{ \AA}$ .

На основании этих данных была промоделирована структура *транс*-стильбена в  $S_1^*$  СФ-состоянии согласно данным табл. 5, и рассчитаны ее спектрально-люминесцентные характеристики. Изменение геометрии молекулы приводит к значительному bathochromic сдвигу первого  $\pi\pi^*$ -перехода ( $\Delta\nu \sim 4000 \text{ см}^{-1}$ ). Близкое расположение к состоянию  $S_1^*$  триплетного уровня  $T_7^*$ , имеющего большое спин-орбитальное взаимодействие с ним, приводит к тому, что значение константы интеркомбинационной конверсии увеличивается до  $10^{10} \text{ с}^{-1}$ . По этой причине теоретический квантовый выход флуоресценции *транс*-стильбена составляет 0,05, что совпадает с экспериментально наблюдаемым значением.

Оптимизация геометрии методами AM1 и RM3 третбутил-замещенных структур показала, что молекула II может находиться в плоской конформации, как и *транс*-форма молекулы III. Введение объемных третбутильных заместителей приводит к стабилизации молекул в плоских конформациях в основном состоянии, которые наиболее удачно описывают экспериментальные спектры поглощения. Структура молекулы IV в *цис*-форме имеет твист и торсионный углы (повороты фенильных колец относительно двойной и одиночной связи) порядка  $\theta = 45^\circ$  и  $\phi = 30^\circ$  (см. табл. 1 со структурами).

Анализ расчета спектрально-люминесцентных характеристик молекулы II указывает на то, что введение только одного заместителя в *пара*-положении не приводит к значительным изменениям энергетической схемы уровней молекулы (табл. 6). В спектре наблюдаются незначительное длинноволновое смещение и увеличение силы осциллятора  $\sim 1,34$  первого интенсивного  $\pi\pi^*$ -перехода, формирующего максимум полосы. Слабая флуоресценция молекулы II

(с квантовым выходом 0,06 в этаноле и 0,07 в гексане) говорит о том, что такое замещение является слабым препятствием для фотоизомеризации при возбуждении светом.

Таблица 6

Рассчитанные спектральные характеристики и константы скоростей различных фотопроцессов в молекуле II в ФК-состоянии

Состояние ( $S_i$ )	$\lambda_{\text{погл.}}$ , нм	Природа состояния	Сила осциллятора	Константы, $\text{с}^{-1}$
$S_1$	295	$\pi\pi^*$	1,337	
$S_2$	283	$\pi\pi^*$	0,056	$k_r(S_1 \rightarrow S_0) = 10^9$
$S_3$	277	$\pi\pi^*$	0,037	$k_{ic}(S_1 \rightarrow S_0) = 10^5$
$S_4$	259	$\pi\sigma^*$	0,000	$k_{isc}(S_1 \rightarrow T_7) = 10^7$
$S_5$	243	$\pi\sigma^*$	0,042	

Симметричное введение двух стерических третбутильных заместителей в *транс*-форму стильбена приводит к преобладанию радиационного распада после возбуждения без изменения геометрии (ФК-состояние). По сравнению с ним скорость безызлучательной и интеркомбинационной конверсии для молекулы III упала на четыре порядка ( $k_r = 10^9 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{ic} = 10^5 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{isc} = 10^5 \text{ с}^{-1}$  в табл. 7). Однако уменьшение заселенности двойной связи в  $S_1^*$ -состоянии молекулы III (табл. 8) при возбуждении приводит к тому, что после вертикального франк-кондоновского перехода в молекуле происходит перераспределение длин связей и она релаксирует в СФ-состояние. При таком изменении геометрии радиационная константа уменьшилась по сравнению с интеркомбинационной ( $k_r = 8 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{ic} = 10^6 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{isc} = 2 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ ). В этом случае теоретическое значение квантового выхода флуоресценции молекулы III составляет 0,28. Сверхбыстрая *транс*  $\rightarrow$  *цис*-изомеризация в возбужденном состоянии протекает по-прежнему эффективно, однако симметричное введение третбутильных заместителей уменьшает ее вероятность, затрудняя вращение фенильных колец и соответственно протекание реакции.

Для *цис*-формы молекулы IV согласно расчетам во франк-кондоновском состоянии основным каналом деградации энергии возбуждения является интеркомбинационная конверсия с константой  $k_{isc} = 10^{10} \text{ с}^{-1}$  (см. табл. 7 и рис. 2) из-за близкого распо-

Таблица 7

Рассчитанные спектральные характеристики и константы скоростей фотопроцессов в *цис*- и *транс*-формах молекул III и IV в ФК-состоянии

Структура	Состояние ( $S_i$ )	$\lambda_{\text{погл.}}$ , нм	Природа состояния	Сила осциллятора	Константы, $\text{с}^{-1}$
III	$S_1$	300	$\pi\pi^*$	1,412	
	$S_2$	284	$\pi\pi^*$	0,001	$k_r(S_1 \rightarrow S_0) = 10^9$
	$S_3$	283	$\pi\pi^*$	0,112	$k_{ic}(S_1 \rightarrow S_0) = 10^5$
	$S_4$	263	$\pi\sigma^*$	0,000	$k_{isc}(S_1 \rightarrow T_7) = 10^5$
	$S_5$	246	$\pi\sigma^*$	0,000	
IV	$S_1$	290	$\pi\pi^*$	0,489	
	$S_2$	285	$\pi\pi^*$	0,171	$k_r(S_1 \rightarrow S_0) = 10^8$
	$S_3$	279	$\pi\pi^*$	0,015	$k_{ic}(S_1 \rightarrow S_0) = 10^5$
	$S_4$	257	$\pi\sigma^*$	0,001	$k_{isc}(S_1 \rightarrow T_7) = 10^{10}$
	$S_5$	250	$\pi\sigma^*$	0,010	

Заселенности ( $P_{AB}$ ) и длины связей ( $l$ , Å) для молекулы III, рассчитанные методом ЧПДП/С

Связь	$P_{AB}(S_0)$	$P_{AB}(S_1)$	$l(\Phi K)$ , Å	$l(C\Phi)$ , Å
1–2 (11–12)	0,985	0,944	1,3996	1,4160
1–6 (10–11)	0,913	0,939	1,3919	1,3815
2–3 (12–13)	0,978	0,934	1,4027	1,4203
5–6 (9–10)	0,982	0,910	1,395	1,4238
3–4 (13–14)	0,928	0,953	1,391	1,3810
4–5 (9–14)	0,981	0,914	1,4025	1,4293
5–7 (8–9)	0,837	0,933	1,4518	1,4134
8–7	1,069	0,895	1,3441	1,4137
12–15 (2–19)	0,804	0,808	1,5053	1,5037

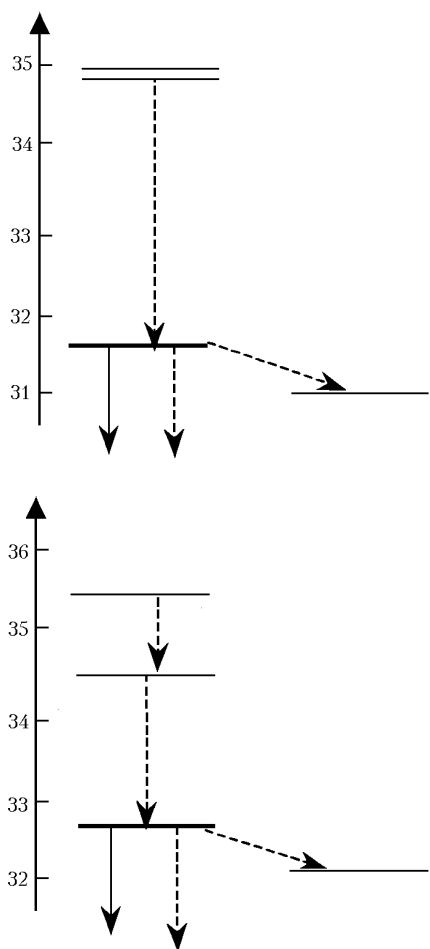


Рис. 2. Энергетические схемы уровней *цис*- и *транс*-молекул III и IV по данным расчета методом ЧПДП/С: — излучательные; - - - безызлучательные фотопроцессы

ложения к уровню  $S_1^*$ -триплетного уровня  $T_7^*$ . Преобладание безызлучательных фотопроцессов и малая интенсивность перехода  $S_0 \rightarrow S_1^*$  (с силой осциллятора  $\sim 0,49$ ) должны приводить к отсутствию флуоресценции соединения IV, характерному для всех *цис*-форм стильбена. Однако эта молекула имеет квантовый выход 0,16 в этаноле и 0,2 в гексане, сравнимый по значению с *транс*-формой молекулы III. *Цис*-изомеры IV поглощают в более коротковолновой области по сравнению с *транс*-формами III, но максимумы в спектрах флуоресценции обоих соединений приходятся на одни и те же длины волн (см. табл. 7), квантовые выходы флуоресценции обоих соединений также близки.

Расчеты заселенностей связей показали, что переход в  $S_1^*$ -(ФК)-возбужденное состояние сопровождается разрыхлением  $-C=C-$ связи. Симметричное введение двух объемных третбутильных заместителей в *цис*-форму стильбена облегчает протекание *цис*  $\rightarrow$  *транс*-изомеризации. Как следствие, молекула IV релаксирует во СФ-состояние с уплощенной *транс*-конформацией. На это указывает зависимость полной энергии молекулы от конформации структур III и IV в возбужденном ФК- и СФ-состояниях (табл. 9). Из табл. 9 видно, что после эффективной *цис*  $\rightarrow$  *транс*-изомеризации *цис*-форма IV релаксирует к уплощенной *транс*-конформации со значением полной энергии  $-655,1$  и  $-654,5$  эВ. А полная энергия *транс*-формы молекулы III в СФ-состоянии составляет  $-655,5$  эВ. Можно заключить, что на потенциальной поверхности возбужденного  $S_1^*$ -состояния молекулы III и IV после франк-кондонского перехода попадают в один потенциальный минимум, из которого в дальнейшем происходит излучательный переход в основное состояние.

Таблица 9

Зависимость полной энергии молекулы от конформации для структур III и IV в  $S_1^*$ -состоянии

Конформация	Возбужденное состояние	Энергия, эВ
Транс-форма III	ФК	-666,3
Транс-форма III	СФ	-655,5
Цис-форма IV	ФК	-523,5
Цис-форма IV	СФ	-627,8
Транс-форма IV (торсионный угол 20°)	СФ	-655,1
Транс-форма IV плоская	СФ	-654,5

### Выводы

Таким образом, нами показано, что:

– для «нежесткой» структуры стильбена основными конкурирующими фотопроцессами являются радиационный и безызлучательная интеркомбинационная конверсия;

– при возбуждении молекулы происходит изменение геометрии и длин связей. В частности, удлинение двойной связи приводит к возможности вращения фенильных колец относительно нее и изомеризации в возбужденном  $S_1^*$ -состоянии, при этом повороты колец приводят к значительному bathochromному сдвигу первого  $\pi\pi^*$ -перехода ( $\Delta\nu \sim 4000 \text{ см}^{-1}$ ). Значение константы интеркомбинационной конверсии увеличивается до  $10^{10} \text{ с}^{-1}$ , что ведет к низкому квантовому выходу флуоресценции молекул;

– введение объемных третбутильных заместителей стабилизирует геометрию молекул в плоской транс-форме. А введение симметрично двух заместителей в пара-положении приводит к изменению флуоресцентных и генерационных свойств. Уменьшается вероятность транс  $\rightarrow$  цис-изомеризации в III и увеличивается вероятность цис  $\rightarrow$  транс-изомеризации в IV, молекула переходит в люминесцирующую форму. Как следствие, при таком замещении возрастают в несколько раз излучательные свойства замещенных молекул;

– наиболее сильным фактором, влияющим на фотоизомеризацию и фотопревращения молекул, является создание соответствующих внешних условий, при которых безызлучательные процессы начинают конкурировать с излучательными.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 01-0216901 и 02-02-08104.

*O.V. Dolgova, N.Yu. Vasil'eva, I.V. Sokolova, N.N. Svetlichnaya, L.G. Samsonova. Effect of steric para-tert-butyl substitutions on primary photoprocesses in stilbene.*

It was show that introduction of steric para-tert-butyl substitutions has stabilized the structure of molecules in the near-planar trans-form. The symmetrical introduction of two tert-butyl substitutions led to changes of fluorescent and lasing properties of molecules. In that case the probability of trans  $\rightarrow$  cis-photoisomerization in III molecule decreased, but cis  $\rightarrow$  trans-isomerization's probability in IV increased conversely, and this molecule fluoresced. The emitting property of stilbene was improved by introduction of two para-tert-butyl substitutions.

1. Baumert T., Frohnmeyer T., Zewail A.H. Femtosecond transition state dynamics of cis-stilbene // Appl. Phys. B. V. 72. 2001. P. 105–108.
2. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 670 с.
3. Roseanne J.S., Repines S.T., Szarka A.Z., Hochstrasser R.M. Femtosecond laser studies of cis-stilbene photoisomerization reaction // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 8. P. 6291–6315.
4. Долгова О.В., Васильева Н.Ю., Соколова И.В. Квантово-химическое изучение спектральных свойств изомеров стильбена // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 93. Вып. 1. С. 23–30.
5. Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Светличная Н.Н., Андриенко О.С. Генерация лазерного излучения транс-стильбеном и его метилзамещенными // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 3. С. 286–288
6. Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Светличная Н.Н., Андриенко О.С. Особенности фотопревращений транс-стильбена и его замещенных при лазерном возбуждении // Химия высок. энергий. 2002. Т. 36. № 4. С. 311–314.
7. Долгова О.В., Васильева Н.Ю., Соколова И.В. Квантово-химическое изучение влияния атома азота на спектрально-люминесцентные характеристики молекулы транс-стильбена // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 3. С. 244–249.
8. Chem office 6.0. Cambridge Corporation software. USA. 1999. www.camsoft.com
9. Артюхов В.Я., Галеева А.И. Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП // Изв. вузов. Физ. 1986. № 11. С. 96–100.
10. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, Сиб. предприятие РАН, 1997. 232 с.
11. Васильева Н.Ю. Изучение транс-цис-фотоизомеризации стильбена: Лабораторная работа. Томск: ТГУ, 2003. 14 с.
12. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция сложных органических соединений. М.: Химия, 1971. 200 с.
13. Шекк Ю.Б., Коваленко Н.П., Алфимов М.В. Флуоресценция и фосфоресценция конформеров ароматических молекул, допускающих вращение хромоформных фрагментов вокруг ординарной химической связи. Черногловка, 1976. 14 с. (Препринт / Редакционно-издательский отдел ОИХФ АН СССР).
14. Артюхов В.Я., Синченко Е.И. Влияние фотоизомеризации на тушение флуоресценции в молекулах со стироловой группой // Изв. вузов. Физ. 2000. № 7. С. 38–42.