

Е.Г. Бреусова, Р.Т. Кузнецова, Г.В. Майер

### ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ И ЗАМЕЩЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ С ОКСАЗОЛЬНЫМИ И ПИРИДИНОВЫМИ ЦИКЛАМИ

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства трех замещенных 2(4-пиридил)-5-фенилоксазола в зависимости от параметров среды. Выявлен ряд существенных особенностей во взаимодействии с различными протодонорными и протонакцепторными растворителями при комнатной температуре, которые обусловлены электронодонорной способностью заместителя. Замедление вращательного движения в вязкой среде при комнатной температуре, а также в замороженных полярных растворителях указывает на существование конформационной перестройки молекул. Исследование концентрационной зависимости флуоресценции показало, что при низкой температуре происходит образование ассоциатов, которые отсутствуют при комнатной температуре.

Изучение обратимых фотопродуктов, например, различных фотоконформаций и фотокаатионов, возникающих при возбуждении в зависимости от параметров окружающей среды, позволяет получать важную информацию о механизме межмолекулярных взаимодействий. В свою очередь, характер межмолекулярных взаимодействий самым существенным образом определяется присутствием электронодонорных и электронакцепторных группировок в структуре молекулярного соединения и распределением электронного облака, которое значительно меняется при возбуждении. В связи с этим представляет интерес исследовать взаимосвязь и взаимовлияние среды и замещения на спектрально-люминесцентные свойства лазерных красителей с целью получения эффективно генерирующего с высоким ресурсом работы соединения.

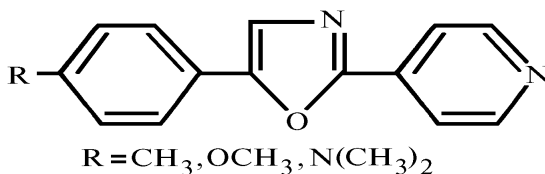


Рис. 1. Структура исследуемых соединений

Объектом экспериментального изучения послужила молекула 2 (4-пиридил)-5-фенилоксазола с заместителями, обладающими различной донорной способностью (рис. 1). Выбор определили следующие качества соединений: наличие эффективной генерации в сине-зеленой области спектра у незамещенной основы [1]; присутствие концевых активных групп позволяет участвовать в специфических взаимодействиях с различными растворителями; наличие гетероатомов в структуре молекул способствует образованию фотокаатионов, спектры излучения которых сдвинуты по отношению к нейтральной форме, что приводит к расширению области генерации [2–5]. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре «Specord UV-VIS», флуоресценции – на установке, включающей источник возбуждения, призмный монохроматор типа СФ-4, фотоумножитель ФЭУ-79, усилитель У2-6 и потенциометр КСП-4. Методика получения спектров при температуре 77°К изложена в [6]. Результаты исследования представлены в таблице.

**Спектральные характеристики замещенных 2(4-пиридил)5-фенилоксазола в зависимости от природы и фазового состояния растворителя**

Заместитель	Растворитель	$T = 300^{\circ}\text{K}; c = 10^{-5}$ моль/л				$T = 77^{\circ}\text{K}; c = 10^{-3}$ моль/л	
		$v_{\text{max}}^{\text{погл}}, \text{см}^{-1}$ $\lambda_{\text{max}}^{\text{погл}}, \text{нм}$	$v_{\text{max}}^{\text{фл}}, \text{см}^{-1}$ $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}}, \text{нм}$	$\Delta v_{\text{сток}}, \text{см}^{-1}$	Относительный квантовый выход, $\Phi_{\text{отн}}$	$v_{\text{max}}^{\text{фл}}, \text{см}^{-1}$ $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}}, \text{нм}$	
1	2	3	4	5	6	7	
CH <sub>3</sub>	Пентан $\epsilon = 1,84$	31000 323	27000 370	4000	0,85	22200 450 22200* 450*	
	Диоксан $\epsilon = 2,21$	31000 323	25600 395	5400	1.35	20600 485	
	CCl <sub>4</sub> $\epsilon = 2,23$	30800 325	26300 380	4500	0.57	22300 448	
	Этанол $\epsilon = 25,2$	30400 329	24270 412	6130	2,86	25300 395	
	Этиленгликоль $\epsilon = 38,7$	29800 336	23800 420	6000	2,98	24700 405	
	Глицерин $\epsilon = 42,4$	30000 333	23800 420	6200	$\ll 0,1$	23300 430	
	Вода $\epsilon = 78,7$	30600 327	23300 430	7300 10200	–	25300 395	
				20400 490			
				26000 385	4400	0,74	21280 467
				24400 410	5600	–	18900 530 21300* 470*
OCH <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub> $\epsilon = 2,23$	30000 333	25300 395	4700	0.1	22500 445	
	Этанол $\epsilon = 25,2$	29600 338	22700 440	6870	2.85	24400 410	
	Этиленгликоль $\epsilon = 38,7$	29000 345	21740 460	7260	2.84	23300 430	
	Глицерин $\epsilon = 42,4$	29200 344	21740 460	7460	$\ll 0,1$	21300 470 23800 420	
	Вода $\epsilon = 78,7$	29500 338	20830 480	8900 11490	–	23500 425	
				18182 550			
	Пентан $\epsilon = 1,84$	28000 357	23800 420	4200	1,6	18200 550	
	Гексан $\epsilon = 1,9$	28000 375	23500 425	4500	–	18900 530 23300* 430*	
	Диоксан $\epsilon = 2,21$	27400 365	21300 470	6100	4,7	16950 590 16950* 590*	
	CCl <sub>4</sub> $\epsilon = 2,23$	27300 366	18820 531	8480	$\ll 0,1$	22500 445	
Толуол $\epsilon = 2,38$	27400 365	21740 460	5660	2.6	21740 460 22500* 445*		
Бутанол $\epsilon = 17,7$	26600 376	17900 560	8700	–	20000 500 20600* 485*		

1	2	3	4	5	6	7
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Пропанол ε = 19,7	26600	18200	8400	–	20400
		376	550			490
						21300*
	Этанол ε = 25,2	26600	17540	9060	1	19600
		376	570			510
						20400*
	Этиленг- ликоль ε = 38,7	25800	16670	9130	0,11	19600
		388	600			510
						20000*
	Глицерин ε = 42,4	25400	21050	4350	≪0,1	19600
		392	475			510
						19800*
	Вода ε = 78,7	28000	18182	9800	≪0,1	18182
		357	550			550
						19800*
	Вода + NaOH	28000	18182	9800		21300
		357	550	6700		470
			21300	470		

\* Результаты для концентрации вещества  $10^{-5}$  моль/л.

Сравнительный анализ данных показывает, что с возрастанием электронодонорных свойств заместителя возрастает вероятность появления специфических взаимодействий с растворителем при комнатной температуре. Это проявляется в аномально большом стоксовом сдвиге в спиртовых и водных растворах при комнатной температуре, который уменьшается до нормального при замораживании (таблица). По-видимому, в замороженном растворе «фиксация» молекулы растворителем ограничивает ее способность к конформационной перестройке при возбуждении (отсюда значительное коротковолновое смещение спектра излучения при замораживании (рис. 2)), и, можно полагать, что излучает молекула в той же конформации, в которой она поглотила квант света. Эффект «замораживания» вращательного движения уже при комнатной температуре наблюдается в глицерине (таблица). Высокая вязкость окружения не позволяет молекуле за то время, что она находится в возбужденном состоянии, совершить конформационные изменения, поэтому при достаточно высоком значении диэлектрической проницаемости среды мы не наблюдаем больших величин стоксова смещения (таблица).

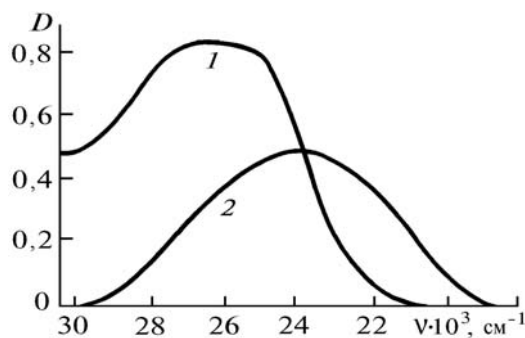


Рис. 2. Спектр поглощения этанольных растворов 4RuPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в капилляре  $l = 1$  мм,  $c = 10^{-4}$  моль/л при комнатной температуре (1) и 77°K (2)

Как показано в [7–10], в молекулах, содержащих циклы, соединенные одиночными и двойными связями, возможно вращение циклов в зависимости от распределения электронной

плотности и образование в полярной среде конформации ТІСТ-типа. Можно предположить, что в исследуемых нами соединениях в нейтральной форме в спиртовых и водной средах имеют место такие конформации. С возрастанием донорной способности заместителя в ряду  $\text{CH}_3 < \text{OCH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$  их реализация облегчается, поэтому, аномальный Stokes сдвиг возрастает (таблица). Из таблицы видно, что в диоксане при комнатной температуре величина Stokes сдвига для всех исследуемых молекул несколько выше, чем в других апротонных растворителях близкой полярности. С учетом [11] можно предположить, что такое увеличение является следствием «эффекта диоксана» – способности молекулы диоксана к конформационной перестройке при вступлении во взаимодействие с полярной молекулой красителя. При этом проявление «эффекта» усиливается с ростом донорных свойств заместителя (таблица).

В [12, 13] отмечалось, что в протондонорных средах происходит образование катиона 4PyPO присоединением протона от растворителя к атому азота пиридинового цикла, что сопровождается длинноволновым смещением спектров поглощения и излучения. Очевидно, проявление двух полос в спектре флуоресценции  $\text{CH}_3$ -,  $\text{OCH}_3$ -замещенных в водном растворе при комнатной температуре следует интерпретировать как одновременное излучение двух форм: нейтральной – коротковолновое и катиона по пиридиновому азоту – длинноволновое (таблица, рис. 3). У молекулы 4PyPON( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub> в воде при комнатной температуре флуоресцирует катион по пиридиновому азоту (таблица). Излучения нейтральной формы удается достичь добавлением в водный раствор в 100 раз большего количества NaOH, чем для  $\text{CH}_3$  и  $\text{OCH}_3$ -замещенных, но даже в этом случае излучают при комнатной температуре сразу 2 формы (таблица). Таким образом, видно, что с возрастанием донорных свойств заместителя увеличивается эффективность образования катиона, при этом для всех соединений в  $S_1$ -состоянии она выше, чем в  $S_0$ , поскольку при возбуждении происходит локализация заряда на пиридиновом азоте. Если в сольватной оболочке есть протон, то в возбужденном состоянии образуется катион, это приводит к тому, что поглощает в таких соединениях нейтральная форма, а излучает – ионная.

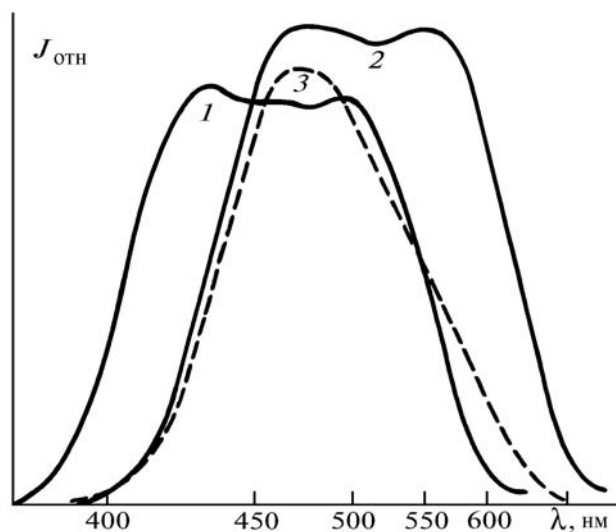


Рис. 3. Спектр флуоресценции водных растворов 4PyPOCH<sub>3</sub> (1) и 4PyPO(OCH<sub>3</sub>) (2), 4PyPOOCH<sub>3</sub> (3) с добавлением 10<sup>-2</sup> моль/л NaOH

Необходимо отметить также отличное от двух других исследованных соединений поведение диметиламинозамещенного 4PyPO в  $\text{CCl}_4$ . Спектр излучения 4PyPON( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub> в  $\text{CCl}_4$  при комнатной температуре характерен резким падением интенсивности при значительном его длинноволновом смещении по сравнению с  $\text{CH}_3$ - и  $\text{OCH}_3$ -замещенными (таблица). Одновременно на длинноволновом краю полосы поглощения возникает поглощение в области 22000  $\text{cm}^{-1}$ , как в случае поглощения катиона 4PyPON( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub> по пиридиновому азоту в этаноле (рис. 4). По-видимому, электроотрицательный растворитель действует на избыточную электронную плотность пиридинового азота таким же образом, как и ион  $\text{H}^+$ , т.е. «связывает» ее с образованием окрашенного нерастворимого осадка в отличие от растворимого катиона.

Флуоресценция этого образования имеет малый выход, по-видимому, вследствие существенной интерконверсии из-за наличия «тяжелых» атомов хлора. Очевидно, что за эту особенность ответственна высокая донорность диметиламиногруппы, т.к. при других заместителях особенности не проявляются.

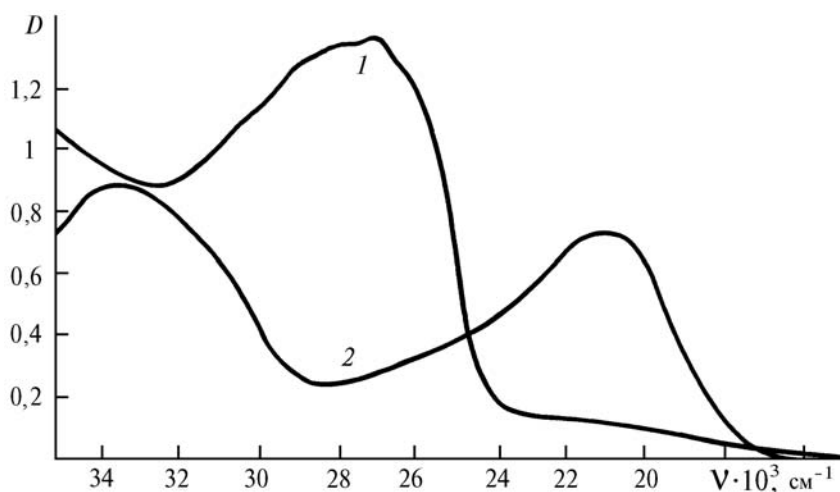


Рис. 4. Спектр поглощения  $4\text{RuPON}(\text{CH}_3)_2$  в  $\text{CCl}_4$ ,  $c = 10^{-4}$  моль/л (1) и подкисленного этанольного раствора,  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л (2)

В замороженных растворах для всех рассматриваемых соединений прослеживается зависимость длины волны излучения от концентрации вещества, чего не наблюдается в жидкой среде (таблица). Спектр излучения испытывает значительное длинноволновое смещение с повышением концентрации соединения, особенно в неполярных, апротонных средах. Одновременно по мере замораживания раствор приобретает более глубокий оттенок, т.е. область поглощения «новообразования» более длинноволновая, чем в жидком растворе. По-видимому, в концентрированных растворах при  $77^\circ\text{K}$  образуются комплексы молекул между собой по принципу «хвост—голова», чему способствует избыточная электронная плотность атома азота пиридинового цикла. При плотной упаковке и затруднении движения при замораживании, возможно, происходит образование комплекса, подобного тому, что образуется молекулой  $4\text{RuPON}(\text{CH}_3)_2$  с  $\text{CCl}_4$  (таблица).

Таким образом, приведенные данные позволяют говорить, что структура, фотохимические и фотофизические свойства исследуемых соединений существенно зависят от заместителя и среды, в которой они находятся. На основании спектральных изменений высказано предположение об образовании в молекулах такого типа ПСТ-конформаций, причем их стабилизация облегчается с ростом донорных свойств заместителя. Показана аналогия образования фотокатионов и комплексов с электрооакцепторным растворителем в неполярных апротонных средах.

1. Fletcher A.N., Henry R.A., Pietrak M.E., Bliss D.E. //Appl. Phys. 1987. V. B43. P. 155–160.
2. Lester A. Lee and Robert A. Robb //Journal of quantum electronics. 1987. V. 43. P. 155–162.
3. Дружинин С.И., Кратков С.А., Трояновский И.В., Ужинов Б.М. //Инверсная заселенность и генерация на переходах в атомах и молекулах. (Тезисы докл.). Томск, 1986. Ч. II. С. 68.
4. Ужинов Б.М., Дружинин С.И., Родченко Г.М. //V Всес. совещ. по фотохимии. (Тезисы докл.). М., 1985. Ч. I. С. 102.
5. Алексеева В.И., Афанасиади Л.Ш. и др. //ЖПС. 1986. Т. 44. № 3. С. 403–407.
6. Артюхов В.Я., Базыль О.К., Кузнецова Р.Т., Майер Г.В. //Квантовая электроника. Киев: Наукова думка, 1992. Т. 41. С. 152–159.
7. Rotkiewicz K., Grabovski Z.R. and Grellmann K.H. //Chem. Phys. Lett. 1973. V. 19. № 3. P. 315–321.
8. Rettig W. //Chem. Phys. Lett. 1988. V. 147. № 5. P. 452–457.
9. Rettig W. //Chem. Phys. Lett. 1988. V. 148. № 5. P. 761–765.
10. Rettig W., Majenz W. //J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. 1992. V. 62. P. 415–430.

11. Гордыцкий В.А., Степанова Н.А. /Реакционная способность органических соединений. Тарту, 1975. Вып. 12. С. 413–423.
12. Кузнецова Р.Т., Галеева А.И., Фофонова Р.М. и др. //ЖПС. 1987. Т. 47. С. 865. Деп. ВИНИТИ № 6109–В87.
13. Кузнецова Р.Т., Галеева А.И., Синенко Е.Г. и др. //Изв вузов. Физика. 1987. № 8. С. 48–52.

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова  
при Томском госуниверситете

Поступила в редакцию  
21 декабря 1992 г.

**E. G. Breusova, R. T. Kuznetsova, G. V. Mayer. Influence of a Medium and Substitutes on Luminescent Properties and Spectral Characteristics of the Compounds with the Oxazole and Pyridine Cycles.**

Spectral characteristics of the substituted 4PyPO in various media are investigated experimentally. It is shown that in protonodonor and protonacceptor solutions at 300°K there exist some peculiarities which are conditioned by electronodonor ability of the substitutes. Possibility of conformance rearranging of molecules in polar solutions at 300°K and formation of associates at 77°K has been revealed.