

## ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.37 : 539.19 : 541.14

*Е. Г. БРЕУСОВА, Р. Т. КУЗНЕЦОВА, Г. В. МАЙЕР***ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НЕЙТРАЛЬНОЙ И ИОННЫХ ФОРМ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИЛФЕНИЛОКСАЗОЛА**

С целью выяснить влияние замещения и среды на спектрально-люминесцентные свойства органических молекул проведено экспериментальное исследование трех замещенных 4РyPO. Спектры получены при комнатной температуре и 77 К. Показано, что возможной причиной аномально большого сдвига в полярной среде является образование конформаций ГИСТ-типа; эффективность и характер образования ионных форм определяются электронодонорной способностью заместителя. Выявлена аномалия в сольватации основного состояния водных растворов 4РyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, обсуждаются обуславливающие ее возможные причины.

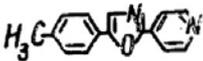
Успех в получении эффективно генерирующего с высоким ресурсом работы лазерного красителя обеспечивается знанием механизма его фотопревращений. Для этого исследуются обратимые фотопродукты — различные фотоконформации и фотокатионы, возникающие при возбуждении и являющиеся промежуточными фотопродуктами при необратимых фотопревращениях. Одним из путей получения информации о внутримолекулярных процессах преобразования поглощенной энергии в сложных молекулах является изучение их спектрально-люминесцентных свойств в зависимости от параметров среды.

Объектом изучения послужила молекула 2(4-пиридил)-5-фенилоксазола с заместителями CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в параположении фенильного кольца. Выбор определен следующими соображениями: соединение 4 РyPO является лазерным красителем, эффективно генерирующим в сине-зеленой области спектра [1]; особенностью молекул такого типа является то, что в протонодонорных растворителях они могут образовывать катионные формы путем присоединения протона к протоноакцепторному центру, при этом спектры излучения сдвинуты по отношению к нейтральной, что приводит к расширению области генерации [2—5].

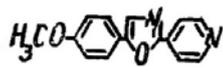
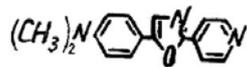
Исследование проводилось по стационарным спектрам поглощения и люминесценции, полученным при комнатной температуре и 77 К. Методика получения спектров изложена в [6], результаты представлены в таблице.

Для всех исследованных соединений наблюдается аномально большой стоксов сдвиг в спиртовых растворителях при комнатной температуре, который уменьшается при замораживании (таблица). При этом спектр поглощения незначительно смещается в длинноволновую сторону, а во флуоресценции происходит существенный коротковолновый сдвиг (рис. 1, таблица). В замороженном растворе «фиксация» молекулы растворителем ограничивает ее способность к конформационной перестройке при возбуждении, и можно полагать, что излучает молекула в той же конформации, в которой она поглотила квант света.

## Спектральные характеристики нейтральной и ионных форм пиридилфенилоксазолов в различных фазовых состояниях

Соединение, растворитель	Комнатная температура			77 К
	$\nu_{\text{погл}}^{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$ $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}, \text{нм}$ форма молекулы	$\nu_{\text{ФЛ}}^{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$ $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{макс}}, \text{нм}$ форма молекулы	$\Delta\nu_{\text{ср}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{ФЛ}}^{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$ $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{макс}}, \text{нм}$ форма молекулы
1	2	3	4	5
4PyPO в этаноле	31300 320 <i>B</i> (нейтр.)	25000 400 <i>B</i>	5300	26300 380 25600 <i>B</i> 397
				
4PyPO в этаноле 0,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27200 367 <i>BH</i> <sup>+</sup> (катион)	21050 475 <i>BH</i> <sup>+</sup>	6150	23300 430 <i>BH</i> <sup>+</sup>
4PyPO в этаноле 50 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26000 384 <i>BH</i> <sup>+</sup> <i>H</i> <sup>+</sup> (днкатион)	19230 520 <i>BH</i> <sup>+</sup> <i>H</i> <sup>+</sup>	6770	22222 450 <i>BH</i> <sup>+</sup> <i>H</i> <sup>+</sup>
4PyPO в воде	31300 320 <i>B</i>	23800 420 20830 480 <i>BH</i> <sup>+</sup>	7500 10470	21740 460 <i>BH</i> <sup>+</sup>
4PyPOCH <sub>3</sub> в этаноле	30400 329 <i>B</i>	24300 412 <i>B</i>	6100	25600 395 24630 <i>B</i> 410
				
4PyPOCH <sub>3</sub> в этаноле <10 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26800 373 <i>BH</i> <sup>+</sup>	19800 505 <i>BH</i> <sup>+</sup>	7000	22500 475 21740 <i>BH</i> <sup>+</sup> 460
4PyPOCH <sub>3</sub> в этаноле 50 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24200 413 <i>BH</i> <sup>+</sup> <i>H</i> <sup>+</sup>	17400 570 <i>BH</i> <sup>+</sup> <i>H</i> <sup>+</sup>	6800	20300 490 <i>BH</i> <sup>+</sup> <i>H</i> <sup>+</sup>
4PyPOCH <sub>3</sub> в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24200 413 <i>BH</i> <sup>+</sup> <i>H</i> <sup>+</sup>	16670 600 <i>BH</i> <sup>+</sup> <i>H</i> <sup>+</sup>	7530	19600 510 <i>BH</i> <sup>+</sup> <i>H</i> <sup>+</sup>
4PyPOCH <sub>3</sub> в воде	30600 327 <i>B</i>	23300 430 <i>B</i> 20300 <i>BH</i> <sup>+</sup> 490	7300 10300	25600 395 <i>B</i>

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5
4PyPOCH <sub>3</sub> в воде+NaOH	30600 327 B	23300 430 B	7300	—
4PyPOOCH <sub>3</sub> в этаноле	29600 338 B 28200*	22700 440	6900	24630 410
 4PyPOOCH <sub>3</sub> в этаноле <1·10 <sup>-3</sup> % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	355* B	B	3600*	B
4PyPOOCH <sub>3</sub> в этаноле <1·10 <sup>-3</sup> % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29600 338 B	22700 440 B	6900	21510 465 BH <sup>+</sup>
4PyPOOCH <sub>3</sub> в этаноле 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25000 400 BH <sup>+</sup>	17700 565 BH <sup>+</sup>	7300	20830 480 19800 BH <sup>+</sup> 505
4PyPOOCH <sub>3</sub> в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23800 420 BH <sup>+</sup> H <sup>+</sup>	15600 640 BH <sup>+</sup> H <sup>+</sup>	6800	18900 530 BH <sup>+</sup> H <sup>+</sup>
4PyPOOCH <sub>3</sub> в воде	29700 336 B	21050 475 17900 BH <sup>+</sup> 560	8650 11800	23500 425 BH <sup>+</sup>
4PyPOOCH <sub>3</sub> в воде+NaOH	29700 336 B	21050 475 B	8650	—
4PyPON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> в этаноле	27000 370 24000* B	17400 575	9600	19600 510
 4PyPON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> в этаноле <1·10 <sup>-3</sup> % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	417*	B	4400*	B
4PyPON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> в этаноле <1·10 <sup>-3</sup> % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27000 370 B	17400 575 B	9600	16800 595 BH <sup>+</sup> 24400 410
4PyPON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> в этаноле 50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28400 352 BH <sup>+</sup> H <sup>+</sup>	22222 450 BH <sup>+</sup> H <sup>+</sup>	5778	23500 425 BH <sup>+</sup> H <sup>+</sup>

## Продолжение таблицы

1	2	3	4	5
4PyPON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28400 352 BH+H+	21740 460 BH+H+	6660	23255 430 BH+H+
4PyPON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> в воде	28000 357	18200 550 BH+	9800	18200 550 BH+
4PyPON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> в воде+NaOH	28000 357	21300 470 B 18200 550 BH+	6700 9800	21300 470 B
4PyPON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> в воде 50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28400 352 BH+H+	22222 450 BH+H+	6178	22990 435 BH+H+

\* Экспериментальные данные при 77 К.

Как показано в [7—10], в молекулах, содержащих циклы, соединенные одиночными и двойными связями, возможно вращение циклов в зависимости от распределения электронной плотности с образованием в полярных растворителях конформации TICT-типа. Можно предполагать, что в исследуемых нами соединениях в нейтральной форме в этаноле при возбуждении имеют место такие конформации, причем с возрастанием донорной способности заместителя в ряду CH<sub>3</sub><OCH<sub>3</sub><<N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> их реализация облегчается, поэтому аномальный стоксов

сдвиг увеличивается (таблица). Кроме того, с возрастанием донорных свойств увеличивается и эффективность образования катионов, при этом в S<sub>1</sub>-состоянии она выше,

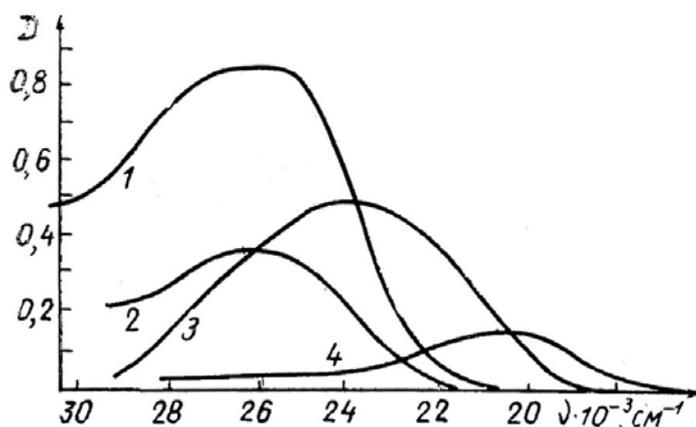


Рис. 1. Спектры поглощения этанольных растворов 4PyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> при 300 К (1, 2) и 77 К (3, 4): 1, 3 — нейтральной; 2, 4 — с добавлением <math>10^{-3}</math>-й серной кислоты

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.

Учитывая данные [11, 12] о том, что образование катиона 4PyPO осуществляется присоединением протона от растворителя к атому азота пиридинового цикла и сопровождается длинноволновым смещением спе-

ктров, можно говорить, что и в замещенных соединениях идет процесс образования катиона по этому же центру. Обращают на себя внимание спектры флуоресценции нейтральных водных растворов  $\text{СН}_3$ - и  $\text{ОСН}_3$ -замещенных, где излучают одновременно нейтральная и ионная формы (таблица) в отличие от этанольного раствора. Возможно, это связано с разной сольватацией образующихся в  $S_1$ -состоянии комплексов с переносом заряда в этаноле и в воде. В водных растворах за время жизни возбужденного состояния такой комплекс частично превращается в ионную пару, т. е.  $\text{Н}_3^+ \text{О}$ , имеющиеся в нейтральной воде, легко отдают протон, поэтому флуоресцентные характеристики принадлежат катионной форме. В этаноле, который отщепляет протон труднее, чем вода, пересольватация комплекса не успевает произойти за время жизни возбужденного состояния, поэтому в этаноле флуоресцирует сольватированная определенным образом нейтральная форма.

В этанольных растворах образование ионной формы достигается добавлением небольшого количества кислоты, которое сопровождается длинноволновым смещением спектров поглощения и флуоресценции всех трех замещенных (таблица) как при комнатной температуре, так и при 77 К.

Необходимо отметить, что вращение циклов и связанная с этим реорганизация сольватной оболочки в жидких растворах исследуемых соединений препятствует образованию катиона по пиридиновому азоту. На рис. 1 в качестве примера приведены спектры поглощения одного и того же этанольного раствора молекулы  $4\text{PyPON}(\text{СН}_3)_2$  при комнатной температуре и 77 К. Видно, что в жидком растворе при очень малых добавках ( $< 10^{-3} \%$ )  $\text{H}_2\text{SO}_4$  реализуется, в основном, нейтральная форма молекулы, в то время как при замораживании спектры поглощения и излучения этого раствора совпадают со спектрами катиона. При этом спектр излучения состоит из двух разнесенных полос, из которых коротковолновая (410 нм), по-видимому, принадлежит катиону по диметиламиногруппе, а длинноволновая (595 нм) — катиону по азоту пиридинового цикла (таблица). Соотношение интенсивностей этих полос зависит от длины волны возбуждения, т. е. в замороженном растворе присутствует как минимум два поглощающих центра. В жидком растворе катион по аминогруппе не излучает, так как при возбуждении уменьшается электронная плотность на аминогруппе, происходит пересольватация и протон отрывается, стимулируя тушение. Замораживание убирает пересольватацию, поэтому протон не уходит из сольватной оболочки, и при 77 К наблюдается флуоресценция катиона по аминогруппе наряду с катионом по пиридиновому азоту.

Вероятность образования катиона повышается с увеличением донорных свойств заместителя. Как видно из таблицы, добавление к водным растворам щелочи в концентрации  $10^{-1}$  м/л приводит к исчезновению длинноволновой полосы в излучении соединений  $4\text{PyPOСН}_3$  и  $4\text{PyPOOСН}_3$ . Чтобы достичь этого эффекта у соединения  $4\text{PyPON}(\text{СН}_3)_2$ , требуется присутствие в водном растворе больше 1 м/л  $\text{NaOH}$ , и даже в этом случае флуоресцируют при комнатной температуре сразу две формы. Это говорит о значительно большем, в отличие от других заместителей, переносе заряда от диметиламиногруппы к пиридиновому азоту при возбуждении.

В сильноокислой среде, полученной добавлением большого количества серной кислоты ( $> 10\%$ ), у всех исследуемых молекул имеет место процесс присоединения второго протона из растворителя. Наблюдаемые при этом спектральные изменения неоднозначны и зависят от природы заместителя. Как видно из таблицы, для  $\text{СН}_3$ - и  $\text{ОСН}_3$ -замещенных максимумы спектров поглощения и люминесценции дикатиона смещены в

длинноволновую сторону по отношению к спектрам катиона. Исключением является молекула  $4\text{PyPON}(\text{CH}_3)_2$ , спектры излучения и поглощения дикатиона которой в этанольном растворе претерпевают голубой сдвиг относительно катиона (таблица).

Очевидно, что отличия в спектрах дикатиона обусловлены различием центров присоединения второго протона. Введение заместителей  $\text{CH}_3$  и  $\text{OCH}_3$  не затрагивает характер спектральных изменений при образовании дикатиона у молекулы  $4\text{PyPO}$ , а, следовательно, протоноакцепторный центр для дикатиона тот же — атом азота оксазольного кольца [13]. В молекуле  $4\text{PyPON}(\text{CH}_3)_2$  присоединение второго протона происходит по аминогруппе и сопровождается коротковолновым смещением спектров, которые при комнатной температуре и 77 К становятся подобными спектрам катиона  $4\text{PyPO}$  без аминогруппы (таблица), так как  $p$ -электроны атома азота аминогруппы «связываются» протоном и «выключаются» тем самым из сопряжения с  $\pi$ -электронной системой молекулы.

Обнаруживается «аномальное» поведение молекулы  $4\text{PyPON}(\text{CH}_3)_2$  в воде. Присутствие в растворе кислоты не приводит к существенным изменениям в спектре поглощения этой молекулы в отличие от других замещенных (таблица). По-видимому, основное состояние молекулы образует такую сольватную оболочку в воде, которая препятствует специфическим взаимодействиям с растворителем, этим же объясняется очень низкая растворимость  $4\text{PyPON}(\text{CH}_3)_2$  в воде. Специфическая сольватная оболочка в более дальнем порядке способствует блокированию обоих протоно-акцепторных центров молекулы (пиридинового азота и азота аминогруппы) водородными связями молекул воды так, что спектр поглощения в воде близок к спектру дикатиона (таблица). При

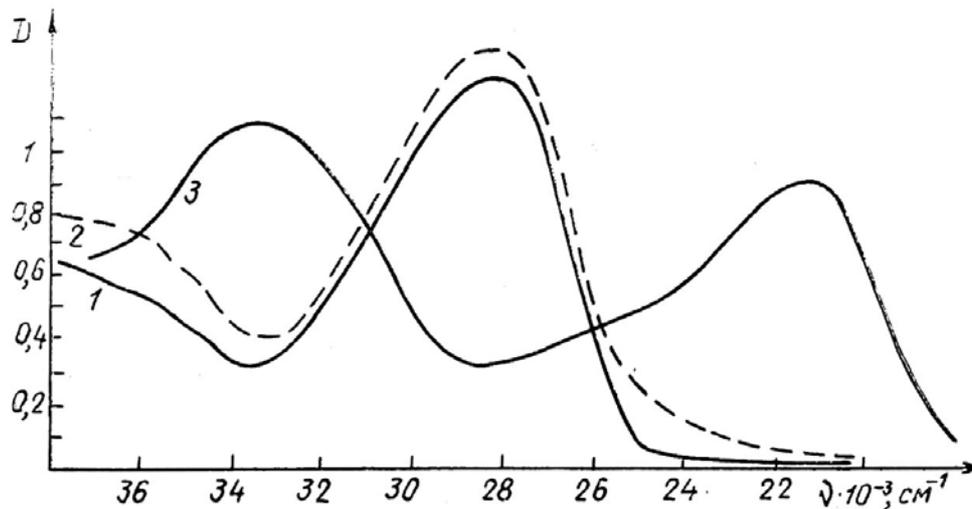


Рис. 2. Спектры поглощения водных (1, 2) и этанольного (3) растворов  $4\text{PyPON}(\text{CH}_3)_2$  при комнатной температуре с добавлением серной кислоты, %: 1—5; 2—10; 3—0,001

добавлении определенного количества кислоты, а следовательно, достижении какого-то определенного значения диэлектрической проницаемости растворителя, создаются условия для изменения сольватной оболочки и образования катиона в основном состоянии. Спектральные изменения в поглощении в этом случае проявляются в образовании на длинноволновом краю полосы «плеча» в области поглощения катиона в этанольном растворе (рис. 2), т. е. часть молекул в растворе находится в катионной форме. Добавка большего количества кислоты приводит к

исчезновению длинноволнового плеча и небольшому коротковолновому сдвигу спектра относительно нейтрального водного раствора (таблица, рис. 2), что соответствует образованию дикатиона в  $S_0$ -состоянии. По-видимому, эти изменения можно объяснить формально в терминах «сольватированной» и «диссоциированной» ионной пары. Однако для понимания причины образования таких пар предпочтительнее рассматривать специфический и универсальный сольват.

Следует отметить, что за эту особенность ответственна диметил-аминогруппа, точнее ее избыточная электронная плотность, так как при других заместителях особенности не проявляются. При возбуждении в  $S_1$ -состояние электронная плотность стекает с азота аминогруппы и эта особенность также исчезает. Из сравнения характера смещения максимума полосы флуоресценции водного и этанольного растворов  $4\text{PyPON}(\text{CH}_3)_2$  при подкислении видно, что характер изменений одинаков (таблица). Следовательно, в возбужденном состоянии нет тех особенностей в образовании сольвата  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -замещенной молекулы в воде, которые наблюдаются в  $S_0$ -состоянии, по-видимому, из-за различия в конформации молекулы в этих состояниях. Из таблицы видно, что в водных растворах спектр флуоресценции  $4\text{PyPON}(\text{CH}_3)_2$  не сдвигается при переходе от жидкого к замороженному растворам в отличие от двух других замещенных.

Более однозначное объяснение таких различий возможно только после проведения дополнительных исследований и квантово-химических расчетов.

Таким образом, приведенные данные позволяют говорить, что структура, фотофизические и фотохимические свойства нейтральной молекулы и катиона существенно зависят от заместителя и среды, в которых находится молекула. На основании спектральных изменений при переходе от жидкого состояния к замороженным растворам высказано предположение об образовании в молекулах такого типа ГИСТ-конформаций. Было выявлено влияние реорганизации сольватной оболочки в жидких растворах на процесс присоединения протона, а также существование прямой зависимости спектрально-люминесцентных свойств красителя и эффективности образования ионов от электронодонорной способности заместителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fletcher A. N., Henry R. A., Pietrak M. E., Bliss D. E.//Appl. Phys. — 1980. — V. 16. — P. 777.
2. Lester A. Lee and Robert A. Robb//J. of Quantum Electronics. — 1987. — V. 43. — P. 155.
3. Дружинин С. И., Крашаков С. А., Трояновский И. В., Ужинов Б. М.//Инверсная заселенность и генерация на переходах в атомах и молекулах: Тез. докл. — Томск, 1984.
4. Ужинов Б. М., Дружинин С. И., Родченко Г. М.//V Всес. совещ. по фотохимии: Тез. докл. — Суздаль, 1985.
5. Алексеева В. И., Афанасиади Л. Ш.//Журн. прикл. спектр. — 1986. — Т. 44. — № 3. — С. 403.
6. Артюхов В. Я., Базыль О. К., Кузнецова Р. Т., Майер Г. В.//Квантовая электроника. — Киев: Наукова думка, 1991. — Т. 41.
7. Rotkiewicz K., Grellmann K. H. and Grabowski Z. R.//Ch. Ph. L. — 1973. — V. 19. — № 3. — P. 315.
8. Rettig W.//Ch. Ph. L. — 1988. — V. 147. — № 5. — P. 452.
9. Rettig W.//Ch. Ph. L. — 1988. — V. 148. — № 5. — P. 761.
10. Rettig W. and Majenz W.//J. Photochem. Photobiol. A: Chem. — 1992. — V. 62. — P. 415.
11. Кузнецова Р. Т., Галеева А. И., Фофонова Р. М. и др.//Журн. прикл. спектр. — Минск, 1987. — Деп. в ВИНТИ 06.04.87, № 6109-В37.

12. Кузнецова Р. Т., Галеева А. И., Синенко Е. Г. и др.//Изв. вузов. Физика. — 1987. — № 8. — С. 48.
13. Кузнецова Р. Т., Самсонова Л. Г.//Журн. прикл. спектр. — Минск, 1989. — Деп. в ВИНТИ 24.08.88, № 6704-В83.

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

Поступила в редакцию 13.07.92.