УНИВЕРСИПТЕЛ - 200

------Prōspectē -----

УДК 535.33 + 535.34 + 541.141.11

ПРОЦЕСС СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ НЕПЛАНАРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ©2004 А.О. Дорошенко



Дорошенко Андрей Олегович. Химик, доктор химических наук. Докторская диссертация: "Строение и фотоника органических люминофоров с аномально высоким Стоксовым сдвигом флуоресценции" (2002 год). Родился в 1959 году в Харькове. В 1981 году окончил химический факультет Харьковского государственного университета по специальности органическая химия. В 1981-2002 годах работал в Научно-исследовательском институте химии при Харьковском государственнм (национальном) университете; с 2002 года доцент, с 2004 – профессор кафедры органической химии ХНУ. Область научных абсорбционная и флуоресцентная спектроскопия интересов: ароматических и гетероциклических органических молекул. Времяразрешенная флуоресцентная спектроскопия. Кинетика первичных фотохимических и фотофизических процессов. Флуоресценция с аномально высоким Стоксовым сдвигом. Взаимосвязь строения органических соединений с их физико-химическими характеристиками. Квантовохимическое моделирование в фотохимии органических соединений. Органические соединения как флуоресцентные зонды для исследования микрохарактеристик биологических объектов.



Резюме. Рассмотрено влияние изменения геометрии в электронновозбужденном состоянии изначально непланарных молекул органических люминофоров на их спектрально-флуоресцентные характеристики, показаны причины возникновения аномально высоких Стоксовых сдвигов испускания. Обсуждены возможные пути дальнейшего увеличения Стоксова сдвига.



В течение многих лет [1-3] среди химиков, занимающихся разработкой органических люминесцирующих материалов, бытует мнение о невысокой флуоресцентной способности непланарных ароматических и/или гетероциклических соединений, а, следовательно - об их малой перспективности как потенциальных органолюминофоров. Далее будет показано, что это утверждение далеко не всегда справедливо, напротив, в ряде случаев именно неплоские флуоресцирующие молекулы зачастую имеют более привлекательные и более разнообразные направления практического использования, нежели их планарные аналоги с жесткой структурой.

При использовании органических люминофоров в качестве меток и зондов в медикобиологических исследованиях [4-6], в люминесцентных коллекторах и концентраторах солнечной энергии [7], в качестве лазерных красителей [8,9] или сместителей спектра в сцинтилляционной технике [10] достаточно остро стоящая проблема повышения светоотдачи могла бы быть успешно решена за счет использования соединений с увеличенным Стоксовым сдвигом флуоресценции. Величина Стоксова сдвига, обычно выражаемого в виде энергетической разности максимумов длинноволновой полосы поглощения и полосы флуоресценции, определяет степень перекрывания вышеупомянутых спектров и показывает, насколько сильно будет сказываться на оптических характеристиках вторичный эффект внутреннего фильтра или реабсорбция (перепоглощение) собственного излучения [11-14]. Это явление особенно ярко проявляется при больших концентрациях люминофора, а также при больших оптических путях, проходимых светом в разнообразных технических устройствах. В биологически-ориентированных исследованиях большой Стоксов сдвиг зонда или метки уводит их излучение в область большей прозрачности биоматериала, также увеличивая световыход [12] и облегчая проведение анализа. Среди первичных фотопроцессов, обусловливающих возникновение флуоресценции с увеличенным Стоксовым сдвигом, одно из первых мест занимает структурная релаксация - изменение геометрии молекулы в электронно-возбужденном состоянии. Как уплощение, так и разуплощение могут привести к снижению энергии электронно-возбужденной молекулы относительно ее исходного возбужденного Франк-Кондоновского состояния, в котором она оказывается непосредственно после поглощения кванта света. Разность в энергиях вышеупоминаемых возбужденных состояний и составит увеличение Стоксова сдвига относительно его «нормальных» значений в 3000-4000 см⁻¹ [15].

В настоящей работе представлены результаты исследования строения, спектральных свойств и фотофизики непланарных органических молекул с аномальными спектральными характеристиками, которые проводились на протяжении последних 10 лет в Харьковском национальном университете им. В.Н.Каразина.

Синтез наиболее характерной группы непланарных органических соединений - ортоаналогов известного люминофора **РОРОР**, был подробно описан в работах [16-19], и поэтому в настоящем сообщении рассматриваться не будет.

В отличие от своего планарного *пара*-изомера [20], молекула *орто*-**РОРОР** является неплоской, т.к. введение объемных заместителей, пятичленных азотистых гетероциклов, в 1,2положения центрального бензольного цикла приводит к значительным стерическим затруднениям. Пространственные затруднения в молекуле *орто*-**РОРОР** минимизуются при развороте азольных циклов вокруг ординарных связей, соединяющих их с *орто-орто'*-фениленовым фрагментом. Для рассматриваемой симметричной молекулы *орто*-**РОРОР** можно было бы предположить "симметричный" путь минимизации стерических препятствий в результате разворота обоих азольных циклов на одинаковые углы относительно плоскости центрального бензольного кольца. Однако и квантовохимические расчеты с оптимизацией молекулярной геометрии, и данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об обратном: энергетически более выгодной для молекулы *орто*-**РОРОР** и его разнообразных производных оказывается несимметричная конформация с одним из азольных циклов, лежащим ближе к плоскости центрального бензольного кольца, и другим, заметно выведенным из плоскости последнего. На рисунке 1 представлено строение некоторых *орто*-аналогов **РОРОР** в кристаллическом состоянии.

Углы разворота гетероциклов относительно центрального бензольного кольца составляют 20-30° для более уплощенной части этих молекул, включающей два арильных и гетероциклический радикалы и 50-70° - для разуплощенной части. Таким образом, в представленных молекулах могут быть выделены два квази-планарных фрагмента, сопряжение между которыми

нарушено вследствие стерических затруднений. С точки зрения спектроскопии молекулы такого типа могут рассматриваться как бихромофорные системы со слабо взаимодействующими хромофорными фрагментами, причем в соединениях с разными гетероциклами оксазольный цикл всегда оказывается в более планарном фрагменте, состоящем из трех циклов. Введение заместителей в молекулы орто-аналогов **РОРОР** мало отражается на их строении: в оксазольно-оксадиазольных системах даже такие ярко выраженные электронодонорные заместители как диметиламиногруппа, оказываются в меньшем по размерам бициклическом хромофорном фрагменте [21,22].



Рис. 1. Геометрия молекул орто-аналогов РОРОР по данным рентгеноструктурного анализа.

Электронный спектр поглощения незамещенного орто-**РОРОР** в диапазоне 25000-45000 см⁻¹ состоит из двух перекрывающихся полос, более длинноволновая из которых проявляется в виде достаточно отчетливо выраженного перегиба на низкочастотном крыле более интенсивной коротковолновой компоненты (рис.2, табл.1). В отличие от спектра своего *пара*-изомера, спектр поглощения орто-**РОРОР** расположен в более коротковолновой области и полностью лишен колебательной структуры. Причиной подобного поведения является непланарное строение этой молекулы в основном состоянии. Длинноволновая полоса поглощения орто-**РОРОР** оказывается близкой по положению к полосе поглощения 2,5-дифенилоксазола, а коротковолновая полоса - к полосе поглощения 2-метил,5-фенилоксазола, подтверждая предположение о бихромофорной природе этого соединения.



Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции 2-метил,5-фенил-оксазола (1), 2,5-дифенилоксазола (2), **РОРОР** (3) и *орто*-**РОРОР** (4) в октане.

Отсутствие зависимости положения длинноволновой полосы поглощения оксазольнооксадиазольных аналогов орто-**РОРОР** от природы заместителя, находящегося в оксадиазольной части их молекул, также свидетельствует о бихромофорной природе подобных систем: введенные заместители воздействуют только на положение коротковолновой полосы поглощения, за возникновение которой, по данным квантовохимических расчетов, отвечает меньший хромофорный фрагмент (табл. 1).

Соед.	R	$v_{abs}^{(1)}$ (cm ⁻¹)	$v_{abs}^{(2)}(cm^{-1})$	v_{fl} (cm ⁻¹)	$\Delta v_{ST}(cm^{-1})$	φ _{fl}
РОРОР	-	-	27920	24420	24420 3500	
	Н	35560	32120	23460	8660	0.55
	4-CH ₃	35420 32000		23440	8560	0.67
	2,4,5-(CH ₃) ₃	35340	32000	23080	8920	0.59
	4-C ₆ H ₅	34520	31600	23100	8500	0.55
	Н	37200	32140	24480	7660	0.57
	Ph-R ≡ 2-фурил	36380	32140	24260	7880	0.55
	4-OCH ₃	35880	32380	23960	8420	0.55
	4-N(CH ₃) ₂	33060	31500	23040	8460	0.59
	2-OCH ₃	37200	33060	24200	8860	0.57
	CH ₃	38590	34070	26040	8030	0.71
	C ₆ H ₅	40780	35540	27200	8340	0.77

Таблица 1. Спектральные характеристики полно-оксазольных, оксазольно-оксадиазольных и полно-оксадиазольных *орто*-аналогов **РОРОР** в октане [23-25]

Здесь $v_{abs}^{(1,2)}$ - положения коротковолновой и длинноволновой полос в спектре поглощения, v_{d} - положение полосы флуоресценции, Δv_{ST} - Стоксов сдвиг и ϕ_{d} - квантовый выход флуоресценции.

Спектр флуоресценции *орто*-**РОРОР**, равно как и спектры других рассматриваемых стерически затрудненных соединений, напротив, расположен в более длинноволновом диапазоне в сравнении со спектром его планарного пара-изомера (рис.2, табл.1). Это обстоятельство позволило предполагать для *орто*-**РОРОР** и всей группы соединений аналогичного строения возможность уплощения в S_1 -состоянии, которое приводит к восстановлению сопряжения, нарушенного в основном состоянии и как следствие - к значительному снижению энергии структурно-релаксированного флуоресцентного состояния и увеличению Стоксова сдвига до 8000-9000 см⁻¹ даже в таком неполярном растворителе как октан.

Высокий Стоксов сдвиг исследуемых непланарных систем (8000-9000 см⁻¹) наблюдается и в более широком наборе растворителей различной полярности (ε =1.95-36.7), протонодонорной способности и вязкости. Таким образом, наблюдаемые значения Стоксового сдвига вдвое-втрое превышают величины, характерные для планарных арилпроизводных оксазола и оксадиазола, и не могут быть объяснены с точки зрения универсального и/или специфического взаимодействия с растворителем. Так, для полно-оксазольных *орто*-аналогов **РОРОР** Стоксов сдвиг при переходе от октана к диметилформамиду и изопропиловому спирту увеличивается не более чем на 300-500 см⁻¹. Столь незначительная сольватофлуорохромия свидетельствует об отсутствии существенного увеличения дипольного момента этих соединений в возбужденном состоянии. Образование же водородосвязанных комплексов с молекулами спирта/глицерина проявляется лишь в некотором уширении полос испускания. Таким образом, аномальное спектральное поведение рассматриваемых соединений должно быть связано прежде всего с изменением геометрии их молекул в возбужденном состоянии. Интересно, что это явление наблюдается даже в твердом состоянии: значение Стоксова сдвига флуоресценции мелкодисперсных кристалов

орто-**РОРОР** так же велико и составляет 9000 см⁻¹ [23]. Как показал проведенный нами рентгеноструктурный анализ соединений этой группы [17,19], в качестве особенностей их упаковки в кристаллах следует отметить формирование упорядоченных слоистых структур, образованных уплощенными дифенилоксазольными фрагментами их молекул. Выведенные из плоскости последних окса(диа)золилфенильные фрагменты располагаются в пространстве между слоями, где имеется достаточно свободного объема для их поворота при переходе в возбужденное состояние. Более того, как будет показано выше, при описании квантово-химического моделирования процесса уплощения *орто*-**РОРОР**, в возбужденном состоянии происходит уменьшение эффективного объема, занимаемого этой молекулой, что справедливо и для остальных представителей исследуемого класса и объясняет наблюдаемые их аномальные спектральные характеристики в кристаллическом состоянии. В целом же, обсуждаемое фотопревращение может рассматриваться как сугубо внутримолекулярный процесс, влияние на который различных внешних факторов имеет второстепенный характер.

Уплощение возбужденных молекул *орто*-аналогов **РОРОР** может быть заторможено только в застеклованных матрицах гидроксил содержащих растворителей при температурах ниже их точки плавления (рис.3). Лишь в этих условиях оказалось возможным уменьшить Стоксов сдвиг на 2500-3500 см⁻¹ [26]. Зависимость положения полосы испускания от температуры имеет сигмовидный характер с точкой перегиба вблизи температуры стеклования растворителя. Таким образом, для торможения изучаемых релаксационных процессов необходима действительно жесткая среда, и даже низкие температуры, при которых амплитуда внутримолекулярных плоскостных деформационных колебаний существенно снижается, не могут сами по себе обусловить эффект снижения Стоксова сдвига.



Рис. 3. Низкотемпературные спектры поглощения и флуоресценции *орто*-**РОРОР** в н-пропаноле в интервале температур 298-77К.

Квантовые выходы флуоресценции для всех изученных соединений достаточно высоки (от 0.4 до 0.6) и в большинстве случаев мало зависят как от структуры молекулы, так и от природы растворителя. Это указывает на то, что изучаемый процесс структурной релаксации в S₁-состоянии является адиабатическим (т.е., не приводящим к значительным безызлучательным потерям энергии возбуждения). В этом случае некоторым исключением из общей закономерности выглядит молекула диметиламино-замещенного оксазольно-оксадиазольного аналога *орто*-**РОРОР**, квантовый выход которого несколько снижается при переходе к полярным растворителям, что, впрочем, характерно для многих N(CH₃)-производных [27,28]. Кроме того, это соединение характеризуется заметной сольватофлуорохромией. Подробно его спектральные и спектрально-кинетические характеристики будут рассмотрены несколько ниже.

Процесс уплощения в возбужденном состоянии исследованных непланарных молекул проявляется в заметном длинноволновом сдвиге полосы испускания во время-разрешенных спектрах флуоресценции (рис.4).



Рис. 4. Время-разрешенные спектры флуоресценции *орто*-**РОРОР** в глицерине при 25°С, нормированные к площади под спектральной кривой и зависимость полуширины "мгновенного" спектра от времени.

Для всех рассматриваемых в данном разделе соединений зависимость ширины "мгновенного" спектра от времени (рис.4,б) проходит через максимум. Кроме того, нами были зафиксированы отрицательные предэкспоненциальные множители при полиэкспоненциальной аппроксимации кинетики затухания их флуоресценции. Эти наблюдения позволили сделать вывод о возможности применения для математической обработки полученных спектральныхкинетических данных *дискретной модели* структурной релаксации (модель двух состояний, которая формально аналогична кинетической схеме для адиабатических химических реакций в возбужденном состоянии) [23]. Изменение анизотропии флуоресценции в пределах полосы испускания *орто*-**РОРОР** в полистирольнй пленке и сделанные на ее основании оценки [29] послужили еще одним аргументом в пользу применимости дискретной модели.

В рамках дискретной модели нами были получены константы скорости уплощения *орто*аналогов **РОРОР** в глицерине в интервале температур 20-70°С (табл.2), на основании которых были оценены энергии активации данного фотопревращения по Аррениусу.

Соед.	R	T,⁰K	τ_{0} (HC)	τ_1 (HC)	$K_{Rel}(c^{-1})$	ΔЕ _{act} (кДж/моль)
	Н	293 333	1.55 1.29	4.53 4.41	$2.71 \cdot 10^8$ 7.64 \cdot 10^8	20.6±4.0
	4-CH ₃	293 333	2.24 2.74	4.49 3.16	$2.34 \cdot 10^8$ 5.66 \cdot 10^8	16.0±3.4
	2,4,5-(CH ₃) ₃	293 333	1.25 0.77	4.40 2.99	$3.75 \cdot 10^8$ $8.54 \cdot 10^8$	15.6±2.6
	$4-C_6H_5$	293 338	0.95 0.85	3.25 2.26	$2.09 \cdot 10^{8}$ $4.35 \cdot 10^{8}$	13.7±1.9
	Н	293 323	2.29 0.67	4.37 1.81	$3.78 \cdot 10^8$ $2.29 \cdot 10^9$	40.2±12.9
	Ph-R ≡ 2-фурил	293 323	1.41 0.71	4.72 1.87	$3.56 \cdot 10^8$ $1.31 \cdot 10^9$	35.2±2.1
	4-OCH ₃	296 343	1.12 0.29	3.65 1.00	$2.95 \cdot 10^8$ $2.28 \cdot 10^9$	38.1±5.8
	2-OCH ₃	298 333	1.89 0.98	4.40 2.03	$4.01 \cdot 10^8$ 2.06 \cdot 10^9	32.8±3.8

Таблица 2. Константы скорости и энергии активации уплощения *орто*-аналогов **РОРОР** в возбужденном состоянии (глицерин, 20-65°С, приведены данные для граничных температур)

Оказалось, что замена одного из оксазольных циклов молекулы *орто*-**РОРОР** на оксадиазольный цикл сопровождается почти двукратным увеличением энергетического барьера уплощения. На основании этого можно сделать вывод о том, что фактором, в значительной степени определяющим протекание процесса структурной релаксации молекул *орто*-аналогов **РОРОР** в S₁-состоянии, является природа гетероцикла у ординарной С-С связи, вокруг которой происходит наиболее существенный разворот. Структурные изменения в фрагментах молекулы, расположенных на более значительном расстоянии от этой связи, оказывают меньшее влияние на кинетику и активационные параметры процесса уплощения в возбужденном состоянии.

Дляявыясненияяприродыяюбсуждаемыхявнутримолекулярныхярелаксационныхяпроцессовя уянепланарныхяюрганолюминофоровянамиябылияпроведеныяквантовохимическиеярасчетыяся оптимизациейягеометриияихямолекулявяS₀яияS₁-состояния. .яМолекулая*орто*-**РОРОР**ябылая оптимизированаявянеэмпирическомябазисея*6-31G*я(р, сэб,япредвар, тельнояосЗществлял, сьярасчетыявябаз, сея*STO-3G*я, явярамкаэяполЗэмп, р, ческогояметодая*AM1*,якоторыеядал, якачественноя так, еяжеярезЗльтаты)э



Рис. 5. Геометрия молекулы *орто*-**РОРОР** в основном (*HF/6-31G*) и возбужденном (*TD/6-31G*) состояниях.

Оказалось, что при возбуждении имеет место разворот обоих гетероциклов вокруг ординарных связей, которые соединяют их с центральным бензольным кольцом. Это в значительной мере возвращает их в плоскость последнего. Данное явление сопровождается незначительным нарушением планарности центрального кольца, имеющего в возбужденном состоянии строение, близкое к ортохиноидному. В целом возбужденная молекула *орто*-**РОРОР** становится более плоской и занимает меньший объем. Это делает понятным факт наблюдения ее уплощения даже в кристаллическом состоянии, которое проявляется в наличии аномально большого Стоксова сдвига флуоресценции твердых образцов.

Поскольку известно, что для непланарных систем вероятность конкурирующих с излучением флуоресценции, а следовательно, снижающих ее эффективность, синглет-триплентных переходов существенно увеличивается, для незамещенного *орто*-**РОРОР** было также проведено моделирование первичных фотофизических процессов в его возбужденных исходной Франк-Кондоновской и конечной структурно-релаксированной конформациях [30] (табл.3, метод CNDO/S).

Суммарный квантовый выход флуоресценции может быть оценен на основании данных табл.3 по формуле (1), в которой индекс "0" отвечает исходной непланарной, а индекс "1" - конечной уплощенной структурам:

$$\varphi_{\Sigma} = \frac{k_f^0}{k_f^0 + k_{ISC}^0 + k_{REL}} + \frac{k_{REL}}{k_f^0 + k_{ISC}^0 + k_{REL}} \cdot \frac{k_f^1}{k_f^1 + k_{ISC}^1}$$
(1)

Принимая во внимание среднюю скорость структурной релаксации, которая составляет приблизительно $3 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, по формуле (1) может быть получено значение $\varphi_2 \sim 0.6$, которое довольно близко к экспериментальным величинам (табл.1).

Из анализа формулы (1) может быть сделан важный вывод: у изначально непланарных ароматических/гетероциклических молекул процесс структурной релаксации выступает в качестве фактора увеличения эффективности флуоресценции, а именно, чем выше скорость релаксации, тем более близким к значению для уплощенной структурно-релаксованной формы, и, соответственно,- тем более высоким, будет суммарный квантовый выход.

На фоне остальных исследованных орто-аналогов РОРОР, имеющих аномальные спектральные характеристики, оксазольно/оксадиазольное диметиламино-

производное выделяется рекордно высокими значениями Стоксова сдвига флуоресценции в полярных растворителях [33] (рис.6, табл.5).

Ψ	луореен	Chillion		D nu nu	жащие пия		ipminer.	indie ype	biin monek		0101
Те рм	Е, эВ	λ, нм	v, см ⁻¹	f	$k_{f,c}$	Те рм	Е, эВ	λ, нм	v, см ⁻¹	$egin{array}{c} eta_{ij}, \ { m cm}^{-1} \end{array}$	k^{ISC} , c^{-1} ,
орто-РОРОР, непланарная Франк-Кондоновская конформация											
S_1	3.77	329	30421	0.53	$3.3 \cdot 10^8$	T9	3.74	332	30135	0.034	$4.5 \cdot 10^7$
						T ₈	3.72	333	30024	0.066	$1.1 \cdot 10^8$
						T ₇	3.67	338	29632	0.139	$1.5 \cdot 10^8$
						T ₆	3.60	344	29032	0.201	$8.8 \cdot 10^7$
						T ₅	3.29	377	26501	0.350	$1.0 \cdot 10^7$
						T ₄	3.16	392	25495	0.145	$6.7 \cdot 10^5$
						T ₃	2.83	438	22843	0.195	$1.6 \cdot 10^5$
						T ₂	2.22	558	17915	0.221	$1.1 \cdot 10^4$
						T ₁	2.16	573	17446	0.187	$6.1 \cdot 10^3$
										k_{Σ}^{ISC} :	$4.0 \cdot 10^8$
											$\phi^0 = 0.45$
		opmo-l	POPOP, yı	площен	ная структ	гурно-	релакс	ировани	ная конфо	рмация	
\mathbf{S}_1	2.77	447	22371	0.62	$2.1 \cdot 10^8$	T ₃	2.42	513	19479	0.086	$1.9 \cdot 10^{6}$
						T_2	1.90	654	15291	0.203	$2.4 \cdot 10^5$
						T ₁	1.34	928	10777	0.216	$1.7 \cdot 10^8$
										k_{Σ}^{ISC} :	$2.1 \cdot 10^{6}$
											$\phi^1 = 0.99$

Таблица 3. Спин-орбитальное взаимодействие и скорость интеркомбинационной конверсии из флуоресцентного состояния S₁ на лежащие ниже его триплетные уровни молекулы *орто*-РОРОР

Здесь β_{ij} - матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия [31], k^{JSC} - константы скорости интеркомбинационной конверсии, оцененные по формуле Робинсона-Фроша, $k_{ISC} = 0.71 \cdot 10^{12} \beta_{ij} \cdot exp(-0.25 \cdot \Delta E_{S-T}^{0.4})$ [32].

Сопряжение сильного электронодонорного заместителя с основной планарной частью молекулы в неплоском S₀-состоянии оказывается в значительной степени нарушенным. С другой стороны, в уплощенном структурно-релаксированном состоянии сопряжение между отдельными частями рассматриваемой молекулы в значительной степени восстанавливается, и избыточная электронная плотность N(CH₃)₂-группы распространяется на всю молекулу. Это приводит к значительному повышению ее дипольного момента в S₁-состоянии, в результате чего имеет место дополнительное увеличение Стоксова сдвига в полярной среде, которое достигает в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (ϵ >35) рекордно высоких значений (14000-15000 см⁻¹).



Рис. 6. Спектры поглощения (1-3) и флуоресценции (4-11) N(CH₃)₂замещенного оксадиазольного производного в октане (1,4), диоксане (2,7), трихлорэтилене (5), бензоле (6), бутилацетате (8), тетрагидрофуране (9), ДМФА (3,10) и ацетонитриле (11).

По-видимому, в этом случае величина Стоксова сдвига флуоресценции складывается из двух основных составляющих: вклада внутримолекулярного процесса структурной релаксации (до 9000 см⁻¹, такие же значения типичны для незамещенного орто-РОРОР) и быстрой перестройки сольватных оболочек вокруг высокополярной возбужденной молекулы

Я

(сольватная релаксация, до 5000-6000 см⁻¹ в зависимости от природы растворителя). В соответствии с литературными данными (например, [34]), сольватная релаксация в случае растворителей средней вязкости при комнатной температуре происходит в 50-100 и более раз быстрее, чем уплощение возбужденных молекул в ряду *орто*-аналогов **РОРОР** (табл. 2), следовательно, эти процессы могут протекать практически независимо друг от друга.

Таблица 4. Спектральные характеристики и скорости процесса структурной релаксации в возбужденном состоянии диметиламино-замещенного оксазольно/оксадиазольного *орто*-аналога **РОРОР** в растворителях различной полярности

Растворитель	3	п	v_a , cm^{-1}	v_f , cm^{-1}	Δv^{af} , cm ⁻¹	k_r, c^{-1}
Октан	1.95	1.3974	32770	23160	9610	$1.16 \cdot 10^9$
Бензол	2.28	1.5011	31950	21640	10310	$3.22 \cdot 10^{9}$
Толуол	2.38	1.4961	32020	21840	10180	$4.63 \cdot 10^9$
Диоксан	2.21	1.4224	32200	20570	11630	$3.36 \cdot 10^9$
Бутилацетат	4.87	1.3950	32140	19920	12220	$5.34 \cdot 10^{9}$
Тетрагидрофуран	7.32	1.4050	32300	19180	13120	$3.91 \cdot 10^9$
Диметилформамид	36.7	1.4303	31820	17270	14550	$7.08 \cdot 10^9$
Ацетонитрил	36.2	1.3441	32080	17360	14720	9.06·10 ⁹
Этанол	24.3	1.3611	31720	17500	14220	-

Здесь ε - диэлектрическая проницаемость, n - показатель преломления растворителя, v_a и v_f - положения максимумов в спектрах поглощения и флуоресценции, Δv^{af} - Стоксов сдвиг, k_r - константа скорости процесса структурной релаксации.

На основании данных табл.4 нами была проведена оценка величины дипольного момента рассматриваемого соединения в возбужденном состоянии по Н.Г. Бахшиеву [35]. Необходимые исходные параметры были получены на основании рентгеноструктурных данных (радиус Онзагеровской полости $a \sim 7.2$ Å) и результатов квантовохимических расчетов по методу AM1 с использованием рентгеноструктурной геометрии молекулы (дипольный момент в основном состоянии, $\mu^0 \sim 5.2D$). Полученное т.о. значение дипольного момента в S₁-состоянии, $\mu_E \sim 16.5D$, свидетельствует о более чем трехкратном увеличении полярности этой структурнорелаксированной возбужденной молекулы. Абсолютное значение вектора Ди, разности дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях, превысило 13 D, а следовательно, в данном случае, в соответствии с критерием, предложенным в работе [36], структурнорелаксированное возбужденное состояние имеет характер состояния с внутримолекулярным переносом заряда. Подобные высоко полярные возбужденные состояния должны дополнительно стабилизироваться в средах высокой полярности, а значит, в рассматриваемом случае следует ожидать увеличении скорости процесса структурной релаксации при увеличении полярности растворителя. Данные, приведенные в таблице 5, подтверждают сделанное предположение уплощение диметиламинозамещенного оксадиазольного орто-аналога РОРОР в возбужденном состоянии в полярном ацетонитриле происходит почти на порядок быстрее, чем в неполярном октане. Таким образом, скорость процесса структурной релаксации в электронно-возбужденном состоянии в ряду орто-аналогов РОРОР существенно зависит от полярности растворителя только для молекул, дипольный момент которых значительно возрастает в возбужденном состоянии.

В последние годы в биологически-ориентированных исследованиях существует все возрастающая потребность в высокоэффективных органических флуорофорах, излучающих в диапазоне наибольшего пропускания биоматериалов, обладающих высокой растворимостью в воде и способностью связываться с биополимерами (с ДНК, белками). Среди возможных путей дизайна подобных флуоресцентных соединений перспективной считается модификация представителей уже известных классов, в частности, N-кватернизация диарилоксазолов [37], широко используемых в сцинтилляционной технике, приводящая не только к появлению достаточно высокой растворимости в воде, но и к значительному изменению спектральных характеристик. Для группы кватернизованных оксазолиевых солей данные рентгеноструктурного анализа получены не были, и заключение о строении их молекул было сделано только на основе квантовохимических расчетов. В соответствии с их результатами, присоединение метильной группы к атому азота приводит к выходу соседнего бензольного кольца из плоскости гетероцикла на угол до 30°. В возбужденном состоянии, по данным расчетов, молекулы четвертичных оксазолиевых солей уплощаются, в результате чего для них наблюдаются увеличенные Стоксовы сдвиги флуоресценции на уровне других непланарных соединений, обсуждаемых в данной работе (табл.5). Ввиду недостаточной растворимости четвертичных солей в неполярных органических растворителях в таблице 5 приведены данные для воды и ацетонитрила, а также для хлороформа, наименее полярного растворителя, в котором еще могут быть измерены их электронные спектры.





Рис. 7. Геометрия молекулы четвертичной соли 2,5-дифенилоксазолия в основном (*a*) и нижнем возбужденном синглетном состоянии (*b*) по данным AM1-расчета.

Рис. 8. Спектры поглощения и флуоресценции *орmo*-**POPOP** (сплошные линии) и его бис-Nметильной четвертичной соли (пунктир) в ацетонитриле

Соед.	Р-ритель	v_{abs}, cm^{-1}	v_{fl} , CM^{-1}	$\Delta v_{\rm ST}$, cm ⁻¹	Φ_{fl}	τ_{fl} , HC		
	CH ₃ CN	33280	24140	9140	0.53	1.40		
<i>q</i> -PPO	H_2O	33100	24000	9100	0.47	1.42		
	CHCl ₃	32640	23800	8840	-	-		
q-napa- POPOP	CH ₃ CN	28900	20680	8220	0.89	2.22		
	H_2O	28840	20740	8100	0.96	2.33		
	CHCl ₃	27580	20800	6780	-	-		
q-opmo-POPOP	CH ₃ CN	30660	19140	11520	0.82	7.79		
	H_2O	31140	18720	12420	0.68	7.15		
	CHCl ₃	30160	19260	10900	-	-		

Таблица 5. Спектральные свойства исследованных четвертичных солей N-метил-оксазолия

В отличие от остальных изученных четвертичных солей, продукт кватернизации *орто*-**РОРОР** характеризуется несколько более высокими значениями Стоксова сдвига флуоресценции (табл.5, рис.8). Очевидно, что и в этом случае имеет место одновременное протекание нескольких релаксационных процессов, каждый из которых вносит свой независимый вклад в итоговое значение Стоксова сдвига флуоресценции, а именно: уплощения, характерного для *орто*-аналогов **РОРОР**, а также дополнительного уплощения, характерного для четвертичных солей оксазолия.

Таким образом, несмотря на существенную неплоскостность молекул *орто*-аналогов **РОРОР** и благодаря протекающему в возбужденном состоянии процессу структурной релаксации, соединения этого класса являются достаточно эффективными органическими люминофорами, хотя несколько и уступающими по интенсивности испускания своим планарным аналогам. Впрочем, это обстоятельство в значительной степени компенсируется несомненно важным преимуществом исследуемых пространственно-затрудненных ароматических полиядерных производных оксазола/оксадиазола - флуоресценцией с аномально большим Стоксовым сдвигом.

Заключение

Рассмотренный в данной работе процесс уплощения стерически затрудненных непланарных ароматических гетероциклических молекул представляется наиболее перспективным с точки зрения разработки на его основе новых эффективных органолюминофоров с аномально высоким Стоксовым сдвигом флуоресценции. При этом, как правило, не происходит значительного безызлучательного рассеивания энергии электронного возбуждения, индуцированного протекающим релаксационным процессом. Значения Δv_{ST} , достигаемые в условиях уплощения непланарных молекул в возбужденном состоянии, достигают 9000-10000 см⁻¹, тем не менее, дальнейшее их увеличение возможно при реализации одновременного протекания еще одного или нескольких релаксационных или фотохимических процессов.

Литература

- 1. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.-216 с.
- 2. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984.- 336 с.
- 3. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Моно- и бифлуорофоры. Х.: Фолио, 2002.- 448 с.
- 4. de Silva A.P., Gunarante H.Q.N., Gunnlaughson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T., Rice T.E. Chem. Rev. 1997. V.97. P.1515-1566.
- 5. Valuer B., Leray I. Coord. Chem. Rev. 2000. V.205. P.3-40.
- 6. de Silva A.P., Fox D.B., Huxley A.J.M., Moody T.S. Coord. Chem. Rev. 2000. V.205. P.41-57.
- 7. Vollmer F., Rettig W. J. Photochem. Photobiol. A:Chem. 1996. V.95, № 2. P.143-155.
- 8. del Valle J.C., Kasha M., Catalan J. J. Phys. Chem. A. 1997. V.101. P.3260-3272.
- 9. Catalan J., de Paz J.L.G., del Valle J.C., Kasha M. J. Phys. Chem. A. 1997. V.101. P.5284-5291.
- 10. Feygelman V.M., Walker J.K., Katrizky A.R., Deda-Szafran Z. Chem. Scripta. 1989. V.29. P.241-243.
- 11. Паркер С. Фотолюминесценция растворов.- М.: Мир, 1972.- 510 с.
- 12. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии.- М.: Мир, 1986.- 496 с.
- Birks J.B. The Theory an Practice of Scintillation Counting.- Oxford, Pergamon Press, 1967.
 662 p.
- 14. Zorn C., Bowen M., Majewski S., Walker J., Wojcik R., Hulburt C., Moser W. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research. 1988. V. A273. P.108-116.
- 15. Дорошенко А.О. Теор. и экспер. химия. 2002. Т.38, № 3. С.133-152
- 16. Дорошенко А.О., Паценкер Л.Д., Баумер В.Н., Чепелева Л.В., Ванкевич А.В., Шило О.П., Ярмоленко С.Н., Шершуков В.М., Митина В.Г., Пономарев О.А. Журн. общей химии. 1994. Т.64, № 4. С.646-652
- Doroshenko A.O., Patsenker L.D., Baumer V.N., Chepeleva L.V., Van'kevich A.V., Kirichenko A.V., Yarmolenko S.N., Scherschukov V.M., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. Molec. Engin. 1994. V.3. P.343-352
- 18. Дорошенко А.О., Верезубова А.А., Птягина Л.М. Вестник Харьк. нац. ун-та. 2000. № 477. Химия. В.5(28)- С.92-96
- 19. Дорошенко А.О., Баумер В.Н., Кириченко А.В., Шершуков В.М., Толмачев А.В. ХГС. 1997. № 11 (365). С.1549-1558
- 20. Ambats I., Marsh R.E. Acta Cryst. 1965. V.19, № 6. P.942-948.
- 21. Дорошенко А.О. Вестник ХГУ, Хим.науки. 1997. № 1. С.44-49
- 22. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Baumer V.N., Verezubova A.A., Ptyagina L.M. Journal of Molecular Structure. 2000. V.524. P.289-296.
- Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomarev O.A. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1996. V. 94, № 1. P. 15-26
- 24. Кириченко А.В., Дорошенко А.О., Шершуков В.М. Хим. физика. 1998. Т.17, № 9. С. 41-48
- 25. Дорошенко А.О., Верезубова А.А., Птягина Л.М. Вестник Харьк. Нац. ун-та. 2000. № 477. Химия. Вып. 5(28). С.92-96
- 26. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Waluk J. J. Fluorescence. 2000. V. 10, № 1. P.41-48

- 27. Lippert E., Rettig W., Bonacic-Koutecky V., Heisel F., Miehe J.A. Adv. Chem. Phys. 1987. V. 68. P.1-98.
- 28. Doroshenko A.O., Pivovarenko V.G. J. Photochem. Photobiol., A:Chem. 2003. V.156, № 1-3. P.55-64
- 29. Дорошенко А.О. Вестник Харьк. нац. ун-та. 2002. №549. Химия. Вып.8(31). С.30-33
- 30. Дорошенко А.О. Журн. физ. химии. 2000. Т.74, № 5. С.877-881
- 31. Pedash Yu.F., Umansky V.E., Ponomarev O.A. Func. Mater. 1997. V.4, № 1. P.138-144.
- 32. Robinson G.W., Frosch R.P. J. Chem. Phys. 1963. V.38, № 5. P.1187-1203.
- 33. Дорошенко А.О. Хим. физика. 1999. Т.18, № 5. С.40-44
- 34. Garg S.K., Smith C.P. J. Phys. Chem. 1965. V.69. P.1295-1301.
- 35. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий Л.: Наука, 1972. 263 с.
- 36. Сайдов Г.В., Свердлова О.В., Бахшиев Н.Г. ДАН СССР. 1968. Т.182, № 3. С.638-639.
- 37. Doroshenko A.O., Sakhno T.V., Kyrychenko A.V. Spec. Letters. 2002. V.35, № 2. P.171-181

Поступила в редакцию 6 октября 2004 г.

Kharkov University Bulletin. 2004. Nº626. Chemical Series. Issue 11(34). A.O.Doroshenko. Excited state structural relaxation and fluorescence of non-planar organic molecules.

The effect of initially non-planar organic luminescent molecules excited state geometry changing onto their spectral-fluorescent properties was considered. The reasons for abnormally high fluorescence Stokes shifts appearing were outlined. The possible ways for the further Stokes shifts increasing were discussed.