

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

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ФЕНИЛЬНОМ ЦИКЛЕ НА ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИЛФЕНИЛОКСАЗОЛА*Томский государственный университет
Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова, г. Томск*

Поступила в редакцию 28.10.99 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные свойства замещенных 4РyPO при накачке ХеСl* -лазером в зависимости от растворителя (гексан, этанол, ацетонитрил) и концентрации. С привлечением квантово-химических расчетов обсуждаются причины аномального длинноволнового сдвига спектра люминесценции 4РyPON(CH₃)₂ в полярном растворителе, установлена связь квантовых выходов фотопродуктов и ресурса работы лазерной среды. Предлагается механизм образования фотопродуктов.

Введение

Для решения многих практических и научных задач, в которых используется спектрально-селективное взаимодействие оптического излучения с веществом, требуются источники мощного перестраиваемого когерентного излучения. Одним из таких источников являются лазеры на основе растворов органических люминофоров, возбуждаемые эксимерными лазерами. Хотя количество органических соединений, генерирующих в условиях такой накачки, достаточно многочисленно, тем не менее выбор фотостабильных люминофоров для некоторых участков спектра весьма ограничен.

С целью создания фотостабильной лазерной среды, генерирующей вынужденное излучение в сине-зеленом диапазоне спектра, исследованы соединения 2-(4-пиридил)-5-фенилоксазол (4РyPO) и его замещенные аналоги (рис. 1).

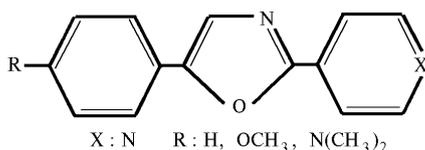


Рис. 1. Структура исследуемых соединений

Предварительное экспериментальное изучение спектрально-люминесцентных свойств этого ряда соединений показало, что, варьируя протонодонорные свойства растворителя, его полярность, можно получить различные формы и конформации исходных молекул [1, 2]. В [1] подчеркивается, что образование ионных форм данных пиридилфенилоксазолов происходит за счет присоединения протона из растворителя к одному или двум протоноакцепторным центрам молекулы. Местоположение центров зависит от строения красителя, состояния, в котором он находится, и растворителя [1, 2].

Экспериментальное исследование диметиламинозамещенного 4РyPO – 4РyPON(CH₃)₂ выявило индивидуальное поведение этого соединения в полярных средах [2]. В спиртовых растворителях ($\epsilon = 17,7 \div 25,2$), высокополярном ацетонитриле ($\epsilon = 37$) данное соединение показало аномально большие стоксовы сдвиги (порядка 9000 см⁻¹) и

ухудшение излучательных свойств, тогда как в вязком полярном глицерине ($\epsilon = 42$) и в замороженных этанольных растворах стоксов сдвиг имеет значения в 2 раза ниже, а интенсивность возрастает в 2–3 раза [2]. На основании этих исследований предположили наличие в полярной среде конформационной перестройки молекулы 4РyPO с диметиламинозаместителем при возбуждении, т.е. образование ПИСТ-конформации [2]. Данная статья посвящена дальнейшему изучению свойств молекул 4РyPOOCH₃ и 4РyPON(CH₃)₂ методами квантовой химии и лазерной спектроскопии.

Методика исследования

Для квантово-химических расчетов спектральных характеристик многоатомных гетероциклических молекул использован полуэмпирический метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) [3]. Поскольку в реальной ситуации молекулы красителя окружены молекулами растворителя, необходимо учитывать их взаимодействие. Для учета специфических взаимодействий использован метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [4].

Спектры поглощения растворов получены в кварцевой кювете ($l = 1$ см) на спектрофотометре «SPECORD M-40», а флуоресценции – на спектрофлуориметре «НПАСН 850».

Характеристики генерации и фотостабильности пиридилфенилоксазолов получены при возбуждении растворов в прямоугольной кварцевой кювете в поперечном варианте эксимерным ХеСl* -лазером с параметрами: $\lambda_{ген} = 308$ нм, $E_{ген}$ до 50 мДж, $\tau_{ген} = 10$ нс. Резонатор образован глухим диэлектрическим зеркалом и стенкой кюветы. Измерение энергии накачки и генерации проводилось с помощью ИМО-2Н. Характеристики фотостабильности определялись по методике, описанной в [9].

Обсуждение результатов

На основании экспериментального материала [2] предположили, что молекула 4РyPO с диметиламинозаместителем в возбужденном состоянии в полярном растворителе может существовать в неплоской (ПИСТ) конформации. Как показано в [5], образованию такой конформации

способствуют высокая степень разделения заряда в молекуле при возбуждении и взаимодействие с полярным растворителем. На основании этого проведен расчет спектров молекулы 4PyPON(CH₃)₂ в плоской и неплоской геометрии, когда заместитель выведен из плоскости остова на угол 90°. Учет взаимодействия с растворителем производился путем моделирования водородной связи между молекулами спирта и протоноакцепторными центрами молекулы – атомами азота пиридинового и оксазольного циклов.

Из представленных расчетных данных (табл. 1) для 4PyPON(CH₃)₂ во франк-кондоновской и флуоресцентной конформациях видно, что расчеты молекулы с плоской геометрией заместителя без учета и с учетом специфических взаимодействий с растворителем не совпадают с экспериментальными результатами для этой молекулы в полярном растворителе (в этаноле $v_{\text{фл}}^{\text{max}} = 17800 \text{ см}^{-1}$, $\phi = 0,3$). Изменение угла между фенильным фрагментом и заместителем слабо влияет на положение нижних возбужденных уровней, однако их природа подвергается изменению. Появляется новое по свойствам состояние S₂, с высоким дипольным моментом ($\mu_{S_2} = 18,9$), хорошо взаимодействующее с первым возбужденным состоянием ($k_{ic}^{2 \rightarrow 1} \cong 10^9$). Эти результаты можно интерпретировать так: при увеличении угла поворота увеличивается смешивание разрешенного S₁- и запрещенного S₂-состояний за счет увеличения их взаимодействия. Такое «смешанное» высокополярное состояние понижается под влиянием полярного растворителя, результатом чего являются ухудшение излучательных свойств диметиламинозамещенного 4PyPO и увеличение стоксова сдвига в невязких полярных растворителях.

Таблица 1

Результаты квантово-химических расчетов молекулы 4PyPON(CH₃)₂ для поглощающего конформера и флуоресцирующих в плоской конформации, с учетом специфического взаимодействия с растворителем и неплоской ПИСТ-конформации

	$E, \text{ см}^{-1}$	$\mu^*, \text{ Д}$	$\mu_0, \text{ Д}$	F
	$S_1 \rightarrow S_k$ тип перехода			
Поглощение, без растворителя ($\beta = 15^\circ, \alpha = 0^\circ$)	30929 $S_0 \rightarrow S_1 \pi\pi^*$	13,7	7,23	1,2
	32358 $S_0 \rightarrow S_2 \pi\pi^*$	7,5	–	0,57
	35568 $S_0 \rightarrow S_3 \pi\pi^*$	3,7	–	0,005
Флуоресценция, без растворителя ($\beta = 0^\circ, \alpha = 0^\circ$)	25055 $S_1 \rightarrow S_0 \pi\pi^*$	17,56	9,98	1,47
	30669 $S_2 \rightarrow S_0 \pi\sigma^*$	12,33	–	0,003
	31663 $S_3 \rightarrow S_0 \pi\pi^*$	8,42	–	0,04
Флуоресценция, с растворителем ($\beta = 0^\circ, \alpha = 0^\circ$)	25030 $S_1 \rightarrow S_0 \pi\pi^*$	22,4	14,4	1,5
	31362 $S_2 \rightarrow S_0 \pi\sigma^*$	16,14	–	0,003
	32264 $S_3 \rightarrow S_0 \pi\pi^*$	13,24	–	0,03
Флуоресценция, без растворителя ($\beta = 0^\circ, \alpha = 90^\circ$)	26842 $S_1 \rightarrow S_0 \pi\pi^*$	13,35	7	1,4
	30339 $S_2 \rightarrow S_0 \pi\pi^*$	18,9	–	$4 \cdot 10^{-6}$
	32981 $S_3 \rightarrow S_0 \pi\sigma^*$	8,47	–	$2 \cdot 10^{-3}$

Примечание. μ_0 и μ^* – дипольные моменты молекулы в основном и возбужденном состояниях соответственно; F – сила осциллятора перехода; α – угол между заместителем и фенильным циклом; β – угол между плоскостями циклов.

Основой для такого рассуждения может служить формула Липперта, позволяющая оценить энергию состояния с учетом универсальных взаимодействий с растворителем:

$$\Delta v_{\text{стокс}} = v_{\text{фл}} - v_{\text{полг}} = C(\mu^* - \mu_0)^2,$$

где $v_{\text{полг}}$ и $v_{\text{фл}}$ – частота максимума полосы поглощения и излучения, см^{-1} , соответственно; μ^* и μ_0 – величины дипольных моментов переходов возбужденного и основного состояний соответственно; $C = 2\Delta f/hca^3$ – постоянная для данного соединения, h – постоянная Планка, c – скорость света, a – радиус сольватной оболочки, внутри которой находится молекула, Δf – функция универсальных взаимодействий.

Как видно из формулы, за счет разницы в величинах дипольных моментов первого и второго возбужденного состояний (см. табл. 1) возможно более резкое снижение энергии S₂ уровня с большим дипольным моментом по отношению к снижению S₁-состояния с меньшим дипольным моментом, результатом чего может быть их сближение и даже пересечение. Что касается причины, вызывающей поворот заместителя, то она связана, скорее всего, со специфическим взаимодействием диметиламинозаместителя с протонодонорным или электроакцепторным растворителем. Полагаем, что более подробное выяснение этой причины связано с достаточно трудоемкими дополнительными исследованиями сольватной оболочки как экспериментальными методами, так и методами квантовой химии.

Анализ распределения электронной плотности для молекулы 4PyPON(CH₃)₂ в двух вариантах геометрии в различных электронных состояниях (табл. 2) показал, что данное соединение имеет неравномерное распределение электронной плотности по фрагментам молекулы как в основном, так и в возбужденном состояниях, которое сильно зависит от геометрии молекулы. Как видно из табл. 2, практически весь отрицательный заряд в плоском варианте геометрии молекулы в возбужденных S₁- и S₂-состояниях сосредоточен на пиридиновом фрагменте. Однако если в плоском варианте молекула представляет собой диполь с отрицательной пиридиновой частью и положительной – оставшимися фрагментами молекулы, то в неплоском варианте наблюдается локализация отрицательного заряда и на диметиламиногруппе наряду с пиридиновым фрагментом, т.е. наблюдается характерное разделение заряда. Такое перераспределение электронной плотности может привести, во-первых, к большому увеличению протоакцепторной способности молекулы в области заместителя в возбужденном состоянии, во-вторых, несомненно, должно влиять на характер взаимодействия молекулы с полярным растворителем, ее основные свойства и фотостабильность, что и подтверждается экспериментом.

Таблица 2

Заряды на фрагментах молекулы 4PyPON(CH₃)₂

Конформер Молекулы	Состояние	Оксазол	Фенил	Пиридил	Аминогруппа
Флуоресценция ($\beta = 0^\circ, \alpha = 0^\circ$)	S ₀	0,011	–0,068	–0,031	0,088
	S ₁	0,005	0,212	–0,426	0,219
	S ₂	0,105	0,01	–0,357	0,242
Флуоресценция ($\beta = 0^\circ, \alpha = 90^\circ$)	S ₀	0,032	0,018	–0,017	–0,033
	S ₁	0,11	0,17	–0,257	–0,022
	S ₂	0,024	0,1	–0,099	–0,025

Генерационные характеристики пиридилфенилоксазолов в зависимости от концентрации и растворителя представлены в табл. 3. Видно, что в зависимости от растворителя замещенные 4PyPO генерируют вынужденное

излучение в разных областях спектра, в каждом случае в области своей полосы флуоресценции, при этом различие составляет 70 нм для ОСН₃ замещенного – и 180 нм для диметиламинозамещенного 4РyPO.

Введение донорного заместителя ОСН₃ ухудшает генерационные свойства 4РyPO: значительно падает эффективность генерации в этаноле (с 15 до 2,4 %), на порядок уменьшается ресурс работы лазерно-активной среды (см. табл. 3). Это может быть связано, во-первых, с существованием эффективного канала фотопревращений, о чем говорит повышение в 2 раза значения ϕ – квантового выхода фотопревращения в сравнении с 4РyPO, во-вторых, с наличием в области энергий накачки состояний с высокой скоростью безызлучательной дезактивации. Еще одной причиной низкой генерационной способности молекулы 4РyPOОСН₃ могут быть неоптимальные условия накачки, поскольку возбуждение происходит далеко от максимума полосы поглощения. Эти предположения требуют дополнительного экспериментального и квантово-химического исследования, которое планируется провести в дальнейшем.

Следует отметить, что сообщений о лазерной активности соединений, образующих ПИСТ-конформации, мало, например, для производных нафталимида [6] и для диметиламинопроизводных пиррометеновых молекул [7].

Эффективность генерации 4РyPON(CH₃)₂ в полярном растворителе (этанол, ацетонитрил), где это соединение образует ПИСТ-конформацию, в 2 раза выше, чем в неполярном, и сравнима с эффективностью 4РyPO в этаноле

(см. табл. 3). По-видимому, именно наличие в возбужденном состоянии неплоской конформации, отличной от конформации молекулы в основном состоянии, облегчает создание инверсной населенности уровней и возникновение эффективной генерации вынужденного излучения диметиламинозамещенного 4РyPO в полярном растворителе.

Ресурс работы лазерно-активной среды (ЛАС) на основе диметиламинозамещенного 4РyPO в этаноле имеет тенденцию к повышению с увеличением содержания красителя, как и в случае 4РyPO (см. табл. 3). В [8] отмечалось, что ресурс работы 4РyPO находится в обратной зависимости от выхода фотопродукта, поглощающего в области генерации исходного соединения (P_r). Аналогичная зависимость характерна и для диметиламинозамещенного 4РyPO (см. табл. 3).

Одним из основных реакционных центров в формировании фотопродукта P_r 4РyPO является протоноакцепторный центр этой молекулы – атом азота пиридинового цикла [9], а спектры поглощения и излучения фотопродукта P_r совпадают со спектрами поглощения и излучения катионной формы 4РyPO. Аналогия с 4РyPO в образовании фотопродукта P_r наблюдается для 4РyPOОСН₃: в спектрах флуоресценции растворов после облучения появляются полосы в области катионной формы этой молекулы (рис. 2). Значит, фотопродукт с поглощением в области генерации 4РyPOОСН₃ образован при участии атома азота пиридинового цикла этой молекулы по тому же принципу, что и 4РyPO [9].

Таблица 3

Характеристики генерации и фотостабильности молекулы 4РyPO с заместителями ОСН₃ и N(CH₃)₂ в зависимости от полярности растворителя

Соединение	Среда	Концентрация, ммоль/л	кплд, %	$\lambda_{ген}$, нм	$\phi \cdot 10^{-3}$	P_n	P_r	P_{80} , Дж/см ²
4РyPO	этанол	0,5	16	398	1,8	0,18	0,08	16
4РyPO	этанол	2	15	398	1,6	0,14	0,06	156
4РyPO	пентан	0,5	3	–	0,7	0,22	5,2	6
4РyPOОСН ₃	этанол	0,5	1	447	2,1	0,2	0,14	3,4
4РyPOОСН ₃	этанол	1	2,4	447	2,9	–	0,07	12
4РyPOОСН ₃	гексан	1	6,2	378	2,5	–	1,8	2,3
4РyPON(CH ₃) ₂	этанол	0,5	9	599	2	0,6	0,07	6,8
4РyPON(CH ₃) ₂	этанол	1	14,4	599	1,1	–	0,03	22,2
4РyPON(CH ₃) ₂	гексан	1	6,5	418	1,2	–	0,42	5,2
4РyPON(CH ₃) ₂	ацетонитрил	1	19,5	589	2	–	0,7	3,9

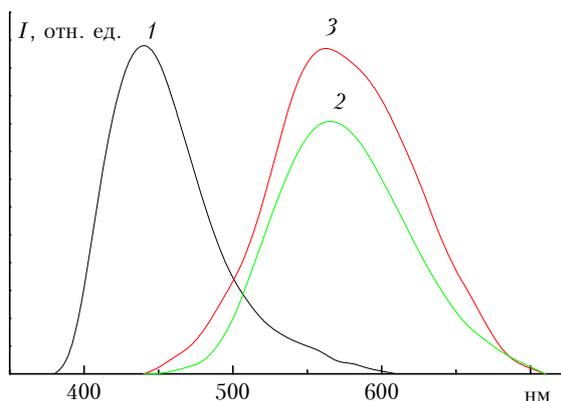


Рис. 2. Спектры излучения этанольных растворов 4РyPOОСН₃ до (1) и после облучения ХеСI*-лазером (16 Дж/см²) (2), катиона молекулы в этаноле (3)

Спектры поглощения и флуоресценции фотопродукта P_r 4РyPON(CH₃)₂ совпадают с местоположением спектров

дикатиона этой молекулы [1], т.е. центрами реакции формирования фотопродукта P_r в данном случае являются атомы азота пиридинового цикла и аминогруппы (см. рис. 2). Увеличение выхода фотопродукта P_r с уменьшением концентрации красителя согласуется с его ионной природой: при увеличении концентрации молекул ион-нейтральное равновесие сдвигается в сторону нейтральной формы, т.е. уменьшается выход P_r с ростом концентрации, что объясняет увеличение ресурса с увеличением концентрации красителя (см. табл. 3).

Наряду с фотопродуктом, поглощающим в области генерации исходного соединения, в результате лазерного облучения исследуемых замещенных пиридилфенилоксазолов образуется фотопродукт с поглощением в области накачки – P_n . Подобная трансформация в коротковолновой области спектров поглощения молекулы 4РyPO объясняется наличием в облученных этанольных растворах фотопродукта, образующегося из молекулы 4РyPO путем разрыва оксазольного кольца [9]. Поскольку введение заместителя не влияет на характер спектральных изменений в коротковолновой области, связанный с об-

разованием фотопродукта P_n , то считаем, что у $4RuPOOCH_3$ и $4RuPON(CH_3)_2$, как и у $4RuPO$ (рис. 3), фотопродукт P_n является результатом раскрытия оксазольного цикла при участии растворителя. Как видно из табл. 3, введение заместителей в $4RuPO$ приводит к повышению эффективности образования коротковолнового фотопродукта P_n .

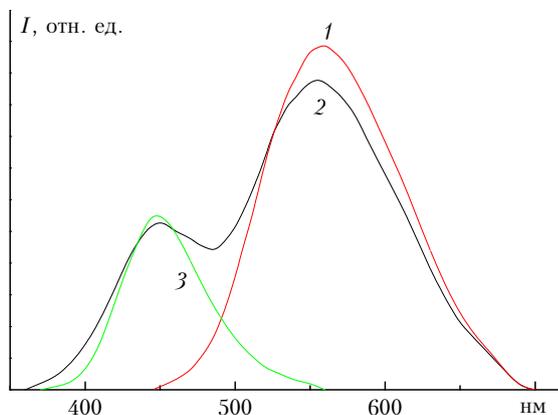


Рис. 3. Спектры излучения этанольных растворов $4RuPON(CH_3)_2$ до (1) и после облучения $XeCl^*$ -лазером (15 Дж/см^3) (2), дикатиона молекулы в этаноле (3)

Итак, введение электрон-донорного заместителя в фенильный цикл пиридилфенилоксазола не улучшает генерационных свойств $4RuPO$. Деформация спектров поглощения после лазерного облучения вызвана появлением необратимых фотопродуктов, один из которых – P_n ,

образуется через раскрытие оксазольного цикла исходной молекулы. В формировании фотопродукта, поглощающего в области генерации исходного соединения, принимают участие протонакцепторные центры молекул красителей. Наряду с этим установлено, что при возбуждении диметиламинозамещенного $4RuPO$ в полярных растворителях образуется слабоизлучающее, с большим стоксовым сдвигом ТИСТ-состояние, способное к генерации лазерного излучения, причем его эффективность превышает эффективность генерации этого соединения в неполярном растворителе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 98-03-32082а)

1. Бреусова Е.Г., Кузнецова Р.Т., Майер Г.В. // Изв. вузов. Физика. 1993. № 3. С. 3–10.
2. Бреусова Е.Г., Кузнецова Р.Т., Майер Г.В. // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 3. С. 291–296.
3. Артюхов В.Я., Галеева А.И. // Изв. вузов СССР. Сер. Физика. 1981. № 4. С. 124.
4. Артюхов В.Я. // Журнал структурной химии. 1978. Т. 19. № 3. С. 418–422.
5. Vogel M., Rettig W. // Ber. Bunsenger. Intern. Journal of Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 962–968.
6. Грузинский В.В., Кухто А.В., Шапка Г.Х. // ЖПС. 1998. № 3. Т. 65. С. 444–447.
7. Hiroshi Miyasaka, Akira Itaya and Kristina Rotkiewich // Barcelona, Spain 1998. 19–24 August. 17 JUPAC 98. PA-57. P112.
8. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Дегтяренко К.М., Сергеев А.К., Нестеренко С.Н., Майер Г.В., Афанасьев Н.Б., Верескун В.Н. // Квантовая электроника. 1996. Т. 23. № 9. С. 793–800.
9. Бреусова Е.Г., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Николаев С.В. // ХВЭ. 1998. Т. 32. № 4. С. 281–284.

E.G. Breusova, R.T. Kuznetsova, and G.V. Mayer. Effect of Substitution in Phenyl Cycle on Lasing Properties of the Pyridylphenyloxazole Derivates.

Spectral luminescent and lasing properties of $4RuPO$ substituted under $XeCl^*$ laser excitation versus solvent (hexane, ethanol, acetonitril) and concentration of solution are investigated. The reasons of the anormal red shift of $4RuPON(CH_3)_2$ radiation in polar solvent are discussed using the quantum-chemical calculations. Dependence of quantum yields of photoproducts and life-time of laser active media was established. The mechanism of formation of photoproducts is discussed.