

О.Н. Чайковская, И.В. Соколова, Ю.П. Морозова, А.Н. Никонова

ФОТОФИЗИКА ФЕНОКСАЗИНОНА И ЕГО ФТОРИРОВАННОГО АНАЛОГА

Методами квантовой химии и электронной спектроскопии проведено сравнение спектрально-люминесцентных свойств феноксазинона и его фторированного аналога. Фторирование вызывает смещение полос поглощения в длинноволновую область спектра. Показано, что атомы фтора не являются непосредственными участниками процесса переноса заряда в молекуле, оказывая только электроноакцепторный индукционный эффект на внутримолекулярные процессы. Это приводит к изменению геометрии молекулы, а также кислотно-основных свойств ее.

В настоящее время накоплены обширные данные о влиянии замены атомов водорода атомами фтора в молекулах органических соединений на их биологическую активность, окраску, светопрочность. Но необходимо отметить, что, несмотря на значительные успехи, фотофизика фторсодержащих молекул до сих пор остается неясной. Наиболее подробно изучены цианиновые красители с фторсодержащими заместителями в гетероциклических ядрах [1]. Одной из актуальных задач молекулярной спектроскопии являются исследования связи оптических свойств молекул с их химическим строением. Это обусловлено широким использованием многоатомных молекул в качестве компонент активных сред лазеров на парах и растворах органических соединений, необходимостью направленного поиска и синтеза новых эффективных в генерационном отношении молекулярных структур.

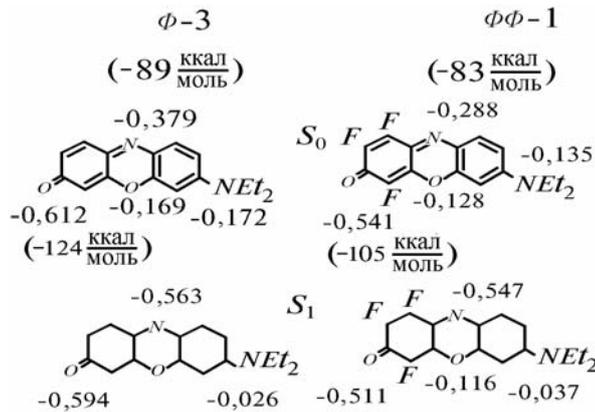


Рис. 1. Структурные формулы молекул феноксазинов, распределение электронной плотности (в скобках указаны минимумы значений МЭСП)

Феноксазины – большой класс лазерных красителей. Методами квантовой химии (метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием со спектроскопической параметризацией, методом электростатического потенциала (МЭСП)) и электронной спектроскопии проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств феноксазинона (Phi-3) и его фторированного аналога (Phi-1). Структурные формулы приведены на рис. 1. Исследуемые красители были синтезированы в институте органической химии под руководством Т.Н. Герасимовой (г. Новосибирск). На рис. 2 представлены схемы энергетических уровней исследуемых молекул. Для этих соединений к экспериментальному значению

$S_0 \rightarrow S_1$ -перехода ближе всего подходит вариант расчета, полученный нами при неплоской геометрии молекул с изломом центрального кольца, который впервые был предложен В.Я. Артюховым для ксантеновых красителей [2, 3]. Данный класс красителей по классификации Нурмухаметова–Плотникова–Шигорина [4] относится к V типу соединений. Так как на концах молекул имеются сильные донорно-акцепторные группы, наблюдаются высокие значения дипольных моментов (рис. 1).

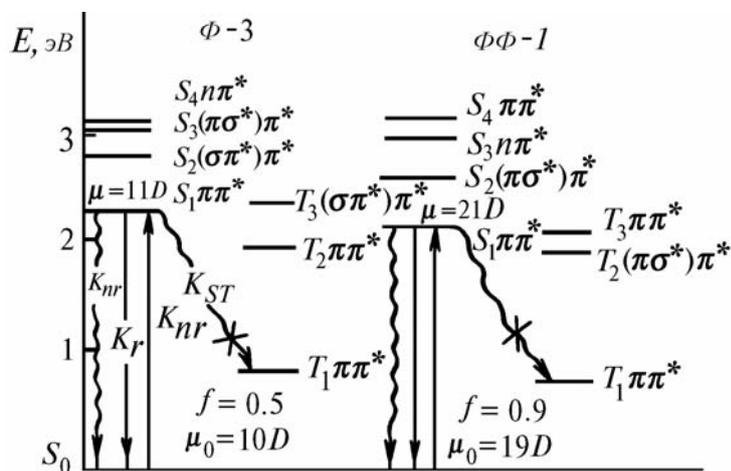


Рис. 2. Схема внутримолекулярных процессов в исследуемых молекулах. E – энергия электронных состояний; μ – дипольный момент в единицах Дебая; f – сила осциллятора

Орбитальная природа первого возбужденного состояния для молекул одинаковая – $\pi\pi^*$ -типа. Это состояние сформировано молекулярными орбиталями, локализованными в большей степени на атомах азота центрального кольца и диэтиламиногруппы. Распределение зарядов на атомах, участвующих в формировании S_1 -состояния, показано на рис. 1, из которого следует, что при переходе из S_0 – в S_1 -состояние происходит перенос электронной плотности с азота диэтиламиногруппы и карбонильного кислорода на атомы азота и кислорода цикла, причем преимущественное направление переноса заряда – от атома азота диэтиламиногруппы к гетероциклическому азоту. Из-за излома центрального кольца проявляется σ , π -смешивание в орбитальной природе высших возбужденных состояний, характерное для неплоских молекул [5]. Здесь, конечно, следует остановиться на различии молекул Φ -3 и $\Phi\Phi$ -1. Эти молекулы отличаются тем, что у $\Phi\Phi$ -1 три атома водорода замещены атомами фтора. Фторирование вызывает смещение полос поглощения в длинноволновую область, перераспределение электронной плотности между гетероатомами.

Следует отметить, что атомы фтора в нашем случае слабо влияют на спектр поглощения по сравнению с красителями, у которых фтор вводится в полиметиновую цепь и ведет себя как электронодонорный заместитель [1]. Очевидно, что у $\Phi\Phi$ -1 атомы фтора не являются непосредственными участниками процесса переноса заряда в молекуле, оказывая только электроноакцепторный индукционный эффект на внутримолекулярные процессы, что, в свою очередь, приводит к изменению спектральных характеристик этой молекулы (табл. 1). В работе оценка констант скоростей k_r , k_{S_1, S_0} , k_{ST} внутримолекулярных процессов проводилась по методике, разработанной В.Г. Плотниковым, Г.В. Майером [7, 8].

Исходя из вышесказанного, можно утверждать, что процессы поглощения и дезактивации в данных молекулах происходят следующим образом: максимумы спектра поглощения формируются $S_0 \rightarrow S_1$ -, $S_0 \rightarrow S_2$ -, $S_0 \rightarrow S_3$ -переходами, затем осуществляется быстрый процесс внутренней конверсии $S_n \rightsquigarrow S_1$. Так как константа интеркомбинационной конверсии намного меньше константы радиационного распада и внутренней конверсии, а также имея в виду сравнительно низкий квантовый выход флуоресценции, то напрашивается вывод, что основным каналом дезактивации S_1 -состояния в феноксазионах является процесс внутренней конверсии $S_1 \rightsquigarrow S_0$. Однако близко расположенные к S_1 -состоянию σ , π -смещенные T -состояния не исключают процессы S – T -конверсии.

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики феноксазионов (λ_r — длина волны генерации красителя при накачке эксимерным лазером с длиной волны возбуждения 308 нм; ϕ — квантовый выход люминесценции)

Молекулы	K_f, c^{-1}	$K_{S1, S2}, c^{-1}$	K_{ST}, c^{-1}	ϕ	λ_r, nm	кпд, %
квантово – химический расчет						
Ф-3	$1,2 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^7$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	0,2		
ФФ-1	$2 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^7$	$0,33 \cdot 10^{-3}$	0,07		
эксперимент						
Ф-3 в этаноле	$1,8 \cdot 10^8$ [6]	$8 \cdot 10^8$ [6]	–	0,27	655	15
ФФ-1 в этаноле	$1,2 \cdot 10^8$ [6]	$1,7 \cdot 10^9$ [6]	–	0,08	668	3
Ф-3 в толуоле	–	–	–	0,6	617	10^{-3}
ФФ-1 в толуоле	–	–	–	0,3	654	13

Некоторое несоответствие в значении квантовых выходов флуоресценции в расчете и эксперименте для ФФ-1 может быть связано с изменением конформации молекулы. Геометрия молекулы ФФ-1 за счет введения атомов фтора становится более плоской, чем геометрия молекулы Ф-3.

Использование метода МЭСП позволило для феноксазионов определить вероятные места протонирования в основном и возбужденных состояниях. Для Ф-3 и ФФ-1 наиболее глубокие минимумы значений МЭСП получили около атомов кислорода С = О–группы и азота цикла (рис. 1). Эти данные позволяют предположить, что образование водородных связей или комплексов с переносом протона возможно по этим центрам. Данные указывают на то, что фторирование молекулы приводит к уменьшению значений МЭСП на карбонильном кислороде и азоте цикла, то есть вероятность протолитических реакций по этим центрам уменьшается. Таким образом, введение атомов фтора в молекулу изменяет не только ее геометрию, но и кислотно-основные свойства молекулы, что, в свою очередь, приводит к изменению спектрально-люминесцентных свойств красителей (табл. 2).

Таблица 2

Положение максимума полос поглощения (λ_a) и флуоресценции (λ_f) Ф-3 и ФФ-1 в различных растворителях

Растворитель	Ф-3		ФФ-1	
	λ_a, nm	λ_f, nm	λ_a, nm	λ_f, nm
Толуол	500	605	540	635
Этанол	560	635	570	650
Пропанол	555	630	570	650
Изопропанол	550	625	570	650
Бутанол	555	650	575	670
Циклогексан	490	570	520	585
Диметилсульфоксид	555	640	540	630

При протонировании феноксазионов увеличивается значение дипольных моментов S_0 , S_1 -состояний, происходит перераспределение электронной плотности на гетероатомах в молекуле, что приводит к уменьшению заряда на атомах кислорода С = О–группы и азота диэтиламиногруппы. Для Ф-3 происходит увеличение силы осциллятора $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода с 0,5 до 0,8, а для ФФ-1 уменьшение с 0,9 до 0,7. Орбитальная природа S_1 -состояния для молекул не изменилась и осталась $\pi\pi^*$ -типа. Молекулярные орбитали, участвующие в формировании этого состояния, локализованы на атомах азотов цикла и диэтиламиногруппы. Вклад карбонильного кислорода становится незначительным.

Сольватохромный эффект для данных молекул определяется способностью к образованию водородной связи. Основность (способность присоединять протон) гетероатомов, входящих в концевые группы, зависит от той легкости, с которой эти атомы поставляют облако не-поделенной пары электронов в общую осциллирующую π -электронную систему [9]. Так как при протонировании молекул феноксазионов молекулярная орбиталь n -типа, локализованная на кислороде С = О–группы, находится глубже, получается, что протон выводит эту группу из сопряжения оставшейся молекулы и основность С = О–группы падает. Тем самым повышается основность атома азота цикла. Таким образом, в зависимости от растворителя в

реальной ситуации в возбужденном состоянии может укрепляться комплекс $H^+ \dots O=C<$, а может, наоборот, распадаться.

Из анализа данных квантовохимического расчета получено уменьшение способности к образованию H-связи при фторировании.

Уменьшение способности к межмолекулярному взаимодействию при фторировании на эксперименте проявляется в уменьшении квантового выхода флуоресценции для ФФ-1 при переходе от неполярного растворителя к полярному.

Таким образом, известно, что фторирование стабилизирует молекулярные системы. Однако при использовании феноксазинов в качестве активных сред в лазерах на красителях необходимо четко подбирать растворитель: феноксазинов лучше использовать в полярных растворителях, а его фторированный аналог – в неполярных. Фотохимия этих молекул требует дальнейшего рассмотрения.

1. Ягупольский Л. М. Ароматические соединения с фторсодержащими заместителями. Киев: Наукова думка, 1988. 320 с.
2. Артюхов В. Я. Электронные спектры и фотопроцессы в молекулах ксантеновых красителей. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 1987. 128 с.
3. Артюхов В. Я., Галеева А. И. Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП //Изв. вузов. Физика. 1986. № 11. С. 96–100.
4. Майер Г. В., Данилова В. И. Квантовая химия, строение и фотоника молекул. Томск: Изд-во ТГУ, 1987. 197 с.
5. Комаров В. И., Плотников В. Г., Белоусова Л. В. /Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 29. С. 1006–1007.
6. Shelkovich V. V., Kolchina E. F., Gerasimova T. N. et al. //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A 261. 1987. P. 128–130.
7. Плотников В. Г. Природа электронно-возбужденных состояний и спектрально-люминесцентные свойства многоатомных молекул. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Обнинск: НИФХИ, 1980.
8. Майер Г. В. Орбитальная природа электронно-возбужденных состояний, спектрально-люминесцентные свойства и лазерная активность π -электронных молекул. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Томск: СФТИ, 1987. 360 с.
9. Теренин А. П. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 615 с.

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

Поступила в редакцию
21 декабря 1992 г.

O.N. Chaikovskaya, I.V. Sokolova, J.P. Morozova, A.N. Nikonova. **Photophysics of Phenoxazine and its Fluoro-substituted Analog.**

Spectral behavior of the phenoxazine and its fluorosubstituted analog luminescence were compared using quantum chemistry and electron spectroscopy methods. Introduction of a fluorine atom into the compound leads to a displacement of the absorption bands towards longer wavelengths. The fluorine atoms were shown to be inactive directly in the process of a charge transfer in a molecule, producing only the electron-acceptor induction effect on the intermolecular processes. This results in changes of a molecular geometry and its acid-baser properties.