

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

КИРИЧЕНКО ОЛЕКСАНДР ВАСИЛЬОВИЧ



УДК 547.787.2+535.33/34+541.141.11

БУДОВА, СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ДИНАМІКА
СТРУКТУРНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ У ЗБУДЖЕНОМУ СТАНІ АРИЛЬНИХ
ПОХІДНИХ ОКСАЗОЛУ

02.00.04. - Фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

ХАРКІВ - 1997



AB 38.853

Робота виконана у відділі фізико-органічної хімії Науково-дослідного інституту хімії при Харківському державному університеті.

Науковий керівник -

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Дорошенко Андрій Олегович
(Завідувач відділом фізико-органічної хімії НДІ хімії при ХДУ, м. Харків)

Офіційні опоненти -

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Мчедлов-Петросян Микола Отарович
(Професор кафедри фізичної хімії Харківського державного університету)

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Іщенко Олександр Олександрович
(Провідний науковий співробітник Інституту органічної хімії НАН України, м. Київ)

Провідна установа -

Інститут монокристалів НАН України, м. Харків
Відділ тонких органічних плівок

Захист відбудеться "26" грудня 1997 р. о 14⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д. 02.02.14 Харківського державного університету
(Україна, 310077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-80)

З дисертацією можна ознайомитись в Центральній науковій бібліотеці Харківського державного університету.

Автореферат розісланий "11" листопада 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук, доцент

Л.О. Слета

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність даної роботи обумовлена важливістю вивчення проблеми підвищення світловіддачі органічних люмінофорів, що застосовуються у різних галузях науки та техніки: в активних середовищах лазерів на органічних барвниках, які мають перенастроєвану частоту випромінювання, у рідких та пластмасових сцинтиляторах, як люмінесцентні добавки у різноманітних забарвлюючих композиціях, як оптичні вибілювачі, а також як флуоресцентні зонди та мітки у медицині та біології. Один із можливих шляхів вирішення позначеної проблеми полягає у використанні органічних люмінофорів, які мають поширений Стоксів зсув флуоресценції та для яких унаслідок цього властиво суттєве зменшення світловтра, пов'язаних з реабсорбцією власного випромінювання. Звідси з'ясовується важливість дослідження як особливостей структури молекули, які обумовлюють випромінювання флуоресценції з аномально великим значенням Стоксового зсуву, так і природи первинних фотофізичних та фотохімічних процесів, які призводять до появи вищезгаданого "аномального" випромінювання, особливо у випадках, коли випромінювання флуоресценції із поширеним Стоксовим зсувом не супроводжується значним розсіюванням енергії електронного збудження за рахунок інших фотофізичних процесів.

У роботі досліджується клас стерично утруднених похідних оксазолу та 1,3,4-оксадіазолу - орто-аналогів 1,4-біс(5-фенілоксазоліл-2)бензолу, більш відомого в науковій літературі як РОРОР, а також ряд похідних оксазолу та оксадіазолу, які були отримані на основі орто-дифенової кислоти. Внаслідок наявності суттєвих стеричних перешкод в основному стані молекули сполук, які досліджуються, непланарні, однак при оптичному збудженні вони у певній мірі сплющуються. Це призводить до часткового відновлення порушеного супряження, зниження енергії структурно-релаксованого збудженого стану, із якого і спостерігається флуоресценція з аномально великим Стоксовим зсувом.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною планових досліджень, спрямованих на вивчення взаємозв'язку між структурою органічних люмінофорів та їх спектрально-люмінесцентними властивостями, які проводились на протязі кількох років у НДІ хімії Харківського держуніверситету згідно з темою "Інформаційна система по властивостям органічних люмінофорів і лазерних барвників", № держреєстрації 0194U021414, а також у складі фундаментального проекту ДКНТ України "Спектрально-кінетичне дослідження органічних барвників та сцинтиляторів - похідних оксазолу з поширеним Стоксовим зсувом флуоресценції", № держреєстрації 0195U006396.

Мета роботи полягала у дослідженні закономірностей, які обумовлюють будову молекул орто-аналогів РОРОР, у вивченні залежності спектрально-флуоресцентних характеристик від будови молекул досліджених сполук, а також у кількісному вивченні ди-

ЛНБ ім. В. Стефанів
АН України

наміки та активаційних параметрів процесу структурної релаксації у електронно-збудженому стані у ряді *орто*-аналогів **POPOP**.

Наукова новизна роботи.

- На прикладі *орто*-аналогів **POPOP** та похідних оксазолу і оксадіазолу, отриманих на основі *орто*-дифенової кислоти, вивчено закономірності формування конформації молекул при синтезі стерично утруднених арильних похідних вищезгаданих п'ятичленних гетероциклів. Зроблено висновок про збереження конформації, характерної для вихідних речовин на усіх проміжних стадіях синтезу, та, відповідно, залежності конформації продуктів реакції від конформації вихідних речовин.

- Уперше досліджено будову молекул *орто*-аналогів **POPOP**. Зроблено висновок про збереження їх суттєво непланарної та несиметричної конформації під час переходу від кристалічного стану до розчину.

- Встановлено, що спектрально-флуоресцентні характеристики *орто*-аналогів **POPOP** визначаються непланарною будовою їх молекул в основному стані та протіканням у збудженому стані адіабатичного процесу структурної релаксації - сплюснення, яке призводить до відновлення порушеного супряження та обумовлює спостережасмі аномально великі значення Стоксового зсуву флуоресценції.

- Уперше вивчено наносекундну динаміку і активаційні параметри процесу структурної релаксації *орто*-аналогів **POPOP** у S_1^* -стані. Зроблено висновок про майже дворазове збільшення енергетичного бар'єру процесу сплюснення при заміні у молекулі *орто*-**POPOP** одного з оксазольних циклів на оксадіазольний цикл.

Практична цінність роботи. Досліджені *орто*-аналоги **POPOP** завдяки своїм унікальним спектрально-люмінесцентним властивостям можуть бути використані при розробці сцинтиляційних складів зі збільшеною світловиддачею, які, внаслідок високої прозорості до власного випромінювання, можуть бути, зокрема, застосовані у сцинтиляційних пристроях великого розміру. Завдяки високій розчинності, високому квантовому виходу флуоресценції та значній чутливості до полярності оточення диметіламінопохідні вивчасного ряду можуть бути порекомендовані як флуоресцентні зонди у медико-біологічних дослідженнях.

Експериментальні методи. Для проведення цього дослідження було залучено методи рентгеноструктурного аналізу (РСА), коливальної (ІЧ та КРС) спектроскопії, електронної абсорбційної та флуоресцентної спектроскопії при стаціонарному та імпульсному збудженні у наносекундному діапазоні, напівемпіричні квантовохімічні розрахунки у межах π -електронного та повновалентного наближення.

Особистий внесок автора полягає у проведенні спектральних експериментів, вивченні кінетики загасання флуоресценції, проведенні температурних досліджень, квантовохімічних розрахунків, математичній обробці даних вимірів, підготовці проб для рентгеноструктурного аналізу, узагальненні отриманих результатів та висновків. Автор вислов-

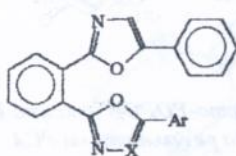
лює щиро подяку В.М. Шершуківу, В.Г. Юшко, Л.Д. Паценкеру, А.А. Верезубовій та Л.М. Птягіній за надання об'єктів даного дослідження та В.М.Баумеру за проведення рентгеноструктурних вимірів.

Публікації та апробація роботи. За темою дисертаційної роботи опубліковано 3 статті та 3 тези доповідей. Окремі результати роботи доповідались на Міжнародній конференції з люмінесценції (Москва, 22 - 24 листопада 1994 р.), Міжнародній конференції "Фізика та хімія органічних молекул" (Харків, 9 - 13 жовтня 1995 р.), Міжнародному симпозиумі з фотохімії та фотофізики молекул та іонів, присвяченому 100-річчю із дня народження академіка А.М. Тереніна (Санкт-Петербург, 29 липня - 2 серпня 1996 р.).

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку цитованої літератури з 143 найменувань, списку публікацій за матеріалами дисертаційної роботи. Загальний обсяг складає 115 сторінок, в тому числі 10 таблиць, 14 малюнків.

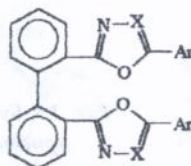
ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами дослідження було використано такі похідні оксазолу та оксадіазолу¹:



I a - r

V a - r



P a - v

№	X	Ar	№	X	Ar
Ia	CH	феніл	Va	N	феніл
Iб	CH	4-метилфеніл	Vб	N	2-фурил
Iв	CH	2,4,5-триметилфеніл	Vв	N	4-метоксифеніл
Iг	CH	4-біфеніліл	Vг	N	4-N,N'-диметиламінофеніл
IIб	CH	феніл	IIa	N	феніл
IIв	CH	4-біфеніліл			

¹ Позначення: сполуки Ia-г - симетричні орто-аналоги POPOP
сполуки Va-г - несиметричні орто-аналоги POPOP

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Будова молекули орто-РОРОР (сполука Ia)

Будову молекули орто-РОРОР було встановлено методом РСА (рис. 1). Було показано, що внаслідок наявності в молекулі орто-РОРОР суттєвих стеричних утруднень для неї характерна непланарна та асиметрична будова. Якщо позначити кінцеві фенольні радикали, як P_1 та P_5 , оксазольні цикли - P_2 та P_4 , а центральне феноленове кільце як P_3 , тоді кути між площинами,

які проходять крізь відповідні цикли складуть: $P_1 \angle P_2 = 24,5^\circ$, $P_2 \angle P_3 = 66,9^\circ$, $P_3 \angle P_4 = 11,1^\circ$ та $P_4 \angle P_5 = 0^\circ$. Таким чином, у молекулі сполуки Ia один з двох фенолоксазольних фрагментів ($P_1 + P_2$) значною мірою виведено із площини центрального феноленового кільця (P_3), тоді як інший фрагмент ($P_4 + P_5$) знаходиться

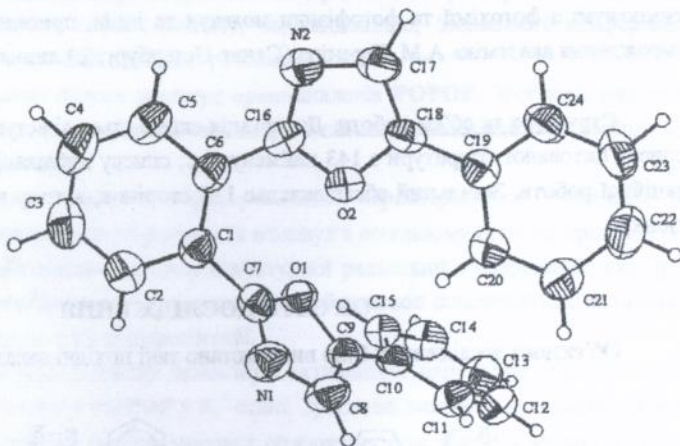


Рис. 1 Будова молекули орто-РОРОР (сполука Ia) у кристалічному стані за результатами РСА.

практично в одній площині з ним, на підставі чого у молекулі можна виділити дві квазіпланарні частини: дифенілоксазольний ($P_3 + P_4 + P_5$) та фенолоксазольний ($P_1 + P_2$) фрагменти, супряження між якими суттєво порушено. Стеричні утруднення у молекулі виявляються також у викривленні валентних кутів sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю C_1 та C_6 : кути $C_1-C_6-C_{16}$ та $C_6-C_1-C_7$ збільшені відповідно до $125,3^\circ$ та $123,1^\circ$, а внутрішньомолекулярними контактами, спричиняючими зазначені викривлення, є скорочені контакти $O_1 \dots O_2$ $2,85 \text{ \AA}$ та $C_7 \dots O_2$ $2,75 \text{ \AA}$.

При переході з кристалічного стану до розчину конформація молекули орто-РОРОР практично не змінюється, що було встановлено як з використанням квантовохімічних розрахунків, так і експериментально, а саме, на підставі проведеної інтерпретації коливальних спектрів орто-РОРОР у діапазоні $1660-1300 \text{ cm}^{-1}$ було показано наявність у молекулі цієї сполуки як у кристалічному стані, так і у розчинах двох нееквівалентних оксазольних циклів, частоти коливань яких суттєво залежать від розміру супряженої системи квазіпланарних фрагментів, до складу яких вони входять.

Будова похідних оксазолу та оксадіазолу, містящих фрагмент *o,o'*-дизаміщеного біфенілу

Будову молекули сполуки **Па** було встановлено методом РСА, результати якого показали, що безпосередньо після синтезу сполука **Па** утворюється у вигляді *anti*-ізомеру **ПаА** (рис. 2). Після багатогодинного кип'ятіння у висококиплячому розчинникові молекула *anti*-ізомеру **ПаА** зазнає переходу до *sin*-ізомеру **ПаБ** (рис. 3). Найбільш суттєва різниця між *anti*- і *sin*-ізомерами **ПаА** та **ПаБ** полягає у характері розташування фенілоксадіазольних фрагментів відносно центрального біфенільного фрагменту (рис. 2 та 3), при цьому в обох конформаціях - **ПаА** та **ПаБ** молекула має аксіальну симетрію.

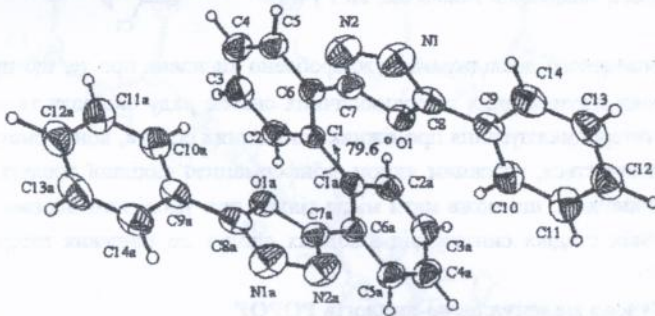


Рис. 2 Будова молекули *anti*-ізомеру **ПаА** у кристалічному стані за результатами РСА.

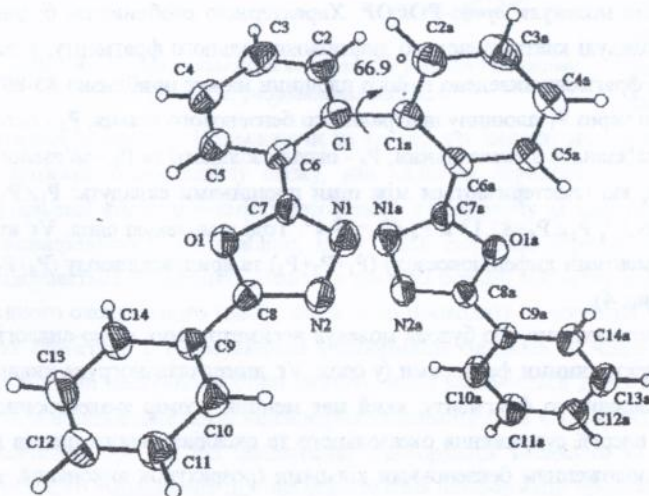


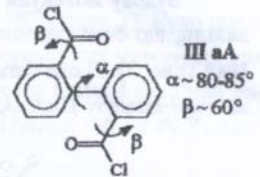
Рис. 3 Будова молекули *sin*-ізомеру **ПаБ** у кристалічному стані за результатами РСА.

оптимізуванням геометрії усіх можливих конформацій дихлорангідриду *орто*-дифенової кислоти, який показав, що найбільш енергетично вигіднішою, а також найменш полярною

ниці між *anti*- і *sin*-ізомерами **ПаА** та **ПаБ** полягає у характері розташування фенілоксадіазольних фрагментів відносно центрального біфенільного фрагменту (рис. 2 та 3), при цьому в обох конформаціях - **ПаА** та **ПаБ** молекула має аксіальну симетрію.

Квантовохімічні розрахунки, проведені у межах напівемпіричного повновалентного методу AM1 із використанням рентгенівської геометрії молекул **ПаА** та **ПаБ** показали, що *sin*-ізомер **ПаБ** виявляється майже на 29 кДж/моль енергетично більш вигіднішим. Для з'ясування причин досить незвичного явища - отримання при синтезі речовини у енергетично менш вигіднішій конформації - було проведено квантовохімічний розрахунок (AM1) із

є конформація **IIIaA**. Аналіз схеми синтезу показав, що *anti*-ізомер **IIIaA** може утворюватись шляхом реакції ацилювання бензгідразиду дихлорангідридом **IIIa**, який реагує саме у загальмованій конформації **IIIaA**. На основі дихлорангідриду *орто*-дифенової кислоти було отримано відповідний оксазольний аналог - сполука **IIIб**, просторова будова якої, зокрема взаємна орієнтація двох оксазольних циклів молекули, яку було встановлено методом РСА, виявилась такою ж, як і у випадку *anti*-ізомеру **IIIaA**.



За результатами проведеного дослідження було зроблено висновок про те, що при синтезі стерично утруднених п'ятичленних гетероциклічних систем ряду оксазолу та оксадіазолу шляхом реакції гетероциклізування проміжних ациклічних сполук, конформація отримуваних продуктів визначається, головним чином, конформацією вихідної сполуки - хлорангідриду карбонової кислоти, що може мати місце тільки при умові незмінюємості конформації системи на усіх стадіях синтезу від вихідних сполук до кінцевих гетероциклічних продуктів.

Будова молекул *орто*-аналогів **POPOP**

Комплексне дослідження будови сполук **Va-г** показало, що, незважаючи на заміну одного з оксазольних циклів на оксадіазольний, геометрія молекул спол. **Va-г** виявляє помітну схожість із будовою молекули *орто*-**POPOP**. Характерною особливістю будови спол. **Va-г** є наявність у молекулі квазіпланарного дифенілоксазольного фрагменту, у той час як арилоксадіазольний фрагмент виведено із його площини на кут приблизно $85-89^\circ$. У спол. **Vг**, якщо позначити через P_1 площину центрального бензенового кільця, P_2 - оксазольного, P_3 - фенільного, зв'язаного з оксазольним, P_4 - оксадіазольного та P_5 - зв'язаного з ним фенільного, то кути, які спостерігаються між цими площинами складуть: $P_1 \angle P_2 = 25,2^\circ$, $P_2 \angle P_3 = 5,0^\circ$, $P_1 \angle P_3 = 29,6^\circ$, $P_1 \angle P_4 = 82,1^\circ$ і $P_4 \angle P_5 = 17,4^\circ$. Тоді у молекулі спол. **Vг** кут між квазіпланарними фрагментами дифенілоксазолу ($P_1 + P_2 + P_3$) та арилоксадіазолу ($P_4 + P_5$) складає приблизно $88,6^\circ$ (рис. 4).

Таким чином, було встановлено, що будова молекул несиметричних *орто*-аналогів **POPOP** визначається не електронними факторами (у спол. **Vг** диметиламіногрупа виявилась включеною до квазіпланарного фрагменту, який має менший розмір π -електронної системи) та не різницею у енергії супряження оксазольного та оксадіазольного циклів із приєднаними за їх 2 та 5 положенням бензеновими кільцями (розрахунок виконаний за методом АМ1 не виявив у цьому випадку принципової різниці), а, як і у випадку розглянутих раніше спол. **IIIa-в**, конформацією вихідного хлорангідриду карбонової кислоти.

Вихідною сполукою у синтезі **Va-г** є хлорангідрид 2-(5-фенілоксазоліл-2)-бензойної кислоти **IVa**, який вступає до реакції ацилювання відповідних арилгідразидів, вже маючи у своєму складі сплющений дифенілоксазольний фрагмент майбутньої молекули несиметричного *орто*-аналога **POPOP**. При цьому хлорангідридне угруповання, за результатами

квантовохімічного розрахунку з оптимізуванням геометрії (AM1), виявляється виведенням із його площини на кут приблизно до 80° . У продукті ацилювання хлорангідридом IVa

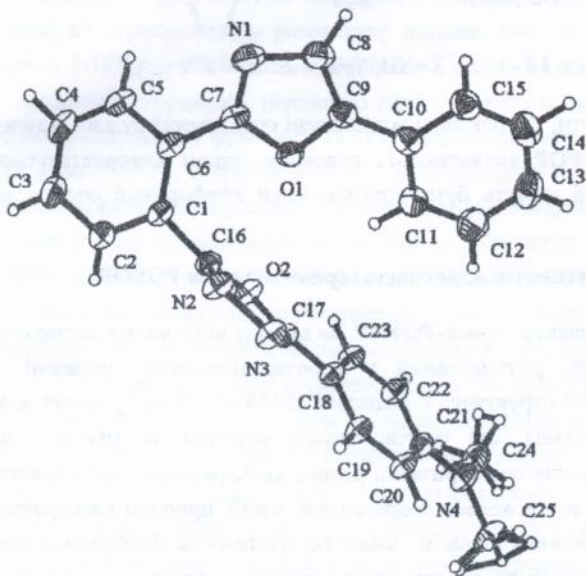
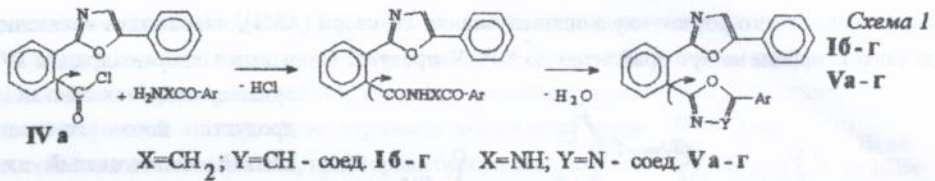


Рис. 4 Будова молекули сполуки Vg у кристалічному стані за результатами PCA.

арилгідразиду, так само як і у продукті його гетероциклізації, вищезгаданий планарний фрагмент зберігається у незмінному вигляді. Замісники різної електронної природи, які знаходяться у фенілоксазольній частині молекули, не спричиняють значного впливу на конформацію молекули за причиною практично повного розриву супряження між ним та дифенілоксазольною частиною молекули.

Схожість будови молекули орто-POPOR із будовою молекул його несиметричних аналогів свідчить про певну аналогію у проміжних

стадіях їх синтезу. Незважаючи на те, що для синтезу молекули орто-POPOR було використано одностадійну схему, яка включає первинне ацилювання дихлорангідридом фталової кислоти ω -аміноацетофенону та слідуючу за ним гетероциклізацію отриманого напівпродукту, малоімовірно, що у такій стерично утрудненій системі гетероциклізація відбувається синхронно. Певно, у процесі реакції спочатку відбувається циклізація тільки одного оксазольного циклу, після чого проходить сплюснення утвореної дифенілоксазольної структури із формуванням конформації, близької до конформації хлорангідриду IVa, тоді як на наступному етапі синтезу, коли замикається другий оксазольний цикл, формується встановлена нами непланарна та асиметрична конформація молекули орто-POPOR. Висновок про те, що непланарна конформація молекули хлорангідриду IVa не знає суттєвого змінювання під час формування конформації продуктів на його основі, знайшов своє підтвердження на прикладі ряду орто-аналогів POPOR - спол. Іб-г, отриманих як і спол. Va-г за схемою 1. Аналіз будови сполук І б-г показує, що в їх молекулах також можна виділити сплюснений дифенілоксазольний фрагмент, а замісники, які уводяться, виявляються розташованими у розплющеному арилоксазольному фрагменті молекули.



Необхідно також відзначити, що оскільки встановлені особливості будови молекул досліджених *орто*-аналогів **POPOP** визначаються головним чином використовуваною схемою синтезу, то при її зміні можуть бути отримані інші конформації сполук, які досліджуються.

Спектрально-флуоресцентні властивості *орто*-аналогів **POPOP**

Електронний спектр поглинання *орто*-**POPOP**, на відміну від спектру поглинання лінійного ізомеру *пара*-**POPOP**, розташований у короткохвильовому діапазоні та повністю позбавлений коливальної структури. У діапазоні 25000–45000 cm^{-1} у ньому можна виділити дві смуги поглинання, які суттєво перехрещуються та мають різну інтенсивність (рис. 5). Для з'ясування спостережаної різниці спектральних характеристик *орто*- та *пара*-**POPOP** нами було проведено теоретичний аналіз природи електронних збуджень із використанням спеціальних індексів - чисел внутрішньо- та міжфрагментного переносу заряду, а також чисел локалізації збудження на окремих структурно позначасмих фрагментах молекули.

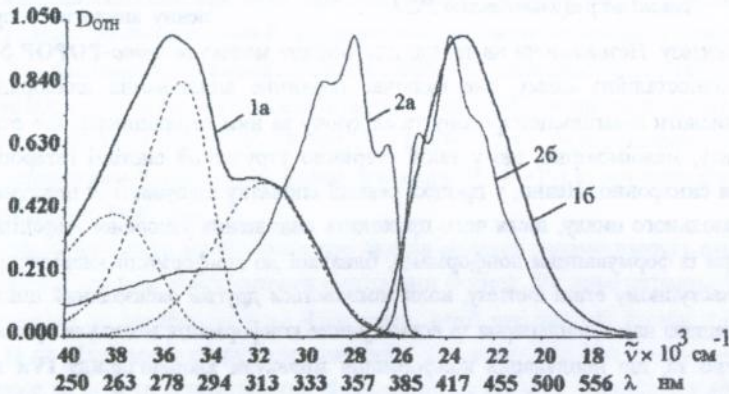


Рис. 5 Спектри поглинання (а) та спектри флуоресценції (б) у октані: 1 - *орто*-**POPOP**, 2 - *пара*-**POPOP**, пунктирною лінією позначено виділені смуги поглинання.

Інтерпретація електронного спектру поглинання *орто*-**POPOP** була проведена із урахуванням свідомо непланарної та асиметричної конформації молекули. При цьому, найкраща відповідність теоретичних та експериментальних даних була досягнута для конформа-

ції молекули, в якій кути розвороту фенілоксазольних фрагментів відносно площини центрального феніленового кільця склали приблизно 30° та 60° . Це добре погоджується зі встановленою будовою цієї молекули в кристалічному стані та у розчині. Аналіз результатів квантовохімічного розрахунку показав, що експериментальну криву поглинення *орто*-**РОРОР**, в області $25000\text{--}45000\text{ см}^{-1}$, можна позначити як огинаючу двох дозволених електронних переходів, перший із яких ($\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$) локалізований на квазіпланарному дифенілоксазольному фрагменті та виявляється однотиповим за своєю природою для *орто*- та *пара*-**РОРОР**, а другий ($\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$) локалізований на виведеному із площини молекули фенілоксазольному фрагменті. Задовільний збіг енергії графічно виділених смуг поглинення у експериментальному спектрі *орто*-**РОРОР** та спектрах модельних молекул - **РРО** та **МРО** (2-метіл-5-фенілоксазол) підтверджує результати теоретичного аналізу та висновок про те, що спектр поглинення *орто*-**РОРОР** можна розглядати як певну суперпозицію спектрів поглинення окремих молекул - фрагментів.

Електронні спектри поглинення *орто*-аналогів **РОРОР** - спол. Іб-г та Va-г виявляють певну аналогію зі спектром поглинення незаміщеної молекули *орто*-**РОРОР**. Характерна особливість усіх вивчених спектрів полягає у незмінному положенні довгохвильової смуги поглинення ($\nu_{\text{max}} \approx 32000\text{ см}^{-1}$), тоді як положення більш інтенсивної короткохвильової смуги демонструє суттєву залежність від структурних змін у молекулі (табл. 1).

Засновуючись на результатах аналізу електронного спектру поглинення незаміщеної молекули *орто*-**РОРОР** та будови молекул його аналогів, можна зробити висновок, що незмінне положення довгохвильової смуги поглинення в усіх вивчених спектрах може бути пов'язано з наявністю у молекулі *орто*-аналогів **РОРОР** загального структурного елементу - сплющеного дифенілоксазольного фрагменту, який обумовлює цей електронний перехід ($S_0 \rightarrow S_1$). Через особливості будови молекул *орто*-аналогів **РОРОР** електронний вплив замісників, які знаходяться у розплющеному, а отже, виведеному із супряження фрагменті молекули, який має менший розмір π -електронної системи, проявляється відповідно у короткохвильовому спектральному діапазоні. На це вказують характерні зміни положення смуги електронного переходу $S_0 \rightarrow S_2$ під впливом замісника (таблиця 1).

Спектр флуоресценції *орто*-**РОРОР** розташований у декілька більш довгохвильовій області, аніж відповідний спектр випромінювання *пара*-**РОРОР**, та повністю позбавлений коливальної структури (рис. 5). Спектри флуоресценції *орто*-аналогів **РОРОР** зсунені у довгохвильову область у порівнянні зі спектрами флуоресценції відповідних незаміщених молекул *орто*-**РОРОР** (симетричні аналоги) та сполуки Va (несиметричні аналоги) (таблиця 1).

Стоксів зсув флуоресценції у всіх вивчених *орто*-аналогів **РОРОР** складає $8000\text{--}9000\text{ см}^{-1}$ та більше для розчинників різної полярності, протолітичної здатності і в'язкості та не може бути пояснений тільки лише з точки зору універсальної та/або специфічної взаємодії із розчинником.

Таблиця 1

Спектрально-флуоресцентні характеристики досліджених та модельних сполук у різних розчинниках ($t=298\text{ K}$)

Сполука	Розчинник	$\nu^{(2)}$ _{погл} (см ⁻¹)	$\nu^{(1)}$ _{погл} (см ⁻¹)	$\nu_{\text{фл}}$ (см ⁻¹)	$\Delta\nu_{\text{Сг}}$ (см ⁻¹)	$\Phi_{\text{фл}}$
Ia	октан	35560	32120	23460	8660	0,550
MPO		-	36500	31970	4530	-
PPO		-	32340	28060	4280	0,607
PPD		-	35260	28960	6300	0,817
n-ROPOF		-	27920	24420	3500	0,854
Iб		35420	32000	23440	8560	0,673
Iв		35340	32000	23080	8920	0,588
Iг		34520	31600	23100	8500	0,549
Va		37200	32140	24480	7660	0,572
Vб		36380	32140	24260	7880	0,549
Vв		35880	32380	23960	8420	0,554
Vг		33060	31500	23040	8460	0,592
IIa		-	33140	27080	6060	0,337
IIб	-	32540	25240	7300	0,450	
IIв	-	30780	25220	5560	0,630	
Ia	толуол	35130	31430	23080	8350	0,492
Iб		34760	31280	23020	8260	0,543
Iв		35020	30550	22740	7800	0,472
Iг		34640	29930	23000	6930	0,490
Va		36420	31640	23820	7820	0,454
Vб		36380	31660	23640	8020	0,463
Vв		35260	31125	23320	7810	0,525
Vг	32450	29790	21480	8310	0,594	
Ia	ізопропіло- вий спирт	35900	32300	22900	9400	0,566
Iб		36060	31330	22700	8630	0,627
Iв		35950	31170	22340	8830	0,569
Iг		35280	31130	22400	8730	0,579
Va		37440	31920	22980	8940	0,561
Vб		36120	32380	22900	9480	0,610
Vв		35620	31360	23040	8320	0,604
Vг	32990	29790	18360	11430	0,475	
Ia	ДМФА	35500	31540	22820	8720	0,558
Iб		35240	31400	22500	9000	0,600
Iв		35520	31440	22300	9140	0,521
Iг		33900	31200	22340	8860	0,539
Va		35690	31880	22860	9020	0,576
Vб		35700	31900	22700	8720	0,558
Vв		35440	32000	22920	9080	0,634
Vг	32300	31900	17100	14800	0,257	
Ia	гліцерин	35640	31640	22680	8960	0,319
Iб		35750	31300	22300	9000	0,390
Iв		35700	30930	21560	9370	0,455
Iг		35620	30330	22800	7530	0,425
Va		36560	31560	22660	8900	0,321
Vб		35600	31480	21940	9540	0,410
Vв		35540	30340	22250	8090	0,497
Vг	31640	28350	17420	10930	0,123	

Спостерігаємі аномально великі значення Стоксового зсуву флуоресценції можуть бути пояснені протіканням у S_1^* -стані процесу структурної релаксації - сплюснення молекул досліджуваних *орто*-аналогів **POPOP**, яке призводить до зниження енергії флуоресцентного стану при частковому поновленні супряження, порушеного в основному стані. Внаслідок того, що частково поновлюється супряження між дифенілоксазольним фрагментом та арилоксазольним (оксадіазольним) фрагментами, які містять електрондонорні замісники, відбувається подальший довгохвильовий зсув смуг випромінювання відносно положення смуг флуоресценції незаміщених молекул *орто*-**POPOP** та сполуки **Va**. У полярних розчинниках спостерігається додаткове зниження енергії флуоресцентного стану та поширення Стоксового зсуву флуоресценції (рис. 6).

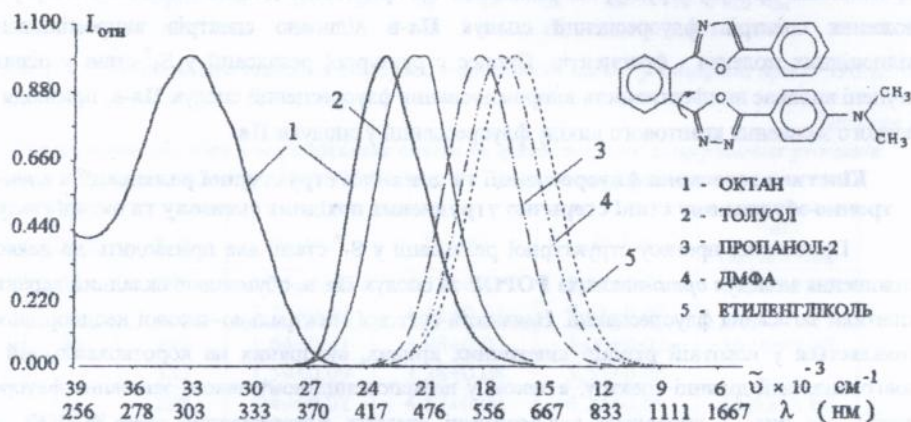


Рис. 6 Спектр поглинання та флуоресценції сполуки **Vz** у октані (1), а також спектри флуоресценції цієї сполуки у деяких розчинниках (2-5).

Квантовий вихід флуоресценції для усіх досліджених сполук має досить велике значення (від 0,4 до 0,6) та мало залежить як від структури молекули, так і від природи розчинника. Отже, процес структурної релаксації, спливаючий у S_1^* -стані, є адиабатичним та переважно внутрішньомолекулярним процесом, який не призводить до значних індукованих втрат енергії електронного збудження.

Встановлені закономірності будови та спектрально-флуоресцентних властивостей *орто*-аналогів **POPOP** можуть послужити основою цілеспрямованого пошуку нових ефективних органічних люмінофорів із унікальними спектрально-флуоресцентними характеристиками, оскільки в цьому ряді сполук реалізується досить рідка можливість селективно впливати шляхом змінювання будови молекули на положення спектру флуоресценції, практично не змінюючи при цьому положення довгохвильової смуги поглинання.

Спектрально-флуоресцентні характеристики похідних оксазолу та оксадіазолу, містять фрагмент *o,o'*-дизаміщеного біфенілу

Особливості спектрально-флуоресцентних характеристик спол. **Па-в** обумовлені особливістю будови їх молекул, яка включає два слабозв'язані фрагменти, що розташовані майже перпендикулярно один до одного. Супряження між ними відсутнє, що обумовлює наявність у спектрі поглинання тільки однієї довгохвильової смуги з подвоєною інтенсивністю поглинання, яка розташована у тому же спектральному діапазоні, що і довгохвильовий перехід у спектрі відповідної молекули - фрагменту (таблиця 1).

У електронно-збудженому стані у спол. **Па-в** відбувається часткове поновлення супряження між окремими фрагментами у результаті сплюснення молекули, обумовленого протіканням процесу структурної релаксації. Це призводить до довгохвильового зсуву положення спектрів флуоресценції сполук **Па-в** відносно спектрів випромінювання відповідних молекул - фрагментів. Процес структурної релаксації у S_1^* -стані у різному ступені впливає на ефективність випромінювання флуоресценції сполук **Па-в**, призводя до деякого зниження квантового вихіді флуоресценції у сполуки **Па**.

Кінетика загасання флуоресценції та динаміка структурної релаксації в електронно-збудженому стані стерично утруднених похідних оксазолу та оксадіазолу

Протікання процесу структурної релаксації у S_1^* -стані, яке призводить до деякого сплюснення молекул *орто*-аналогів **РОРОР** та сполук **Па-в**, обумовлює складний характер кінетики загасання флуоресценції. Наявність суттєвої спектрально-часової неоднорідності виявляється у помітній різниці кінетичних кривих, виміряних на короткохвильовій та довгохвильовій ділянці спектру, а також у неекспоненційному законі загасання флуоресценції. На рис. 7 приведено час-розділені спектри флуоресценції *орто*-**РОРОР**, які вимірені через 0,5 нс, в яких безпосередньо після збудження спостерігається безперервний довгохвильовий зсув смуги флуоресценції у часі, загальною тривалістю до 8 нс.

Аналіз особливостей спектральних змін у час-розділених спектрах флуоресценції *орто*-**РОРОР** показав, що процес структурної релаксації, який досліджується, може бути розглянутий у межах дискретної релаксаційної моделі, згідно з якою під час релаксації випромінювання флуоресценції відбувається тільки із початкового (Франк-Кондонівського) та кінцевого (структурно-релаксованого) стану. Таким чином, кінетична схема, що використовується для оцінки характеристик первинних фотопроцесів, може бути формально аналогічною схемі для хімічної реакції першого порядку.

Кількісна оцінка динаміки процесу структурної релаксації *орто*-аналогів **РОРОР** та сполук **Пб-в** у S_1^* -стані показала, що сплюснення їх молекул спливає досить ефективно, про що свідчать великі значення константи швидкості, які змінюються у межах 10^8 - 10^9 с⁻¹ (таблиця 2). Досліджуєми процес є практично незворотним, оскільки константа швидкості прямого процесу у середньому на один - два порядки величини перевищує константу швидкості зворотнього процесу.

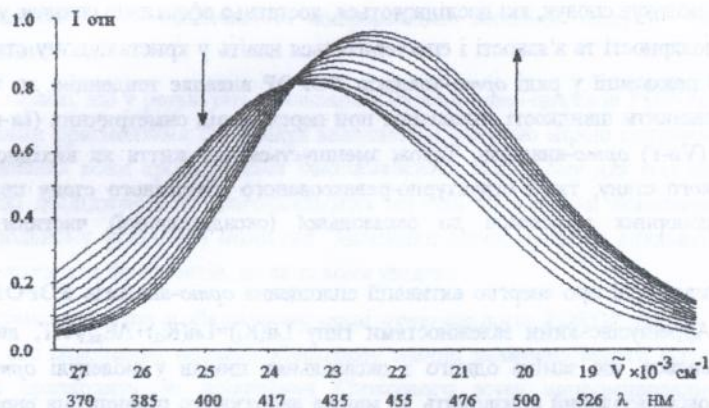


Рис. 7 Час-розділені спектри флуоресценції орто-РОРОР у гліцерині при $t=298\text{ K}$

Таблиця 2

Результати обробки час-розділених спектрів флуоресценції гліцеринових розчинів орто-аналогів РОРОР та спол. Пб-в при різних температурах.

СПОЛ.	T, K	τ_0 (нс)	τ_1 (нс)	K_{\rightarrow} (с ⁻¹) $\times 10^8$	$E_{\text{акт}}$ (кДж/моль)
Ia	298	1,55 \pm 0,01	4,53 \pm 0,02	3,27 \pm 0,01	20,61 \pm 3,98
	333	1,22 \pm 0,02	4,41 \pm 0,03	7,61 \pm 0,03	
Iб	298	1,64 \pm 0,01	3,98 \pm 0,03	3,00 \pm 0,02	16,00 \pm 3,40
	333	1,59 \pm 0,09	3,28 \pm 0,08	5,55 \pm 0,06	
Iв	298	1,49 \pm 0,02	4,57 \pm 0,04	4,23 \pm 0,06	15,63 \pm 2,60
	333	0,89 \pm 0,02	3,00 \pm 0,09	8,02 \pm 0,11	
Iг	298	0,98 \pm 0,02	2,63 \pm 0,04	2,51 \pm 0,04	13,74 \pm 1,93
	333	0,81 \pm 0,04	2,28 \pm 0,08	4,40 \pm 0,16	
Пб	298	0,70 \pm 0,01	3,58 \pm 0,03	3,61 \pm 0,05	27,86 \pm 2,22
	333	0,52 \pm 0,01	2,35 \pm 0,01	13,20 \pm 0,12	
Пв	298	0,62 \pm 0,01	2,00 \pm 0,01	1,95 \pm 0,01	26,06 \pm 3,56
	333	0,47 \pm 0,08	1,84 \pm 0,02	7,79 \pm 0,09	
Va	298	1,88 \pm 0,02	3,61 \pm 0,03	6,11 \pm 0,06	40,2 \pm 12,9
	333	0,67 \pm 0,05	1,81 \pm 0,07	27,81 \pm 0,14	
Vб	298	1,14 \pm 0,03	4,72 \pm 0,05	3,56 \pm 0,04	35,15 \pm 2,05
	333	0,68 \pm 0,05	1,87 \pm 0,07	13,11 \pm 0,13	
Vв	298	1,00 \pm 0,02	3,57 \pm 0,06	1,45 \pm 0,09	38,09 \pm 5,82
	333	0,91 \pm 0,03	1,57 \pm 0,02	16,42 \pm 0,21	
Vг	298	0,65 \pm 0,01	0,74 \pm 0,01	30,81 \pm 0,20	23,76 \pm 5,24
	333	0,39 \pm 0,04	0,61 \pm 0,01	79,04 \pm 0,53	

$\tau_{0,1}$ - час життя Франк-Кондрівського та структурно-релаксованого стану

K_{\rightarrow} - константа швидкості процесу структурної релаксації

$E_{\text{акт}}$ - енергія активації процесу структурної релаксації

Сплющення молекул сполук, які досліджуються, достатньо ефективно спливає у розчинниках різної полярності та в'язкості і спостерігається навіть у кристалічному стані. Процес структурної релаксації у ряді *орто*-аналогів **POPOP** виявляє тенденцію до збільшення значення константи швидкості сплющення при переході від симетричних (**Ia-r**) до несиметричних (**Va-r**) *орто*-аналогів. Також зменшується час життя як вихідного Франк-Кондонівського стану, так і структурно-релаксованого збудженого стану при введенні електроннодонорних замісників до оксазольної (оксадіазольної) частини молекули (таблиця 2).

Отримані дані про енергію активації сплющення *орто*-аналогів **POPOP**, які були оцінені за Арреніусівськими залежностями типу $\text{Ln}(K_0) = \text{Ln}(K_0) + \Delta E_{\text{акт}}/RT$, дають змогу зробити висновок, що заміна одного з оксазольних циклів у молекулі *орто*-аналогів **POPOP** на оксадіазольний призводить до майже дворазового підвищення енергетичного бар'єру сплющення. Незначна різниця у активаційних параметрах сплющення сполук **Пб-в** може бути пояснена тим, що у процесі сплющення у S_1^* -стані їх молекули переборюють схожі стеричні утруднення, які обумовлені *o,o'*-дизаміщеним біфенільним фрагментом, а електронний вплив замісників на ефективність протікання цього процесу відбивається незначною мірою.

Порівняльний аналіз отриманих результатів дає змогу зробити висновок про те, що фактором, який значною мірою визначає протікання процесу структурної релаксації молекул *орто*-аналогів **POPOP** та сполук **Пб-в** у S_1^* -стані, є природа гетероциклу, який знаходиться у безпосередній близькості біля ординарного C-C зв'язку, навколо якого здійснюється розворот. Структурні зміни у фрагментах молекули, які розташовані на більш значній відстані від цього зв'язку, значно менше впливають на кінетику та активаційні параметри процесу сплющення у S_1^* -стані (у ряді сполук, який досліджується, виняток складає сполука **Va**, у якої при введенні групи-N(CH₃)₂ до оксадіазольної частини молекули процес структурної релаксації у S_1^* -стані прискорюється майже в 10 разів).

ВИСНОВКИ РОБОТИ

1. Встановлено, що у результаті значних стеричних утруднень молекули *орто*-аналогів **POPOP** у кристалічному стані існують у непланарній та асиметричній конформації, що відзеркалюється у помітно різних кутах розвороту ариазольних фрагментів, введених у *орто*-положення центрального бензенового кільця відносно площини останнього. При переході до розчинів суттєвої зміни конформації молекули не відбувається.

2. Показано, що при синтезі стерично утруднених п'ятичленних гетероциклічних систем ряду оксазолу та оксадіазолу, який включає стадію отримання ациклічних проміжних продуктів та їх наступну гетероциклізацію, не відбувається зміни конформації молекули на усіх стадіях синтезу. Таким чином, конформація гетероциклічних продуктів

реакції значною мірою визначається конформацією вихідної сполуки - хлорангідриду карбонової кислоти.

3. Показано, що у результаті непланарної будови *орто*-аналогів **POPOP** супряження між окремими фрагментами їх молекул виявляється значною мірою порушеним, і в спектрах поглинання вони проявляються квазінезалежно, при цьому для усіх *орто*-аналогів **POPOP**, які досліджуються, довгохвильовий перехід виявляється локалізований на дифенілоксазольному фрагменті молекули. Замісники різної природи впливають тільки на смуги переходів тих фрагментів, до яких вони уведені.

4. Встановлено, що у збудженому стані *орто*-аналогів **POPOP** процес структурної релаксації або сплюснення молекул обумовлює значне зниження енергії флуоресцентного стану, що призводить до поширення Стоксового зсуву випромінювання до $8000-10000 \text{ см}^{-1}$.

5. Показано, що процес структурної релаксації сполук, які досліджуються, протікає з високою ефективністю ($K \sim 10^8 \dots 10^9 \text{ с}^{-1}$) у розчинниках різної полярності та в'язкості і спостерігається навіть у кристалічному стані. Не зареєстровано помітного гасіння флуоресценції, індукованого сплюсненням молекул *орто*-аналогів **POPOP** у збудженому стані.

6. Встановлено, що заміна одного з оксазольних циклів у молекулі *орто*-аналогів **POPOP** на оксадіазольний призводить до майже дворазового збільшення енергії активації сплюснення у збудженому стані. Показано малий ступінь впливу замісників у периферійних ядрах на величину енергії активації сплюснення молекул *орто*-аналогів **POPOP**.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В РОБОТАХ:

1. Structure of Sterically Hindered Aryl Derivatives of Five-Membered Nitrogen Containing Heterocyclic ortho-analogs of POPOP / Doroshenko A.O., Patsenker L.D., Baumer V.N., Chepeleva L. V., Van'kevich A.V., Kirichenko A.V., Yarmolenko S.M., Scherschukov V.M., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. // Molec. Engineer. - 1994. - v.3, - p.353-363.

2. Spectral Properties and Dynamics of Excited State Structural Relaxation of the ortho Analogues of POPOP - Effective Abnormally Large Stokes Shift Luminofores / Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. // J. of Photochem. and Photobiology. A:Chem. -1996. - v. 94, - p. 15-26.

3. Строение молекул и конформации стерически затрудненного арилпроизводного 1,3,4-оксадиазола, содержащего ядро *o,o*-бифенила / Баумер В.Н., Дорошенко А.О., Верезубова А.А., Птягина Л.М., Кириченко А.В., Пономарев О.А. // ХГС -1996. - № 7. - с. 984-991.

4. Спектры поглощения, флуоресценции и динамика структурной релаксации в возбужденном состоянии стерически затрудненных молекул *орто*-аналогов **POPOP** / Дорошенко А.О., Паценкер Л.Д., Баумер В.Н., Чепелева Л.В., Кириченко А.В., Шерпуков В.М., Ярмоленко

С.Н., Митина В.Г., Пономарев О.А. // Тез. докл. Межд. Конф. по люминесценции, - Москва, 1994. - т. 2. - с. 183.

5. Динамика структурной релаксации в возбужденном состоянии стерически напряженных аришпроизводных оксазола и оксадиазола / Дорошенко А.О., Кириченко А.В., Шерпуков В.М., Юшко Э.Г., Митина В.Г., Пономарев О.А. // Тез. докл. Межд. Науч. Конф. "Физика и химия органических люминофоров 95", - Харьков, 1995. - с. 44.

6. Стрoение и динамика структурной релаксации в возбужденном состоянии несимметричных *орто*-аналогов РОРОР / Дорошенко А.О., Кириченко А.В., Шерпуков В.М., Митина В.Г., Пономарев О.А. // Тез. докл. Межд. Симпозиума по фотохимии и фотофизике молекул и ионов, посвященного 100-летию со дня рождения академика А.Н. Теренина. Санкт-Петербург, - 1996. - т. 1. - с. 125.

Кириченко О.В. Будова, спектрально-флуоресцентні властивості та динаміка структурної релаксації у збудженому стані арильних похідних оксазолу. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 - фізична хімія. - Харківський державний університет, Харків, 1997.

Вивчено будову молекул *орто*-аналогів РОРОР. Показано, що молекули досліджуваних сполук як у кристалевому стані, так і в розчинах мають непланарну та асиметричну будову. Встановлено, що конформація стерично утруднених арильних похідних оксазолу визначається конформацією вихідних сполук, які використовувались для їх синтезу. Показано, що у збудженому стані молекули досліджуваних сполук піддаються помітному сплюсненню, яке призводить до поширення Стоксового зсуву флуоресценції. Сплюснення *орто*-аналогів РОРОР у збудженому стані відбувається досить ефективно ($K \sim 10^8 \dots 10^9 \text{ с}^{-1}$). Заміна одного з двох оксазольних циклів у молекулі *орто*-РОРОР на оксадіазольний призводить до майже дворазового підвищення енергетичного бар'єру сплюснення.

Ключові слова: оксазол, оксадіазол, будова, сплюснення, структурна релаксація у електронно-збудженому стані, кінетика загасання флуоресценції, енергія активації.

Кириченко А.В. Структура, спектрально-флуоресцентные свойства и динамика структурной релаксации в возбужденном состоянии арильных производных оксазола. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. - Харьковский государственный университет, Харьков, 1997.

Изучено строение молекул *орто*-аналогов POPOP. Показано, что молекулы изученных соединений как в кристаллическом состоянии, так и в растворе имеют непланарное и асимметричное строение. Установлено, что конформация стерически затрудненных арильных производных оксазола определяется конформацией исходных соединений, которые использовались для их синтеза. Показано, что в возбужденном состоянии молекулы исследуемых соединений подвергаются заметному уплотнению, которое приводит к увеличению Стоксового сдвига флуоресценции. Уплотнение *орто*-аналогов POPOP в возбужденном состоянии протекает достаточно эффективно ($K \sim 10^8 \dots 10^9 \text{ c}^{-1}$). Замена одного из оксазольных циклов в молекуле *орто*-POPOP на оксадиазольный приводит к почти двукратному повышению энергетического барьера уплотнения.

Ключевые слова: оксазол, оксадиазол, строение, уплотнение, структурная релаксация в электронно-возбужденном состоянии, кинетика затухания флуоресценции, энергия активации.

Kirichenko A.V. The structure, spectral and fluorescence properties and structural relaxation dynamics in excited state of aryl oxazole derivatives. - Manuscript.

Thesis for a candidate of chemical science degree by speciality 02.00.04 - physical chemistry. - Kharkiv State University, Kharkiv, 1997.

The molecular conformations of the *ortho*-analogues of POPOP were studied. It was shown that molecules of the compounds in the crystalline state and in solution are non-planar and asymmetric. It has been found that the molecular conformation of sterically hindered aryl derivatives of oxazole are determined by the molecular conformation of initial compounds, which were used for their synthesis. It was shown that the investigated molecules undergo noticeable flattening in their excited state, which leads to enlargement of it fluorescence Stokes shift. The flattening of the *ortho*-analogues of POPOP in the excited state is a very effective process ($K \sim 10^8 \dots 10^9 \text{ c}^{-1}$). The replacement of one of the oxazole rings in the *ortho*-POPOP molecule by an oxadiazole ring causes a near doubling of the flattening activation energy.

Key words: oxazole, oxadiazole, structure, flattening, structural relaxation in electronic excited state, fluorescence decay kinetics, activation energy.

13.11.96

AB 38.853
AB 38.853

Відповідальний за випуск к.х.н. Рошаль О.Д.
Підписано до друку 04.11.1997. Формат 60×84 1/16.
Тираж 100 прим. Замовлення № 1243

Надруковано на дублюванні "Seiki" ФАО "КиПи-РИЗО"
310166, м. Харків, пр. Леніна 17а, к. 405.