

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ МОЛЕКУЛ С ЧЕТЫРЕХУРОВНЕВОЙ СХемой ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ СВЕТА МЕТОДОМ ДИХРОИЗМА И ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТЯНУТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Р. Н. Нурмухаметов и В. Ю. Азаров

Исследовано влияние внутримолекулярного переноса протона на ориентацию электронного осциллятора методами поляризационной спектроскопии.

За последние годы был выявлен широкий круг органических молекул, поглощающих и испускающих кванты света по четырехуровневой схеме Непорента [1]. К ним принадлежат ароматические соединения с внутримолекулярной водородной связью (ВВС), для которых наблюдается аномально большой Stokes'ов сдвиг флуоресценции. Впервые четырехуровневая схема была использована для описания аномально смещенной флуоресценции ароматических молекул с ВВС в [2]. Однако высказанные в этой работе предположения о причинах столь значительных Stokes'овых потерь оказались несостоятельными. Уменьшение энергии флуоресцентного перехода в молекулах указанного типа связано с тем, что в S_1 -состоянии эти молекулы испытывают перестройку: до акта испускания света успевает произойти внутримолекулярный перенос протона [3-5]. Электронная оболочка молекул с ВВС в электронновозбужденном состоянии приобретает такое строение, при котором исходная атомная конфигурация соответствует неустойчивому состоянию, а более устойчивой оказывается конфигурация с перенесенным протоном. Эта перестройка сопровождается уменьшением энергии флуоресцентного перехода на $6000-8000\text{ см}^{-1}$ по сравнению с энергией перехода $S_0 \rightarrow S_1$, проявляющегося в поглощении.

Представляло интерес выяснить, как отражается внутримолекулярный перенос протона, характеризующийся значительным уменьшением частоты электронного осциллятора, на ориентации последнего. Ответ на поставленный вопрос могут дать лишь поляризационные исследования. К сожалению, молекулы с ВВС методами поляризационной спектроскопии практически не исследовались. Вместе с тем ясно, что данные о поляризации электронных переходов таких молекул позволили бы уточнить представления о характере перестройки электронной оболочки молекулы в возбужденном состоянии.

С целью решения данного вопроса нами были исследованы спектры дихроизма и поляризационные спектры 2-оксифенилбензоксазола (I) — соединения с ВВС, флуоресцирующего с аномально большим Stokes'овым сдвигом [3-4], а также его аниона (Ia) и незамещенного 2-фенилбензоксазола (II) в растянутых пленках поливинилового спирта (ПВС).

Внедрение I и II в ПВС осуществлялось по ранее разработанной методике [6] путем выдерживания пленок в кипящих этанольных растворах этих соединений. Для получения пленки ПВС, содержащей анион 2-оксифенилбензоксазола, в этанольный раствор последнего добавлялось

несколько капель концентрированного раствора КОН [4]. Полученные пленки подвергались одноосному растяжению в 7—8 раз относительно первоначальной длины. Спектры поглощения в поляризованном свете измерялись на спектрофотометре MPS-50L «Shimadzu» с пленочным поляризатором. Поляризационные спектры по поглощению и флуоресценции были получены на спектрофлуориметре MPF-44 «Perkin-Elmer» с двумя монохроматорами. Прибор был снабжен приставкой, сконструированной для проведения поляризационных измерений. Она включает в себя призму Глана в качестве поляризатора, держатель для пленок и поляризатор в качестве анализатора. В случае растянутых пленок направление поляризации возбуждающего света совпадало с их осью растяжения.

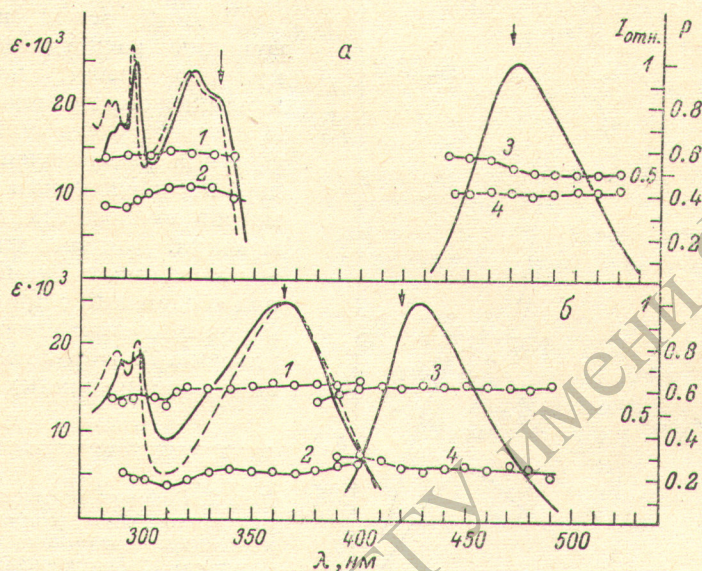


Рис. 1. Спектры поглощения 2-оксифенилбензоксазола (а) и аниона 2-оксифенилбензоксазола (б) в пленке ПВС (сплошная линия) и в этанольном растворе (штрихи) и спектры флуоресценции.

1 и 3 — поляризационные спектры по поглощению и флуоресценции для растянутых пленок, 2 и 4 — то же для нерастянутых пленок. Стрелками указаны фиксированные длины волн, при которых производилась регистрация спектров.

При расчете поляризационных спектров была учтена поправка на собственную поляризацию прибора.

Спектры поглощения I и Ia в ПВС сходны со спектрами соответствующих этанольных растворов этих веществ (рис. 1). Пленка, содержащая исследуемое вещество преимущественно в виде молекулярной формы с ВВС, обнаруживает аномально смещенную зеленую флуоресценцию. Флуоресценция анионной формы характеризуется обычным Stokesовым смещением, т. е. процесс поглощения и испускания света анионом протекает по двухуровневой схеме. Поляризационные исследования аниона проводились в связи с тем, что последний служит в определенной степени моделью флуоресцирующей формы с перенесенным протоном. Как было показано в [4], эта форма представляет собой электронно-возбужденный биполярный ион.

На рис. 2 представлены спектры поглощения в поляризованном свете и дихроизм исследованных соединений. Спектральный ход дихроизма в пределах каждой из полос поглощения имеет вид, типичный для полосы поглощения, связанной с одним, разрешенным по симметрии, электронным переходом. Несколько более сложный ход дихроизма для аниона 2-оксифенилбензоксазола вызван присутствием в пленке, содержащей анион, заметной доли молекулярной формы этого соединения.

Ориентация поглощающего осциллятора может быть определена на основании данных по дихроизму. Для этого нами был использован один из предложенных в литературе методов расчета углов между осью ориентации молекулы и направлением осциллятора [7], согласно которому ориентационный угол Θ связан с величиной $R_d = D_{\parallel}/D_{\perp}$ и фактором ориентации T следующими соотношениями:

$$\Theta = \arccos r, \quad (1)$$

$$2r^2 = \frac{2(T-1) + (T+1)R_d}{2T + (T-1)R_d}. \quad (2)$$

Данный метод использует функцию распределения молекул по углам, полученную в рамках определенной модели. В соответствии с этой моделью функция распределения не содержит зависимости от параметров внедренных в полимер молекул. Для того чтобы учесть эту зависимость, нами был взят ряд соединений с примерно одинаковыми геометрическими параметрами. Фактор ориентации был определен из данных [8] по ди-

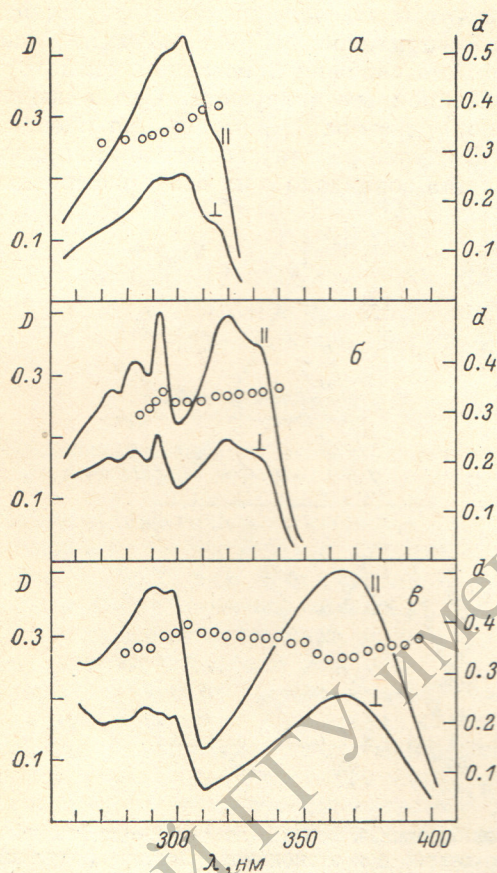


Рис. 2. Спектры поглощения в поляризованном свете (сплошные линии) и спектральный ход дихроизма (кружки) 2-фенилбензоксазола (а), 2-оксифенилбензоксазола (б) и аниона 2-оксифенилбензоксазола (в).

хроизму стильбена (III) по формулам (1) и (2) в предположении, что угол Θ для стильбена равен нулю. Результаты расчета углов для осцилляторов, связанных с наблюдаемыми в спектре полосами поглощения, приведены в таблице.

Наличие между осцилляторами, связанными с длинноволновыми полосами поглощения и осями ориентации молекул II, I, Ia, угла в 30° мо-

Соединение	$\lambda_{0,0}$, нм	d	R_d	Θ , град.
III	337	0.57	3.65	0
II	315	0.38	2.2	30
I	335	0.35	2.06	32
Ia	390	0.35	2.06	32

жет быть истолковано как свидетельство того, что переход $S_0 \rightarrow S_1$ включает в себя вклад переноса заряда с ароматического кольца на мостик

$\text{C}=\text{N}$ в молекуле II. В других молекулах переход $S_0 \rightarrow S_1$ также включает вклад переноса заряда с того же кольца, но усиленный влиянием оксигруппы в I и атомного остатка O^- в Ia. Усиление влияния заместителей сказывается в длинноволновом сдвиге рассматриваемых полос поглощения.

Одинаковое значение ориентационных углов, полученное для аниона и молекулярной формы с ВВС, указывает на то, что поглощающий осциллятор не меняет сколько-нибудь заметно ориентации при протолитической диссоциации оксигруппы.

Результаты измерений степени поляризации представлены на рис. 1. Для молекулы 2-оксифенилбензоксазола в нерастянутой пленке степень поляризации вдоль полосы флуоресценции при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения достигает 0.43, т. е. близкое к теоретически рассчитанному предельному значению. Для ориентированных пленок степень поляризации аномально смещенной флуоресценции достигает 0.6. Столь заметное увеличение P (по величине превышающее дихроизм) связано с тем, что в данном случае действуют два фактора: фотоселекция и ориентация молекул в растянутой пленке. Эти результаты говорят о том, что испускающий и поглощающий осцилляторы ориентированы практически одинаково.

Дополнительное подтверждение этого результата содержится в поляризационных данных для аниона. Невысокая степень поляризации для неориентированной пленки обусловлена действием деполяризующих факторов. Это подтверждает концентрационная зависимость поляризации флуоресценции анионной формы 2-оксифенилбензоксазола. Тем не менее степень поляризации для ориентированных пленок этого соединения достигает 0.6, что является свидетельством одинаковой ориентации также и испускающего осциллятора в молекулярной и анионной форме 2-оксифенилбензоксазола.

Таким образом, на основании поляризационных исследований 2-оксифенилбензоксазола, ароматического соединения с ВВС, принадлежащего к молекулам с четырехуровневой схемой процессов поглощения и испускания света, можно сделать следующий вывод. В молекулах этого типа поглощающий и испускающий осцилляторы ориентированы практически одинаково. Из этого следует, что, как и в случае отщепления протона, электронная конфигурация возбужденной молекулы при внутримолекулярном переносе протона не претерпевает качественного изменения. Другими словами, при таком типе перестройки электронновозбужденной молекулы орбитальная природа возбужденного состояния сохраняется. Этот результат находится в полном соответствии с ранее сделанным нами выводом [4] о том, что в результате внутримолекулярного фотопереноса не происходит образования хиноидного таутомера (как это было принято в химической литературе), а образуется биполярный ион.

Литература

- [1] Б. С. Непорент. Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 455, 1955; Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 233, 1978.
- [2] Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Н. С. Докунихин, В. А. Пучков. ДАН СССР, 132, 1372, 1960.
- [3] A. Weller. Progr. in Reaction Kinetics, 1, 188, 1961.
- [4] О. И. Бетин, Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, М. В. Лосева, Н. И. Чернова. ДАН СССР, 227, 126, 1976; Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 533, 1978.
- [5] М. И. Княжанский, П. В. Гиляновский, О. А. Осипов. ХГС, 11, 1455, 1977.
- [6] Р. Н. Нурмухаметов, В. А. Липасова. Опт. и спектр., 39, 652, 1975.
- [7] Y. Tanizaki. Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1798, 1965.

Поступило в Редакцию 28 июня 1978 г.