

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.33+535.34+547.7/8

**ВИНИЛОГИ 2,5-ДИАРИЛОКСАЗОЛА С УСИЛЕННЫМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ**

© 2010 Р. Ю. Ильяшенко, Е. С. Рощина, А. О. Дорошенко

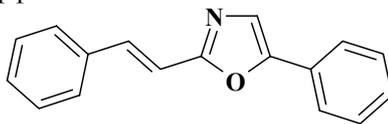
Синтезирован ряд винилогов диарилоксазола с усиленным внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием, в молекулах которых в качестве донорных заместителей выступали атом фтора, метокси-, гидроксид- и диметиламиногруппы. Природа электроноакцепторного центра молекулы варьировалась за счет замены терминального бензольного кольца в противоположной ее части на нафталиновый или антраценовый фрагменты, а также путем введения эффективного электроноакцептора – нитрогруппы. Изучены спектральные свойства синтезированных соединений в растворителях различной природы. Показано, что флуоресценция нитро-замещенных винилогов диарилоксазола характеризуется высокой чувствительностью к природе растворителя, а также низкими квантовыми выходами флуоресценции в средах средней и высокой полярности. Установлено, что при согласовании направления перемещения электронной плотности при электронном возбуждении от донорной к акцепторной группировке с таковым для направления перераспределения электронной плотности в незамещенной молекуле квантовый выход флуоресценции резко возрастает, а электронные спектры смещаются в длинноволновую область.

**Ключевые слова:** оксазол, Стоксов сдвиг, сольватохромия, спектры поглощения, спектры флуоресценции, возбужденное состояние, внутримолекулярное перераспределение зарядов, внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие.

**Введение**

Одним из наиболее эффективных люминофоров, излучающих флуоресценцию в ближней ультрафиолетовой области оптического диапазона, является 2,5-дифенилоксазол (РРО) [1]. Несмотря на определенную асимметрию  $\pi$ -системы молекулы, дипольные моменты этого соединения в основном ( $S_0$ ) и возбужденном ( $S_1$ ) состояниях лишь незначительно отличаются друг от друга, что делает флуоресценцию РРО малочувствительной к природе микроокружения. Это обстоятельство, а также небольшой Стоксов сдвиг, несколько ограничивает возможность практического применения данного люминофора как базовой молекулы для разработки новых флуоресцентных зондов и молекулярных сенсорных материалов. Как было показано в [2,3], задача увеличения Стоксова сдвига флуоресценции может быть реализована за счет усиления сольватофлуорохромного эффекта в соединениях с существенным внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием.

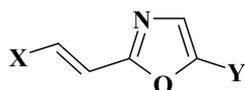
В данной работе в сопряженную систему РРО внедрена одна кратная связь, что должно способствовать дополнительному разделению центров тяжести положительного и отрицательного зарядов, а, следовательно, - увеличению дипольных моментов в возбужденном состоянии и связанных с ними сольватных эффектов.



Заместители, введенные в молекулу исследуемого соединения, подбирались таким образом, чтобы обеспечить существенное перераспределение электронной плотности в возбужденном состоянии. Параллельно решалась задача выяснения вопроса, насколько существенно влияет характер перемещения электронной плотности в незамещенной базовой молекуле на спектральные свойства и чувствительность к полярности растворителя в тех случаях, когда в последнюю введены сильные донорный и акцепторный заместители, с участием которых формируется электронный переход с внутримолекулярным переносом заряда.

**Экспериментальная часть**

Объектами исследования настоящей работы выступают следующие производные 2-стирил-5-фенил-оксазола, синтез которых был осуществлен по приведенным ниже методикам:



Соединение	X	Y	Соединение	X	Y
I			VIII		
II			IX		
III			X		
IV			XI		
V			XII		
VI			XIII		
VII			XIV		

### 2-стирил-5-фенилоксазол (I) [4]

В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещали 2 г (0.0135 моль) коричной кислоты и 30 мл  $\text{POCl}_3$ , кипятили в течение 1 часа, охлаждали и добавляли 2 г (0.012 моль) гидрохлорида  $\omega$ -аминоацетофенона.

Реакционную смесь кипятили до прекращения интенсивного выделения  $\text{HCl}$  (~1.5 часа). Раствор охлаждали и выливали на 200 г льда. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой на фильтре и сушили. Продукт экстрагировали октаном в аппарате Сокслета, очищали колоночной хроматографией ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ /бензол) и затем перекристаллизовывали из гексана. Выход 1.2 г (0.005 моль), 42%, белый мелкокристаллический порошок.  $T_{\text{пл}}=167-168^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}$ , М.м.=247.29; молекулярный ион в МС,  $m/z$ : 247.

Соединения II-VII синтезировали по общей методике, аналогично соединению I из соответствующих исходных соединений и полупродуктов [4-7].

**2-(4-метоксистирил)-5-фенилоксазол (II)** – выделенный сырой продукт экстрагировали гексаном в аппарате Сокслета, далее очищали колоночной хроматографией (силикагель/бензол). Выход 1.5 г (0.0054 моль), 45%, белый мелкокристаллический порошок.  $T_{\text{пл}}=192-193^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ , М.м.=277.32; молекулярный ион в МС,  $m/z$ : 277.

**2-(4-метоксистирил)-5-(1-нафтил)оксазол (III)** очищали колоночной хроматографией ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ /этилацетат). Выход 1.0 г (0.003 моль), 34%, лимонно-желтый мелкокристаллический порошок.  $T_{\text{пл}}=154-155^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ , М.м.=327.38; молекулярный ион в МС,  $m/z$ : 327.

**2-(4-метоксистирил)-5-(4-нитрофенил)оксазол (IV)** перекристаллизовывали из октана, очищали колоночной хроматографией (силикагель/этилацетат). Выход 1.13 г (0.0035 моль), 38%, желтый мелкокристаллический порошок.  $T_{\text{пл}}=116-118^\circ\text{C}$ .

**2-(4-диметиламиностирил)-5-фенилоксазол (V)** перекристаллизовывали из октана; очищали колоночной хроматографией (силикагель/бензол). Выход 1.2 г, (0.004 моль), 34%, желтый

мелкокристаллический порошок.  $T_{пл}=188-189^{\circ}\text{C}$ .  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ ,  $M.м.=290.36$ ; молекулярный ион в МС,  $m/z$ : 290.

**2-(4-диметиламиностирил)-5-(1-нафтил)оксазол (VI)** очищали двукратной колоночной хроматографией (силикагель/бензол и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /бензол). Выход 1.2 г (0.0035 моль), 39%, желто-оранжевый мелкокристаллический порошок.  $T_{пл}=145-147^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\text{DMSO-d}^6$ : 2.96 (с, 6H), 6.78 (д, 2H), 6.96 (д, 1H), 7.53 (д, 1H), 7.61 (м, 4H), 7.75 (с, 1H), 7.90 (д, 1H), 8.02 (м, 3H), 8.36 (д, 1H).

**2-(4-диметиламиностирил)-5-(4-нитрофенил)оксазол (VII)** очищали колоночной хроматографией (силикагель/бензол). Выход 1.51 г (0.0045 моль), 49%, оранжево-красный мелкокристаллический порошок.  $T_{пл}=122-123^{\circ}\text{C}$ .  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ ,  $M.м.=335.36$ ; молекулярный ион в МС,  $m/z$ : 335.

#### **Хлористый циннамоил [6]**

В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещали 1 г (0.0068 моль) коричной кислоты и 1.8 г (0.015 моль) свежеперегнанного хлористого тионила и 30 мл толуола. Реакционную смесь кипятили 2 часа, затем отгоняли избыток хлористого тионила. Раствор хлористого циннамоила, полученного с практически количественным выходом, использовали в дальнейших синтезах без дополнительной очистки.

Данная методика применялась для получения замещенных хлорангидридов коричных кислот и их аналогов – полупродуктов для синтеза соединений VIII-XIII.

#### **2-стирил-5-(4-фторфенил)оксазол (VIII)**

В плоскодонную колбу объемом 100 мл помещали раствор хлорангидрида коричной кислоты в толуоле и раствор 1.28 г (0.0068 моль) 4-фтор- $\omega$ -аминоацетофенона гидрохлорида в 50 мл воды. При интенсивном перемешивании прибавляли по каплям насыщенный раствор карбоната натрия до  $pH$  9-10. Перемешивали 1 час, поддерживая слабощелочную среду. Выпавший коричневый осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре и сушили. Продукт без дополнительной очистки использовали в последующем синтезе.

Полученный ариламид растворяли при  $50-60^{\circ}\text{C}$  в 25 мл концентрированной серной кислоты, выдерживали при этой температуре 5 часов, охлаждали, выливали на 0.5 кг льда. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре, сушили и перекристаллизовывали из этанола.

Выход 0.7 г (0.0026 моль), 49%, белый мелкокристаллический порошок.  $T_{пл}=105-107^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\text{DMSO-d}^6$ : 7.17 (д, 1H), 7.38 (м, 5H), 7.62 (д, 1H), 7.72 (д, 2H), 7.75 (с, 1H), 7.84 (дд, 2H).

#### **2-(2-[9-антранил]-винил)-5-(4-фторфенил)оксазол (IX)**

В плоскодонную колбу объемом 100 мл помещали раствор хлорангидрида  $\beta$ -[9-антранил]-акриловой кислоты в толуоле, полученный из 1 г (0.004 моль) исходной кислоты, и раствор 0.9 г (0.0048 моль) 4-фтор- $\omega$ -аминоацетофенона гидрохлорида в 50 мл воды. При интенсивном перемешивании прибавляли по каплям насыщенный раствор карбоната натрия до  $pH$  9-10. Перемешивали 1 час, поддерживая слабощелочную среду. Выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре и сушили.

Полученный ариламид кипятили с 5 г пятиоксида фосфора в 50 мл пиридина в течение 1 ч, охлаждали, выливали на 0.5 кг льда. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре, сушили и очищали колоночной хроматографией (силикагель/бензол). Выход 0.54 г (0.0015 моль), 40%, лимонно-желтый мелкокристаллический порошок.  $T_{пл}=135-136^{\circ}\text{C}$ .

#### **2-(4-нитростирил)-5-(4-фторфенил)оксазол (X)**

В плоскодонную колбу объемом 100 мл помещали раствор хлорангидрида 4-нитрокоричной кислоты в толуоле, полученный из 1 г (0.005 моль) исходной кислоты, и раствор 0.9 г (0.0048 моль) 4-фтор- $\omega$ -аминоацетофенона гидрохлорида в 50 мл воды. При интенсивном перемешивании прибавляли по каплям насыщенный раствор карбоната натрия до  $pH$  9-10. Перемешивали 1 час, поддерживая слабощелочную среду. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре и сушили.

Полученный ариламид растворяли при  $50-60^{\circ}\text{C}$  в 25 мл концентрированной серной кислоты, выдерживали при этой температуре 5 часов, охлаждали, выливали на 0.5 кг льда. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре, сушили и очищали колоночной хроматографией (силикагель/этилацетат- $\text{CCl}_4$ , 1:1). Выход 0.51 г (0.0017 моль), 52%, ярко-желтый

мелкокристаллический порошок.  $T_{пл} = 159-160^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , DMSO- $d^6$ : 7.35 (т, 2H), 7.41 (д, 1H), 7.73 (д, 1H), 7.82 (с, 1H), 7.86 (дд, 2H), 7.99 (д, 2H), 8.23 (д, 2H).

#### **2-стирил-5-(4-диметиламинофенил)оксазол (XI)**

В плоскодонную колбу объемом 100 мл помещали раствор циннамоилхлорида в толуоле, полученный из 0.8 г (0.005 моль) коричной кислоты, и раствор 1.2 г (0.0048 моль) 4-диметиламино- $\omega$ -аминоацетофенона дигидрохлорида в 30 мл воды. При интенсивном перемешивании прибавляли по каплям насыщенный раствор карбоната натрия до  $pH$  9-10. Перемешивали 1 час, поддерживая слабощелочную среду. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре и сушили.

Полученный ариламид растворяли при  $50-60^{\circ}\text{C}$  в 25 мл концентрированной серной кислоты, выдерживали при этой температуре 5 часов, охлаждали, выливали на 0.5 кг льда и нейтрализовывали кислоту порошкообразным карбонатом натрия до  $pH$  8-9. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре, сушили и очищали колоночной хроматографией (силикагель/этилацетат). Выход 1.56 г (0.0053 моль), 49%, желтый мелкокристаллический порошок.  $T_{пл} = 144-145^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , DMSO- $d^6$ : 2.95 (с, 6H), 6.78 (д, 2H), 7.12 (д, 1H), 7.33 (т, 1H), 7.40 (т, 2H), 7.47 (с, 1H), 7.51 (д, 1H), 7.59 (д, 2H), 7.70 (д, 2H).

#### **2-(2-[9-антранил]-винил)-5-(4-диметиламинофенил)оксазол (XII)**

В плоскодонную колбу объемом 100 мл помещали раствор хлорангидрида  $\beta$ -[9-антранил]-акриловой кислоты в толуоле, полученный из 1.2 г (0.005 моль) соответствующей кислоты, и раствор 1.2 г (0.0048 моль) 4-диметиламино- $\omega$ -аминоацетофенона дигидрохлорида в 50 мл воды. При интенсивном перемешивании прибавляли по каплям насыщенный раствор карбоната натрия до  $pH$  9-10. Перемешивали 1 час, поддерживая слабощелочную среду. Выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре и сушили.

Полученный ариламид кипятили с 5 г пентаоксида фосфора в 50 мл пиридина в течение 1 ч, охлаждали, выливали на 0.5 кг льда. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре и сушили. Продукт экстрагировали на аппарате Сокслета хлороформом и очищали колоночной хроматографией (силикагель/бензол). Выход 0.61 г (0.0016 моль), 44%, желтое мелкокристаллическое вещество.  $T_{пл} = 89-90^{\circ}\text{C}$ .

#### **2-(4-нитростирил)-5-(4-диметиламинофенил)оксазол (XIII)**

В плоскодонную колбу объемом 100 мл помещали раствор хлорангидрида 4-нитрокоричной кислоты в толуоле, полученный из 1.2 г (0.005 моль) соответствующей кислоты, и раствор 1.2 г (0.0048 моль) 4-диметиламино- $\omega$ -аминоацетофенона дигидрохлорида в 50 мл воды. При интенсивном перемешивании прибавляли по каплям насыщенный раствор карбоната натрия до  $pH$  9-10. Перемешивали 1 час, поддерживая слабощелочную среду. Выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре и сушили. Продукт без дополнительной очистки использовали в следующем синтезе.

Полученный ариламид растворяли при  $50-60^{\circ}\text{C}$  в 25 мл концентрированной серной кислоты, выдерживали при этой температуре 5 часов, охлаждали, выливали на 0.5 кг льда и нейтрализовывали порошкообразным карбонатом натрия до  $pH$  8-9. Выпавший темно-коричневый осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре, сушили и дважды перекристаллизовывали из этанола. Выход 0.53 г (0.0016 моль), 50%, красный мелкокристаллический порошок.  $T_{пл} = 180-181^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , DMSO- $d^6$ : 2.95 (с, 6H), 6.77 (д, 2H), 7.36 (д, 1H), 7.55 (с, 1H), 7.62 (м, 3H), 7.96 (д, 2H), 8.21 (д, 2H).

#### **2-стирил-5-(4-гидроксифенил)оксазол (XIV)**

В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещали 0.7 г (0.0026 моль) 2-стирил-5-(4-фторфенил)оксазола, добавляли 30 мл ДМСО и 1 г КОН. Реакционную смесь нагревали при перемешивании на масляной бане в течение 6 часов, после чего выливали в 200 мл воды и нейтрализовывали до слабокислой среды ледяной уксусной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и очищали колоночной хроматографией (силикагель/бензол). Выход 0.41 г (0.0016 моль), 60%, белый мелкокристаллический порошок.  $T_{пл} = 120-121^{\circ}\text{C}$ .  $C_{17}H_{13}NO_2$ ,  $M. m. = 263.29$ ; молекулярный ион в МС,  $m/z$ : 263.

Спектры протонного магнитного резонанса синтезированных производных были измерены на ЯМР-спектрометре Varian Mercury VX-200 в растворах в диметилсульфоксиде- $d^6$ . Масс-спектры были получены на спектрометре Varian 1200L (электронный удар, 70 эВ).

Спектры поглощения синтезированных производных были измерены на спектрофотометре HITACHI U3210, спектры и квантовые выходы флуоресценции - на спектрофлуориметре HITACHI F4010 с использованием кварцевых кювет толщиной 10 мм.

В качестве эталона для оценки квантовых выходов был использован бисульфат хирина в 0.5 М водной серной кислоте ( $\phi_f = 0.546$  [8]) и следующая расчетная формула, в которой индекс  $X$  относится к измеряемому образцу, 0 - к эталону,  $I_F(\nu)$  - интенсивность флуоресценции, выраженная в шкале волновых чисел, интегрирование ведется в пределах всего спектра;  $D$  - оптическая плотность на длине волны возбуждения флуоресценции;  $n$  - показатели преломления измеряемого и эталонного растворов:

$$\phi_X = \phi_0 \frac{\int I_F^X(\nu) d\nu \cdot (1 - 10^{-D_0}) \cdot n_X^2}{\int I_F^0(\nu) d\nu \cdot (1 - 10^{-D_X}) \cdot n_0^2}$$

Неэмпирические квантово-химические расчеты в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) были проведены с использованием программ Gaussian-03, release E.01 [9] (оптимизация структуры молекул в основном состоянии) и NWChem version 5.1 [10], дополненной блоком анализа структуры электронных возбуждений ESS-analysis [11] "excited state structural analysis" для расчета электронных спектров. В последнем случае также рассчитывались специальные квантово-химические индексы – числа локализации электронного возбуждения на отдельных атомах или структурно выделяемых фрагментах молекулы ( $L_i$ , условие нормировки  $\sum L_i = 100$ ) и числа переноса заряда ( $I_{ij}$ , выраженные в процентах заряда электрона) [12].

#### **Квантово-химическое моделирование спектральных характеристик производных 2-стирил-5-фенилоксазола**

Как показали проведенные нами расчеты, электронное возбуждение в молекуле 2-стирил-5-фенилоксазола локализовано преимущественно на гетероцикле и двойной связи C=C, вклад боковых бензольных колец заметно снижен (табл. 1). Тем не менее, достаточно высокие числа локализации в пара-положениях последних позволяют рассчитывать на заметную чувствительность электронных спектров к введению заместителей в эти положения. Перемещение электронной плотности в молекуле при переходе в возбужденное состояние происходит в направлении от Ph<sub>5</sub> к Ph<sub>2</sub>, причем роль электронодонорного центра играет оксазольный цикл, а электроноакцепторным центром является терминальное бензольное кольцо стирильного фрагмента. Для рассматриваемой молекулы  $I$  векторная разность дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях ( $\Delta\mu$ ) составила 9.4 D, что соответствует перемещению  $\sim 0.2e$  (заряда электрона), если условно принять за координаты положительного и отрицательного полюсов этого диполя центры терминальных бензольных колец.

Представляло интерес выяснить, в какой степени характер перераспределения электронной плотности при электронном возбуждении в базовой молекуле будет определять оптические свойства производных с выраженными электронодонорным и электроноакцепторным заместителями, находящимися в положениях прямого полярного сопряжения друг с другом. В подобных случаях можно ожидать, что будет сформирован электронный переход с внутримолекулярным переносом заряда между обсуждаемыми группами, и базовая молекула будет играть роль лишь некоторой мостиковой группировки, мало влияющей на спектральные характеристики.

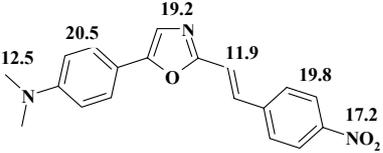
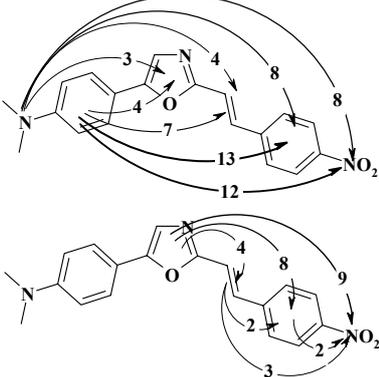
С этой целью нами были рассмотрены две серии соединений (табл. 1), в которых перераспределение электронной плотности с участием введенных заместителей происходит в направлении, противоположном (соединения II-VII) и совпадающем с таковым для незамещенной молекулы (соединения VIII-XIV).

У простейшего представителя первой серии (соед. II) появление в стирильном фрагменте электронодонорной метоксигруппы инициирует перемещение электронной плотности в направлении, противоположном таковому у незамещенного соединения. В результате эффективность переноса заряда существенно снижается, а в экспериментальных спектрах флуоресценции имеет место слабо выраженный эффект отрицательной сольватохромии. В целом, введенная метокси-группа не оказывает существенного влияния на положение полос поглощения: по данным расчетов батохромный сдвиг не превышает нескольких нанометров.

**Таблица 1.** Характеристики длинноволновых электронных переходов в спектрах поглощения производных 2-стирил-5-фенилоксазола, рассчитанные в приближении *TD/b3lyp/cc-pvdz*

Соед.	Электронный переход $S_0-S_1$	Локализация электронного возбуждения, $L_i$	Внутримолекулярный перенос заряда, $l_{ij}$
I	27160 $\text{cm}^{-1}$ 368 нм $f=1.24$		
Несо согласованное перемещение электронной плотности			
II	26860 $\text{cm}^{-1}$ 372 нм $f=1.46$		
V	25410 $\text{cm}^{-1}$ 394 нм $f=1.52$		
IV	22830 $\text{cm}^{-1}$ 438 нм $f=0.97$		
VII	20440 $\text{cm}^{-1}$ 489 нм $f=0.79$		
Согласованное перемещение электронной плотности			
VIII	27110 $\text{cm}^{-1}$ 369 нм $f=1.22$		
XI	23810 $\text{cm}^{-1}$ 420 нм $f=0.99$		
XII	20330 $\text{cm}^{-1}$ 492 нм $f=0.54$		

Таблица 1. Продолжение.

XIII	$18870 \text{ cm}^{-1}$ $530 \text{ nm}$ $f = 0.72$		
------	---	---	---

Более сильный электронодонор - диметиламиногруппа приводит к кардинальному изменению в характере перемещения электронной плотности при возбуждении в молекуле V, в которой роль электроноакцепторного центра играет оксазольный цикл с бензольным кольцом в положении 5.

Степень перераспределения зарядов в возбужденном состоянии значительно усиливает электроноакцепторная нитрогруппа, введенная в пара-положение бензольного кольца-5. Электронодоноры в стирильном фрагменте, метокси- (IV) и диметиламиногруппы (VII) находятся в положении прямого полярного сопряжения с электроноакцепторной группой, в результате перенос заряда между обсуждаемыми заместителями начинает в значительной степени определять полярные свойства этих молекул в возбужденном состоянии. Следует отметить, что сопряженная система 2-стирил-5-фенилоксазола принимает непосредственное участие в данном перераспределении зарядов, не только выступая в качестве мостиковой группировки – проводника электронных эффектов, но и частично передавая собственную избыточную электронную плотность электроноакцепторному центру молекул IV и VII (табл. 1).

В молекулах соединений другой из рассматриваемых серий электронодонорные группировки были введены в бензольное кольцо в положении 5, а электроноакцепторные заместители - в стирильный фрагмент в положении 2 оксазольного цикла (соединения VIII-XIV). В этом случае направления перераспределения электронной плотности при электронном возбуждении базовой молекулы и введенных заместителей совпадают друг с другом (таблица 1).

Введение наиболее электроотрицательного элемента периодической системы, атома фтора (соед. VIII), приводит к незначительному батохромному смещению спектра поглощения, а также к небольшому усилению переноса заряда в молекуле, при том, что собственный индекс локализации электронного возбуждения  $L_i$  на этом атоме составляет всего 1.3. Векторная разность дипольных моментов основного и возбужденного состояний увеличивается примерно на 1 дебай и составляет в этом случае 10.5 D. Расчет, аналогичный приведенному выше дает оценку перемещения  $0.22e$ , отражая мезомерное влияние атома фтора в пара-положении бензольного кольца-5.

Диметиламиногруппа в пара-положении 5 бензольного кольца (соед. XI) принимает достаточно большое участие в формировании длинноволнового электронного перехода с собственным индексом возбуждения  $L_i=11.7$ . В молекуле XI существенно усиливается перераспределение электронной плотности при возбуждении:  $\Delta\mu = 23.9 \text{ D}$ , что соответствует перемещению  $0.44e$  между полюсами диполя  $\Delta\mu$  в центре терминального бензольного кольца-2 и на атоме углерода, к которому присоединена диметиламиногруппа в бензольном кольце-5.

Усиление внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия приводит также к увеличению локализации электронного возбуждения на фениле-5, в который введен донорный заместитель, и ослаблению – на оксазольном цикле, двойной связи C=C и фенильном радикале-2. Повышение зарядово-переносного характера электронного перехода сопровождается уменьшением его интенсивности и заметным длинноволновым смещением, достигающим ~50 нм по сравнению с незамещенной молекулой 2-стирил-5-фенилоксазола (табл. 1).

Согласно данным расчетов, для диметиламино-нитро производного XIII зафиксирован наиболее существенный перенос заряда при электронном возбуждении в исследованном ряду со-

единений. Оцененная абсолютная величина вектора  $\Delta\mu$  в этом случае достигла 38.7 D, что приблизительно соответствует перемещению  $0.64e$  между электронодонорной диметиламино- и электроноакцепторной нитро- группировками рассматриваемой молекулы. Длинноволновый электронный переход в спектре диметиламино-нитро производного продолжил батохромное смещение и достиг 530 нм, что на 110 нм выше значения для диметиламино-замещенного. Интенсивность поглощения при этом также заметно снизилась, отражая зарядово-переносный характер перехода  $S_0-S_1$ . Локализация электронного возбуждения на оксазольном цикле, двойной связи C=C и бензольных кольцах существенно снижена по сравнению с незамещенной молекулой I, что согласуется с их усиливающейся функцией мостиковых групп, заключенных между группировками, которые вносят наиболее существенный вклад во внутримолекулярное перераспределение электрических зарядов.

Известно, что флуоресценция донорно-акцепторных молекул с сильным внутримолекулярным переносом заряда может быть значительно затухана в растворителях высокой и даже средней полярности [13]. Подобные результаты были получены также и в наших собственных исследованиях нескольких групп диметиламино-нитро замещенных производных, содержащих в молекулах азольные циклы, в частности, орто-аналогов 1,4-бис-(5-фенилоксазол-2ил)бензола (РОРОР).

Ожидаемое падение квантового выхода флуоресценции нитро-диметиламино производных в полярных средах побудило нас к поиску более слабых электроноакцепторных группировок, которые, обеспечивая высокие сольватохромные эффекты, не приводили бы к столь быстрому ухудшению люминесцентных свойств.

Одним из вариантов подобных группировок могут быть полициклические конденсированные ароматические углеводороды, обладающие низкоэнергетическими вакантными молекулярными орбиталями, в значительной степени сохраняющими локализацию на полициклических фрагментах даже после их включения в сопряженную систему более сложных молекул. В соответствии с этим утверждением, нами были рассмотрены аналоги стирилфенилоксазола, у которых бензольное кольцо стирильного остатка было заменено на ядро нафталина и антрацена (соединения IX и XII).

При введении объемных заместителей в положение 9 антраценового трицикла возникают значительные стерические затруднения, вследствие которых заместитель не может располагаться в плоскости антрильного фрагмента. Квантово-химическое моделирование, проведенное нами для обсуждаемых соединений, показало, что винильная группировка должна образовывать с антраценовым ядром угол  $\sim 47^\circ$ . Следовательно, сопряжение в подобной молекуле будет в значительной степени ослаблено.

В таблице 1 приведены результаты расчета электронного спектра диметиламино-замещенного антраценового аналога 2-стирил-5-фенилоксазола (XII). Включение в эту молекулу антраценового фрагмента, обладающего собственной достаточно протяженной сопряженной системой, по размерам сопоставимой с  $\pi$ -системой базовой молекулы, существенно изменяет характер локализации длинноволнового электронного перехода: суммарный индекс локализации электронного возбуждения на антраценовом ядре составляет около 50%. Вместе с тем, отмеченная выше непланарность обсуждаемой молекулы не приводит к полному разрыву сопряжения, и участие 2-винил-5-фенил-оксазольного фрагмента в формировании нижних возбужденных состояний все еще остается достаточно существенным.

Переход  $S_0-S_1$  в электронном спектре антраценового аналога диметиламино-замещенного стирилфенилоксазола характеризуется значительным перемещением электронной плотности с донорного заместителя на ядро антрацена, играющего роль электроноакцепторного центра. Количественная мера внутримолекулярного переноса заряда, вектор  $\Delta\mu$  составляет, по данным нашего расчета, около 25.4 D. Это соответствует перемещению  $\sim 0.47e$ , таким образом, данный электронный переход является переходом с существенно выраженным характером перехода с внутримолекулярным переносом заряда. Рассчитанное положение длинноволнового перехода, 492 нм, демонстрирует батохромное смещение на 72 нм по сравнению с соответствующим диметиламино-замещенным стирилфенилоксазолом. Интенсивность поглощения, согласно данным расчета, также существенно снижена, что характерно для переходов с переносом заряда, а также для молекул со стерическими затруднениями, вызывающими нарушения сопряжения. Для обсуждаемого непланарного антраценового производного мы можем предположить час-

тичное уплощение его молекулы в возбужденном состоянии, поскольку локализация электронного возбуждения на атомах углерода ординарной связи С-С, соединяющей винильный и 9-антрильный радикалы, достаточно высока. Это должно привести к повышению порядка этой связи в  $S_1$ -состоянии, что будет способствовать уплощению и связанному с этим дополнительному увеличению Стоксова сдвига флуоресценции.

### Электронные спектры поглощения и флуоресценции, фотофизика винилогов диарилоксазола

Спектры поглощения и флуоресценции представителей исследуемых серий соединений были измерены в семи апротонных растворителях различной полярности и этаноле (Табл. 2). Данные угловых параметров  $\alpha$  сольватохромных зависимостей типа  $\nu_{a,f} = \alpha \times E_T^N + \nu_{a,f}^0$  построенных на основе нормированного сольватохромного параметра Райхардта  $E_T^N$  [14] и характеризующих чувствительность оптических характеристик исследуемых соединений к полярности растворителя представлены в таблице 3.

**Таблица 2.** Спектральные и фотофизические характеристики донорно-акцепторно замещенных производных 2-стирил-5-фенилоксазола

Растворитель ( $E_T^N$ )	$\nu_a$	$\lambda_a$	$\nu_f$	$\lambda_f$	$\Delta\nu_{ST}$	$\Phi_f$	$\tau_f$	$k_f, \times 10^{-8}$	$k_d, \times 10^{-8}$
2-стирил-5-фенилоксазол (I)									
Октан (0.012)	30220	331	24900	402	5320	0.46	1.21	3.8	4.46
ДМФА (0.386)	29560	338	24160	414	5400	0.11	0.97	1.13	9.18
2-(4-метоксистирил)-5-фенилоксазол (II)									
Октан (0.012)	31860	314	25200	396	6660	0.042	6.15	0.07	1.56
Толуол (0.099)	31720	315	25320	395	6400	0.033	6.16	0.05	1.57
Диоксан (0.164)	31120	321	25180	399	5940	0.04	7.12	0.06	1.35
Дихлорэтан (0.327)	31240	320	24940	401	6300	0.037	5.45	0.07	1.77
Этилацетат (0.228)	31380	318	25380	394	6000	0.038	6.15	0.06	1.56
Ацетонитрил (0.460)	31480	318	25160	398	6320	0.026	6.24	0.04	1.56
ДМФА (0.386)	30300	330	24620	406	5680	0.023	5.7	0.04	1.71
Этанол (0.654)	29960	334	25620	390	4340	0.053	6.4	0.08	1.48
2-(4-метоксистирил)-5-(1-нафтил)оксазол (III)									
Октан (0.012)	32620	307	23560	424	9060	0.023	1.46	0.16	6.7
Толуол (0.099)	31260	320	23440	427	7820	0.017	1.42	0.12	6.9
Диоксан (0.164)	31920	313	23060	434	8860	0.02	1.54	0.13	6.36
Дихлорэтан (0.327)	31300	319	22800	439	8500	0.016	1.59	0.10	6.19
Этилацетат (0.228)	32240	310	23220	431	9020	0.017	1.68	0.10	5.85
Ацетонитрил (0.460)	32440	308	23040	434	9400	0.018	1.91	0.09	5.14
ДМФА (0.386)	30360	329	22600	442	7760	0.017	1.88	0.09	5.23
Этанол (0.654)	32200	311	22860	437	9340	0.014	1.61	0.09	6.12
2-(4-метоксистирил)-5-(4-нитрофенил)оксазол (IV)									
Октан (0.012)	26560	376	19520	512	7040	0.03	2.01	0.15	4.83
Толуол (0.099)	26320	380	18980	527	7340	0.04	2.11	0.19	4.55
Диоксан (0.164)	27100	369	17720	564	9380	0.05	1.18	0.43	8.05
Дихлорэтан (0.327)	26080	383	17040	587	9040	0.06	1.76	0.34	5.34
Этилацетат (0.228)	26540	377	17560	570	8980	0.03	1.25	0.24	7.76
Ацетонитрил (0.460)	28100	356	-	-	-	~0	-	-	-
ДМФА (0.386)	25680	389	-	-	-	~0	-	-	-
Этанол (0.654)	25660	390	-	-	-	~0	-	-	-
2-(4-диметиламиностирил)-5-фенилоксазол (V)									
Октан (0.012)	28540	350	22620	442	5920	0.013	0.97	0.13	10.2
Толуол (0.099)	27620	362	21300	470	6320	0.01	1.41	0.7	7.0
Диоксан (0.164)	27720	361	21420	467	6300	0.013	0.93	0.14	10.6
Дихлорэтан (0.327)	27220	367	21080	474	6140	0.013	0.88	0.15	11.2
Этилацетат (0.228)	28060	356	21160	473	6900	0.01	1.15	0.87	8.61
Ацетонитрил (0.460)	27600	362	20340	492	7260	0.012	0.72	0.17	13.7
ДМФА (0.386)	27380	365	20340	492	7040	0.024	1.71	0.14	5.8
Этанол (0.654)	27600	362	20360	491	7240	0.01	0.62	0.16	16.0

Таблица 2. Продолжение.

2-(4-диметиламиностирил)-5-(1-нафтил)оксазол (VI)									
Октан (0.012)	26420	378	21640	462	4780	0.095	0.39	2.44	23.2
Толуол (0.099)	25820	387	19360	516	6460	0.043	0.38	1.13	25.2
Диоксан (0.164)	25940	386	20320	492	5620	0.053	0.87	0.6	11
Дихлорэтан (0.327)	26220	381	20780	481	5440	0.17	1.76	0.97	4.7
Этилацетат (0.228)	26140	383	20100	498	6040	0.04	0.48	0.70	20.0
Ацетонитрил (0.460)	26020	384	18940	528	7080	0.06	1.98	0.30	4.75
ДМФА (0.386)	25700	389	18760	533	6940	0.07	0.51	1.37	18.2
Этанол (0.654)	25840	387	19480	513	6360	0.03	0.23	1.3	42.2
2-(4-диметиламиностирил)-5-(4-нитрофенил)оксазол (VII)									
Октан (0.012)	23980	417	19520	512	4460	0.135	1.28	1.06	6.76
Толуол (0.099)	23160	432	16480	607	6680	0.138	1.88	0.74	4.56
Диоксан (0.164)	23320	429	14520	689	8800	0.003	-	-	-
Дихлорэтан (0.327)	22980	435	-	-	-	~0	-	-	-
Этилацетат (0.228)	23520	425	-	-	-	~0	-	-	-
Ацетонитрил (0.460)	23420	427	-	-	-	~0	-	-	-
ДМФА (0.386)	22900	437	-	-	-	~0	-	-	-
Этанол (0.654)	23560	424	-	-	-	~0	-	-	-
2-стирил-5-(4-фторфенил)оксазол (VIII)									
Гексан (0.009)	30140	332	25120	398	5020	0.97	1.05	9.24	0.29
Толуол (0.099)	29620	338	24480	408	5140	0.88	1.03	8.54	1.17
Диоксан (0.164)	29680	337	24420	410	5260	0.83	0.98	8.47	1.74
Дихлорэтан (0.327)	29620	338	24320	411	5300	0.82	0.97	8.45	1.86
Этилацетат (0.228)	29940	334	24640	406	5300	0.88	0.99	8.89	1.21
Ацетонитрил (0.460)	28820	347	24180	414	4640	0.59	0.93	6.34	4.41
ДМФА (0.386)	29600	338	24120	415	5480	0.79	0.91	8.61	2.31
Этанол (0.654)	29840	335	24500	408	5320	0.35	0.55	6.36	11.8
2-(2-[9-антралил]-винил)-5-(4-фторфенил)оксазол (IX)									
Гексан (0.009)	25820	387	18580	538	7240	0.75	3.23	2.32	0.77
Толуол (0.099)	25000	400	18280	547	6720	0.74	3.06	2.42	0.85
Диоксан (0.164)	25100	398	18220	549	6880	0.52	2.59	2.01	1.85
Дихлорэтан (0.327)	25040	399	18220	549	6820	0.64	2.92	2.19	1.23
Этилацетат (0.228)	25720	389	18340	545	7380	0.60	2.94	2.04	1.36
Ацетонитрил (0.460)	25700	389	18220	549	7480	0.35	2.22	1.58	2.93
ДМФА (0.386)	24980	400	18080	553	6900	0.42	2.26	1.86	2.57
Этанол (0.654)	25680	389	18080	553	7600	0.23	1.66	1.39	4.64
2-(4-нитростирил)-5-(4-фторфенил)оксазол (X)									
Гексан (0.009)	26440	378	-	-	-	-	-	-	-
Толуол (0.099)	26260	381	20320	492	5940	0.025	0.38	0.65	25.7
Диоксан (0.164)	26520	377	18500	541	8020	0.22	0.99	2.22	7.88
Дихлорэтан (0.327)	26260	381	17560	569	8700	0.75	2.49	3.01	1.00
Этилацетат (0.228)	26740	374	18680	535	8060	0.27	0.73	3.70	10.0
Ацетонитрил (0.460)	26760	374	-	-	-	~0	-	-	-
ДМФА (0.386)	26200	382	16140	620	10060	0.046	0.51	0.90	18.7
Этанол (0.654)	26940	371	-	-	-	~0	-	-	-
2-стирил-5-(4-диметиламинофенил)оксазол (XI)									
Гексан (0.009)	27500	364	22440	446	5060	0.367	1.39	2.64	4.55
Толуол (0.099)	26560	377	20880	479	5680	0.419	1.74	2.41	3.34
Диоксан (0.164)	26680	375	19860	504	6820	0.459	2.57	1.79	2.11
Дихлорэтан (0.327)	26480	378	19120	523	7360	0.459	2.69	1.71	2.01
Этилацетат (0.228)	26940	371	19700	508	7240	0.414	2.31	1.79	2.54
Ацетонитрил (0.460)	26460	378	17920	558	8540	0.341	3.25	1.05	2.03
ДМФА (0.386)	26300	380	17780	562	8520	0.375	3.40	1.10	1.84
Этанол (0.654)	26760	374	18140	551	8620	0.370	3.26	1.14	1.93

Таблица 2. Продолжение.

2-(2-[9-антралил]-винил)-5-(4-диметиламинофенил)оксазол (XII)									
Гексан (0.009)	25280	396	21000	476	4280	0.006	2.55	-	-
Толуол (0.099)	24860	402	20780	481	4080	0.005	2.67	-	-
Диоксан (0.164)	24980	400	20840	480	4140	0.004	2.83	-	-
Дихлорэтан (0.327)	24800	403	20800	481	4000	0.006	2.62	-	-
Этилацетат (0.228)	25100	398	20900	478	4200	0.004	2.55	-	-
Ацетонитрил (0.460)	25000	400	20320	492	4680	0.004	2.34	-	-
ДМФА (0.386)	24800	403	20160	496	4640	0.005	2.93	-	-
Этанол (0.654)	24920	401	19560	511	4360	0.013	1.96	-	-
2-(4-нитростирил)-5-(4-диметиламинофенил)оксазол (XIII)									
Гексан (0.009)	24000	417	18660	536	5340	0.98	2.45	4.0	0.82
Циклогексан (0.006)	23800	420	18620	537	5180	0.96	2.49	3.86	0.16
Тетрахлорметан (0.052)	23380	428	16820	595	6560	0.92	2.68	3.43	0.30
Бензол (0.111)	23180	431	15860	631	7320	0.62	1.95	3.18	1.95
Толуол (0.099)	23180	431	15860	631	7320	0.59	1.51	3.91	2.72
Диоксан (0.164)	23400	427	-	-	-	~0	-	-	-
Дихлорэтан (0.327)	22920	436	-	-	-	~0	-	-	-
Ацетонитрил (0.460)	23720	422	-	-	-	~0	-	-	-
ДМФА (0.386)	23020	434	-	-	-	~0	-	-	-
Этанол (0.654)	23560	424	-	-	-	~0	-	-	-
2-стирил-5-(4-гидроксифенил)оксазол (XIV)									
Гексан (0.009)	29540	339	24060	416	5480	0.63	1.28	4.92	2.89
Толуол (0.099)	28880	346	23320	429	5560	0.72	1.36	5.29	2.06
Диоксан (0.164)	28800	347	22640	442	6160	0.79	1.76	4.41	1.17
Дихлорэтан (0.327)	28940	346	22660	441	6280	0.74	1.68	4.40	1.55
Этилацетат (0.228)	28980	345	22720	440	6260	0.69	1.60	4.31	1.94
Ацетонитрил (0.460)	29060	344	22340	448	6720	0.74	1.88	3.94	1.38
ДМФА (0.386)	28460	351	21700	461	6760	0.70	2.02	3.47	1.49
Этанол (0.654)	28720	348	22100	452	6620	0.72	1.98	3.64	1.41
Этанол/ОН <sup>-</sup> (анион)	26180	382	16320	613	9860	0.22	1.74	1.26	4.48

$\nu_a$  и  $\lambda_a$  - положение длинноволнового максимума в спектрах поглощения,  $\text{см}^{-1}$ , нм;  $\nu_f$  и  $\lambda_f$  - положение максимума в спектрах флуоресценции,  $\text{см}^{-1}$ , нм;  $\Delta\nu_{ST}$  - стоксов сдвиг флуоресценции,  $\text{см}^{-1}$ ;  $\phi_f$  - квантовый выход флуоресценции;  $\tau_f$  - время жизни возбужденного состояния, нс;  $k_f$  - константа скорости испускания флуоресценции,  $\text{с}^{-1}$ ;  $k_d$  - константа скорости безызлучательной дезактивации возбужденного состояния,  $\text{с}^{-1}$ .

Таблица 3. Угловые параметры сольватохромных зависимостей типа  $\nu_{a,f} = \alpha \times E_T^N + \nu_{a,f}^0$ , построенных для исследуемых производных в апротонных растворителях

Соединение	Спектры поглощения		Спектры флуоресценции	
	$\alpha$	$R$	$\alpha$	$R$
III	-	-	-1700	0.691
IV	-	-	-830	0.918
V	-1900	(0.47)	-4400	0.867
VII	-	-	-3300	0.998
VIII	-2000	0.625	-1800	0.760
IX	-	-	-720	0.591
X	-	-	-12500	0.890
XI	-1900	0.599	-9800	0.949
XII	-	-	-1600	0.691
XIII	-2100	0.701	-28100	0.960
XIV	-1900	0.577	-4000	0.792

$R$  - коэффициент корреляции сольватохромных зависимостей, позволяющий оценить статистическую значимость построенных уравнений регрессии; прочерки означают, что корреляции не обнаружено

Усиление внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия в возбужденных молекулах исследуемых серий обуславливает значительные сольватные эффекты в электрон-

ных спектрах, причем спектры флуоресценции подвержены влиянию растворителя в гораздо большей степени (табл. 2,3).

Обращает на себя внимание снижение квантовых выходов флуоресценции для серии соединений с несогласованным перемещением электронной плотности в возбужденном состоянии. Этот эффект отчетливо проявляется уже у метокси-замещенного II. Замена бензольного кольца в положении 2 на  $\alpha$ -нафтольный радикал (соед. III), приводит к дальнейшему снижению квантовой эффективности испускания. Одновременно снижается и время жизни, что свидетельствует об увеличении безызлучательных потерь энергии возбуждения. Спектры флуоресценции нафтильного производного III демонстрируют невысокую чувствительность к полярности растворителя. Появление в фениле-2 электроноакцепторной нитрогруппы несколько увеличивает квантовый выход, оставляя время жизни соединения IV на уровне нафталинового аналога. У метокси-нитрозамещенного IV впервые начинают проявляться тушение флуоресценции в полярных растворителях – ацетонитриле, ДМФА и этаноле. Причиной этого эффекта может быть действие закона энергетического промежутка (Energy Gap Law) [15-18].

При введении в молекулу I одного из самых эффективных электронодонорных заместителей – диметиламиногруппы - производные V и VI демонстрируют увеличение сольватных эффектов прежде всего в спектрах флуоресценции, причем для нафталинового производного VI влияние растворителей проявляется заметно сильнее, отражая увеличение электроноакцепторных свойств  $\alpha$ -нафтильного радикала в возбужденном состоянии по сравнению с бензольным кольцом.

Флуоресценция диметиламино-нитропроизводного VII может быть измерена только в растворителях низкой полярности, поскольку в полярных средах она подвергается сильному тушению. Следует отметить, что подобная тенденция является общей для диметиламинозамещенных органических молекул с усиленным внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием, для которых характерно тушение флуоресценции в полярных средах. Причиной этого может быть специфический внутримолекулярный релаксационный процесс, связанный с образованием т.н. TICT-состояний [19,20]. С другой стороны, усилению безызлучательных потерь может способствовать сближение энергий структурно- и сольватно-релаксированного флуоресцентного состояния  $S_1^*$  и соответствующего ему Франк-Кондоновского основного состояния в результате проявления закона энергетического промежутка (Energy Gap Law). Сделать обоснованный выбор между двумя возможными механизмами тушения флуоресценции в полярных средах можно только при структурной фиксации диметиламиногруппы насыщенными полиметиленовыми мостиками, которые делают невозможным образование TICT-состояний с ее участием. Вместе с тем, низкая эффективность флуоресценции аниона соед. XIV в этаноле (см. дискуссию ниже) является аргументом в пользу механизма тушения, регулируемого Energy Gap Law.

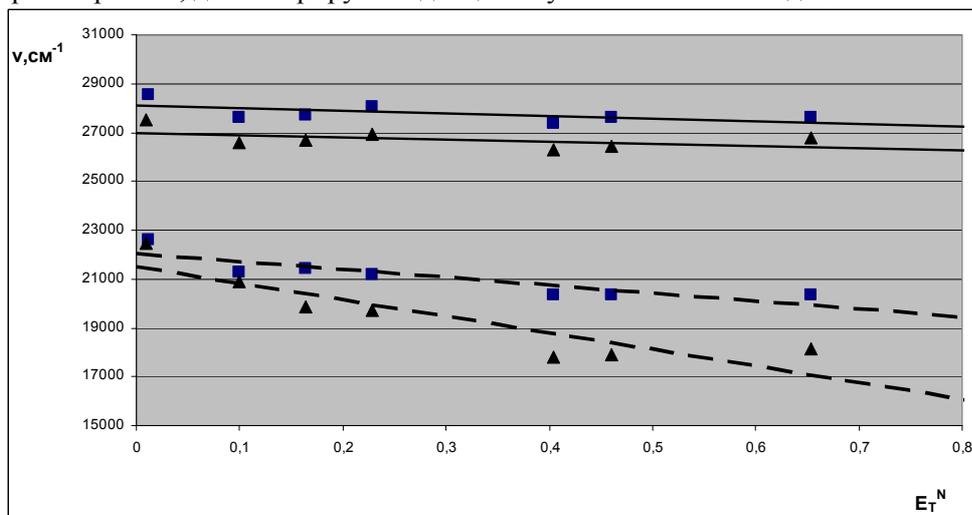
Ведение атома фтора (соед. VIII) приводит к небольшому увеличению чувствительности к растворителю, при этом и спектры поглощения, и спектры флуоресценции характеризуются приблизительно одинаковым наклоном зависимости  $\nu_{\max}(E_T^N)$ . Следует отметить, что с появлением атома фтора в молекуле VIII заметно увеличивается квантовый выход флуоресценции.

Гидроксильная группа соединения XIV является более сильным донорным заместителем, что выражается в длинноволновом смещении его спектров флуоресценции, достигающим 20-30 нм в различных растворителях, в то время как спектры поглощения демонстрируют значительно меньшую чувствительность к растворителю. В результате Стоксовы сдвиги этих соединений приблизительно на  $1000\text{ см}^{-1}$  превышают таковые для незамещенного I и его фторпроизводного VIII.

Поскольку OH-группа может принимать участие в специфических межмолекулярных взаимодействиях, в нуклеофильных растворителях полоса флуоресценции соединения XIV демонстрирует дополнительное длинноволновое смещение. При этом квантовый выход и время жизни остаются достаточно высокими ( $\phi \sim 0,7$ ,  $\tau \sim 2\text{ нс}$ , табл. 2). При образовании анионной формы наблюдается существенный батохромный сдвиг спектра поглощения и еще больший – спектра флуоресценции. Диссоциированная гидроксильная группа является очень сильным электронодонором, который значительно усиливает внутримолекулярное перераспределение электронной плотности в возбужденном анионе XIV. Как следствие, Стоксов сдвиг анионной формы в этаноле достигает приблизительно  $9900\text{ см}^{-1}$ . Вместе с тем, квантовый выход аниона XIV в этаноле

с добавлением КОН заметно снижается по сравнению с таковым в нейтральных растворителях. По нашему мнению, это также является отражением действия закона энергетического промежутка (Energy Gap Law), поскольку полоса флуоресценции аниона лежит в оранжево-красном диапазоне спектра (613 нм), что обуславливает сближение основного и возбужденного состояний, достаточное для увеличения скорости внутренней конверсии, конкурирующей с испусканием флуоресценции (величины  $k_d$  для этанола и этанола + КОН различаются примерно в 3 раза).

Введение диметиламиногруппы XI закономерно приводит к несколько меньшему длинноволновому смещению спектров поглощения и флуоресценции по сравнению с анионом XIV. Соединение XI демонстрирует достаточно высокую чувствительность к полярности растворителя (Табл. 2,3, рис. 1), при этом Стоксов сдвиг варьирует от  $5000\text{ см}^{-1}$  в гексане до  $8600\text{ см}^{-1}$  в этаноле. Квантовый выход соединения XI заметно снижен по сравнению с VIII и XIV, тем не менее, остается достаточно высоким. Время жизни соединения XI также чувствительно к полярности растворителя, демонстрируя тенденцию к увеличению от 1.4 до 3.4 нс.



**Рисунок 1.** Влияние полярности растворителя на спектральные характеристики соединений V (■) и IX (▲) (сплошная линия – спектры поглощения, пунктирная линия – спектры флуоресценции).

Как следует из результатов, представленных на рис. 1 и в табл. 2,3, диметиламинопроизводное IX характеризуется более длинноволновым поглощением и испусканием, а также большей чувствительностью оптических характеристик к полярности растворителя по сравнению с изомерным ему соединением V. Причиной подобных различий может выступать согласованное в случае соединения IX и несогласованное в случае соединения V перемещение электронной плотности при переходе в возбужденное состояние, обусловленное асимметричной структурой базовой молекулы и положением, в которое введен заместитель.

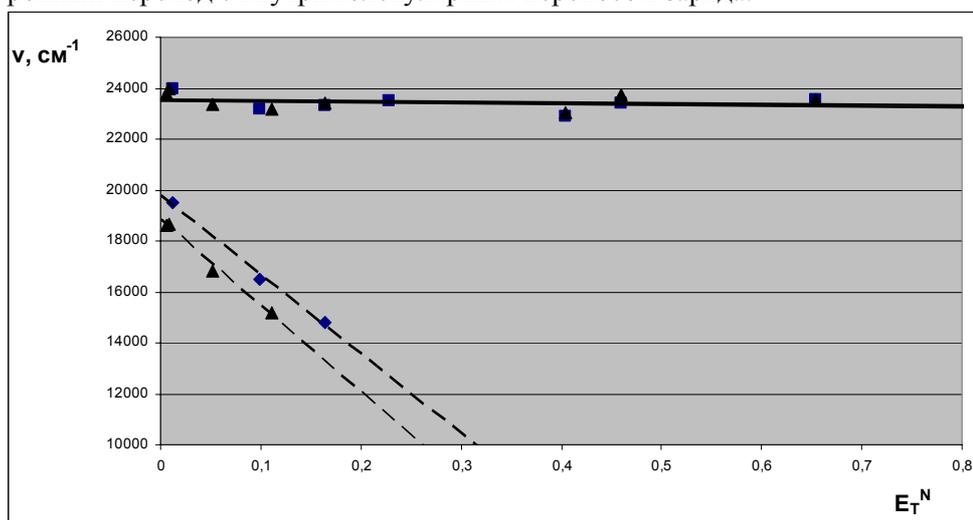
Введение нитрогруппы – заместителя часто приводящего к тушению флуоресценции, обуславливает низкую интенсивность флуоресценции соединения X в растворителях низкой и высокой полярности (табл. 2). Вместе с тем, в растворителях промежуточной полярности X флуоресцирует достаточно интенсивно, достигая значения  $\phi \sim 0.7$ .

Атом фтора в молекуле X выступает в качестве электронодонорного заместителя, находящегося в положении прямого полярного сопряжения с электроноакцепторной нитрогруппой. Результатом такого взаимодействия является резкое увеличение чувствительности к полярности растворителя и вариация Стоксова сдвига от  $6000\text{ см}^{-1}$  до  $10000\text{ см}^{-1}$ . Цвет флуоресценции производного X изменяется от бирюзового до оранжево-красного, проходя под действием растворителя большую часть оптического диапазона.

Еще большую чувствительность к полярности среды демонстрируют производные VII и XIII, для последнего была зафиксирована интенсивная флуоресцирующая в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (алифатические и ароматические углеводороды), и практически полное тушение в средах с  $\epsilon > 6$  (Табл. 2, рис. 2). Угловым коэффициентом зависимости  $\nu_{\text{max}} - (\epsilon_T^N)$  у соединения XIII максимальный во всем изученном ряду. Вместе с тем, имею-

шее место тушение флуоресценции ограничивает возможность практического применения этих соединений средами низкой полярности.

Так же, как и для соединений V и IX, в этом случае производное с согласованным перемещением электронной плотности при возбуждении демонстрирует более высокие квантовые выходы, более длинноволновое положение спектров поглощения и испускания, а также более высокую чувствительность к полярным характеристикам растворителя. Следовательно, направление смещения электронной плотности в базовой молекуле, все-таки, играет важную роль даже при введении сильных донорных и акцепторных заместителей, которые сами по себе могли бы полностью определять полярные и спектральные свойства замещенных молекул, формируя электронный переход с внутримолекулярным переносом заряда.



**Рисунок 2.** Влияние полярности растворителя на спектральные характеристики соединений VII (■) и XIII (▲) (сплошная линия – спектры поглощения, пунктирная линия – спектры флуоресценции).

Уменьшение электроакцепторной способности введенного в молекулу заместителя, согласно нашему квантово-химическому моделированию, позволяет рассчитывать на небольшое снижение чувствительности к растворителю при сохранении средних и высоких значений квантового выхода.

В качестве электроакцепторного центра средней силы нами было выбрано ядро антрацена. Результаты, полученные для соединения IX (табл. 2) подтверждают наше предположение о перспективности синтетического поиска антранил-содержащих производных. Высокие квантовые выходы и время жизни характерны для IX в растворителях различной полярности.

Кроме заметной чувствительности к растворителю соединение IX характеризуется достаточно высокими Стоксовыми сдвигами. Причиной этого, по всей вероятности, является отмеченная выше изначальная непланарность молекулы IX в основном состоянии, обусловленная стерическими затруднениями при введении винильной группировки в положение 9 антраценового ядра. В возбужденном состоянии подобные непланарные молекулы уплощаются, частично восстанавливая нарушенное сопряжение, понижая энергию флуоресцентного состояния и увеличивая Стоксов сдвиг [21-23]. Последняя характеристика соединения IX находится в пределах  $7000\text{-}7500\text{ см}^{-1}$ , подтверждая наше предположение о частичном уплощении этой молекулы при переходе в возбужденное состояние.

Соединение XII, антраценовый аналог стирилфенилоксазола с диметиламиногруппой (табл. 2), неожиданно оказалось химически и фотохимически нестабильным. Интенсивное свечение XII, наблюдаемое непосредственно после синтеза и в процессе очистки этого соединения очень быстро исчезало во время приготовления растворов, не оставляя даже на качественном уровне возможность экспериментально измерить спектры. Данные, приведенные в таблице 2, по-видимому, отвечают продукту фотоокисления или фотоизомеризации XII, который имеет крайне низкий квантовый выход, кроме того у него практически отсутствует чувствительность к растворителю. Достаточно высокие времена жизни, возможно, характеризуют исходное соединение, сохраняющееся в следовых количествах. Установление природы фотохимических пре-

вращений соединения XII требует проведения специального исследования и выходит за рамки задач данной работы.

### Выводы

Синтезированы систематические ряды производных и аналогов 2-стирил-5-фенил-оксазола, проведено квантово-химическое моделирование строения и электронных спектров, исследованы спектральные характеристики в растворителях различной природы.

Показано, что для достижения максимальных спектральных эффектов направление смещения электронной плотности, обеспечиваемое введенными заместителями, должно совпадать с направлением перемещения электронной плотности при переходе базовой молекулы в возбужденное состояние, даже если это последнее относительно невелико по своей величине.

Установлено, что атом фтора в возбужденном состоянии проявляет свойства типичной электронодонорной группы с выраженным мезомерным эффектом не только по отношению к такому сильному электроноакцептору как нирогруппа, но и к такому электроноакцептору средней силы как антрильный радикал.

Для антраценового аналога 2-стирил-5-фенилосказола обнаружено явление уплощения молекулы в возбужденном состоянии, теоретически предсказанное по результатам квантово-химического моделирования и экспериментально проявляющееся в увеличенных значениях Стоксова сдвига флуоресценции.

### Литература

1. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. – 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
2. Vollmer F., Rettig W., Birckner E. Photochemical mechanisms producing large fluorescence Stokes shifts // J. Fluorescence.- 1994.- V.4, № 1.- P.65-69.
3. Дорошенко А.О. Физико-химические принципы создания высокоэффективных органолюминофоров с аномально высоким стоксовым сдвигом // Теор. и эксперим. химия.- 2002.- Т.38.- С.133-152
4. Федюняева И.А. 2,5-Диарилосказолы с сульфонилодержащими заместителями и биф-луорофоры на их основе : Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.03. - Защищена 12.09.97. - Х.: Б.и., 1997.- 147 с.
5. Gilchrist T.L. Heterocycling chemistry / Second edition / University of Liverpool. 2005.- 488.
6. Методы получения химических реактивов и препаратов. Вып. 9.- М.:НИИТЭХИМ, 1964.- с. 52-53.
7. Препаративная органическая химия.- М.: ГХИ, 1959.- С.821.
8. Melhuish W.H. Absolute spectrofluorometry // J.Res.Nat.Bur.Stand.USA.- 1972.- V. 76A.- P. 547-560.
9. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Mont-gomery, Jr. J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai O., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Ma-lick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox R.L., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision E.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
10. Bylaska E.J., de Jong W.A., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Valiev M., Wang D., Apra E., Windus T.L., Hammond J., Nichols P., Hirata S., Hackler M.T., Zhao Y., Fan P.-D., Harrison R.J., Dupuis M., Smith D.M.A., Nieplocha J., Tipparaju V., Krishnan M., Wu Q., van Voorhis T., Auer A.A., Nooijen M., Brown E., Cisneros G., Fann G.I., Fruchtl H.,

- Garza J., Hirao K., Kendall R., Nichols J.A., Tsemekhman K., Wolinski K., Anchell J., Bernholdt D., Borowski P., Clark T., Clerc D., Dachsel H., Deegan H., Dyall K., Elwood D., Glendening E., Gutowski M., Hess A., Jaffe J., Johnson B., Ju J., Kobayashi R., Kutteh R., Lin Z., Littlefield R., Long X., Meng B., Nakajima T., Niu S., Pollack L., Ros-ling M., Sandrone G., Stave M., Taylor H., Thomas G., van Lenthe J., Wong A., Zhang Z., "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.1" (2007), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.
11. Luzanov A.V., Zhikol O.A. Electron invariants and excited state structural analysis for electronic transitions within CIS, RPA, and TDDFT models // *Int. J. Quant. Chem.*- 2010.- V. 110.- P. 902–924.
  12. Luzanov A.V. The Structure of the Electronic Excitation of Molecules in Quantum-chemical Models // *Russ. Chem. Reviews.*- 1980.- V. 49.- P.1033-1048.
  13. Викторова Е.Н., Зелинский В.В. Исследование выходов флуоресценции растворов ряда нитросоединений // *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* 1965.- Т.29.- С.1278-1283.
  14. Reichardt C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators // *Chem. Rev.*- 1994.- V. 94.- P. 2319-2358.
  15. Avouris P., Gelbart W.M., El-Sayed M.A. Nonradiative electronic relaxation under collision-free conditions // *Chem. Rev.*- 1977.- V.77, № 6.- P.793-833
  16. Englman R., Jortner J. The energy gap law for radiationless transitions in large molecules // *Mol. Phys.*- 1970.- V. 18.- P. 145-164
  17. Siebrand W. Franck-Condon factors for radiationless transitions // *J. Chem. Phys.*- 1974.- V. 55.- P. 5843
  18. Robinson G.W., Frosch R.P. Electronic excitation transfer and relaxation // *J. Chem. Phys.*- 1963.- V. 38.- P. 1187-1203
  19. Grabowski Z.R., Rotkiewicz K., Semiarczuk A., Cowley D.J., Baumann W. Twisted intramolecular charge transfer states (TICT). A new class of excited states with a full charge separation // *Nouv. J. Chim.*- 1979.- V.3.- P.443-453.
  20. Rettig W. Charge Separation in Excited States of Decoupled Systems - TICT Compounds and Implications Regarding the Development of New Laser Dyes and the Primary Processes of Vision and Photosynthesis // *Angew. Chem. Intl. Edit.*- 1986.- V.25.- P.971-988.
  21. Кириченко А.В., Дорошенко А.О., Шершуков В.М. Спектрально-флуоресцентные свойства и динамика структурной релаксации в возбужденном состоянии производных 1,2-бис-(5-фенилоксазолил-2)бензола // *Химич. физика.*- 1998.- Т.17.- С.41-48.
  22. Дорошенко А.О. Спин-орбитальное взаимодействие и структурная релаксация молекулы 1,2-бис-(5-фенилоксазолил-2)бензола в возбужденном состоянии // *Журн. физ. химии.*- 2000.- Т.74.- С.877-881.
  23. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Waluk J. Low temperature spectra of the ortho-POPOP molecule: additional arguments of its flattening in the excited state // *J. Fluorescence.*- 2000.- V.10.- P.41-48.

*Поступила в редакцию 2 августа 2010 г.*

Р. Ю. Ільяшенко, Є. С. Рощина, А. О. Дорошенко. Вінілоги 2,5-диарилоксазолу з посиленою внутрішньомолекулярною донорно-акцепторною взаємодією.

Синтезовано ряд вінілогів диарилоксазолу з посиленою внутрішньомолекулярною донорно-акцепторною взаємодією, в молекулах яких присутні наступні донорні замісники: атом фтору, метокси-, гідрокси- і диметиламіногрупи. Природа електронноакцепторного центру молекули варіювалась за рахунок зміни термінального бензольного кільця в протилежній її частині на нафталіновий або антраценовий фрагменти, а також шляхом введення ефективного електронноакцептора – нітрогрупи. Досліджені спектральні властивості синтезованих сполук в розчинниках різної природи. Показано, що флуоресценція нітрозаміщених вінілогів диарилоксазолу характеризується високою чутливістю до природи розчинника, а також низькими квантовими виходами флуоресценції в середовищі середньої і високої полярності. Встановлено, що при узгодженні напрямків переміщення електронної густини при електронному збудженні від донорного до акцепторного угруповань із таким для напрямку перерозподілу електронної густини у незаміщеній молекулі квантовий вихід флуоресценції різко зростає, а електронні спектри зміщуються у довгохвильову область.

**Ключові слова:** оксазол, Стоксів зсув, сольватохромія, спектри поглинання, спектри флуоресценції, збуджений стан, внутрішньомолекулярний перерозподіл зарядів, внутрішньомолекулярна донорно-акцепторна взаємодія.

R. Yu. Ilyashenko, E. S. Roschina, A. O. Doroshenko. Vinilogs of 2,5-diaryloxazole with the increased intramolecular donor-acceptor interaction.

Systematic series of diaryloxazole vinilogs with the increased intramolecular donor-acceptor interaction were synthesized. Their electron donor centers were fluorine atom, methoxy-, hydroxy- and dimethylamino groups, while as acceptor moieties in the opposite part of the molecule were the following: naphthalene and anthracene nucleus and nitro group. The spectral properties of the synthesized compounds were studied in solvents of different polarity. We have shown that the nitro-substituted compounds fluorescence is characterized by dramatic sensitivity to solvent and low quantum yields in the intermediate-to-high polar solvents. In cases when the excited state electron density redistribution direction in the unsubstituted molecule corresponds to that connected with the introduced substituents, the quantum yields increase and long wavelength shifts in electronic spectra were observed.

**Key words:** oxazole, Stokes shift, solvatochromism, electronic absorption spectra, fluorescence spectra, excited state, intramolecular electric charges redistribution, intramolecular donor-acceptor interaction.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 932. Chemical Series. Issue 19(42).