

Т.А. БУРЕНКОВА, М.А. СЕНЮК, А.П. КЛИЩЕНКО

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО ПОЛОЖЕНИЯ ПОЛОСЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 1, 3, 4-ОКСАДИАЗОЛА В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Luminescence spectra of 1, 3, 4-oxadiazole derivatives have been investigated in binary solvent mixtures at wide temperature range (77–293 K). The correlation between luminescence band shift and temperature and the composition of the solvents has been established.

Исследованию влияния температуры и агрегатного состояния растворителя на электронные спектры многоатомных молекул посвящено к настоящему времени значительное число работ [1–8]. В области высоких температур (при этом между временем жизни в возбужденном состоянии τ_e и временем релаксации растворителя τ_R выполняется соотношение $\tau_e \gg \tau_R$) спектральное смещение полосы люминесценции органических соединений объясняется температурной зависимостью диэлектрической проницаемости ϵ и показателя преломления n растворителя. В области низких температур гипсохромное смещение спектров люминесценции связывается с тем, что $\tau_R \gg \tau_e$ и молекулы люминесцирующего центра излучают из неравновесного состояния, энергия которого выше энергии состояния после полной релаксации.

С учетом возрастающего интереса к многокомпонентным системам, физические и химические свойства которых могут отличаться от простой суммы аналогичных свойств их компонентов, актуальным является исследование влияния температуры на спектры люминесценции сложных органических соединений в бинарных растворителях. В свою очередь, полоса испускания производных 1, 3, 4-оксадиазола чувствительна к физическим свойствам микроокружения, поэтому данные соединения – удобные люминесцентные зонды для такого рода экспериментальных задач.

Кроме того, с целью использования многокомпонентных смесей в промышленности или в органическом синтезе и фармакологии практически значимой является область температур, где оба компонента находятся в жидком агрегатном состоянии. При этом информацию об изменении энергии межмолекулярных взаимодействий с уменьшением или увеличением температуры дает получаемое экспериментальным путем значение производной термохромного сдвига, которая пропорциональна основанному на модели Онзагера [8] выражению производной энергии сольватации:

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = -\frac{\mu_g(\mu_e - \mu_g)}{8\pi\epsilon_0 a^3} \frac{d(f(\epsilon) - f(n^2))}{dT} - \frac{(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{16\pi\epsilon_0 a^3} \frac{df(n^2)}{dT} - C \frac{df(n^2)}{dT}, \quad (1)$$

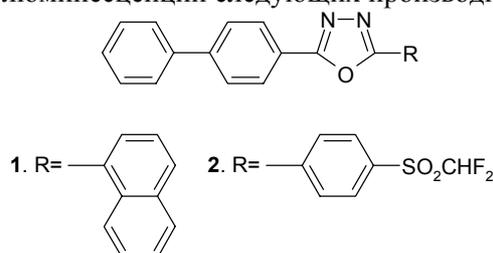
где a – онзагеровский радиус молекулы, μ_g и μ_e – дипольные моменты люминесцирующего центра в основном и возбужденном состояниях соответственно, $f(\epsilon)$ и $f(n^2)$ – функции Онзагера диэлектрической проницаемости и квадрата показателя преломления растворителя, определяемые по формулам

$$f(\epsilon) = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1}, \quad (2)$$

$$f(n^2) = \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1}.$$

Эксперимент

В данной работе исследовалось влияние температуры и агрегатного состояния многокомпонентных растворителей на спектры люминесценции следующих производных 1, 3, 4-оксадиазола:



Спектры люминесценции образцов регистрировались на дифракционном спектрометре СДЛ-2. Возбуждение исследуемых соединений производилось в спектральной области с максимумом полосы

поглощения. Молярная концентрация красителя не превышала 10^{-5} моль/л. Для регистрации спектров при низких температурах использовался специально изготовленный криостат. Температура исследуемого раствора измерялась с помощью термопары (медь – константан) и варьировалась в пределах 77÷293 К. Сигнал с термопары поступал на цифровой вольтметр В7-35. Погрешность определения температуры не превышала 0,2 К.

Для перестройки физических параметров среды (диэлектрической проницаемости, показателя преломления) в широких пределах были использованы смеси полярного (2-пропанол) и неполярного (тетрахлорметан, гексан, толуол) растворителей.

Результаты и их обсуждение

Спектральное положение полосы люминесценции соединения **1** при комнатной температуре практически не зависит от полярности микроокружения, что свидетельствует об относительно небольшом значении дипольного момента данного соединения в возбужденном состоянии. При температуре жидкого азота во всех растворителях наблюдается улучшение разрешения колебательной структуры, однако на спектральное положение полосы испускания существенно влияет природа окружения (рис. 1, 2). В растворе 2-пропанола при понижении температуры спектр соединения **1** испытывает описанное в литературе S-образное смещение с минимумом частоты при $T=237$ К. В неполярных растворителях, напротив, наблюдается в целом батохромное смещение полосы, на фоне которого фиксируются резкие смещения в относительно небольшом интервале температур.

В качестве объяснения батохромных сдвигов можно предположить, что в энергию сольватации малополярного люминесцирующего центра существенный вклад вносят дисперсионное и индукционное взаимодействия, что согласуется с исследованиями спектрального положения полос люминесценции производных 1, 3, 4-оксадиазола в чистых и бинарных растворителях при комнатной температуре [9]. Следовательно, когда соответствующие составляющие реактивного поля превосходят по величине ориентационную составляющую, тогда ее инерционность практически не будет приводить к гипсохромному смещению спектров в области температур, где выполняется условие $\tau_R \sim \tau_e$. При этом, так как энергия и дисперсионного, и индукционного взаимодействий пропорциональна функции $f(n^2)$, определяемой (2), то в целом во всем диапазоне температур будет наблюдаться батохромное смещение полосы люминесценции.

Резкое батохромное смещение полосы в растворе гексана, выявленное в диапазоне температур 178÷175 К, составляет около 5 нм и сопровождается изменением формы спектра, выраженным в уменьшении относительной интенсивности первого колебательного максимума. Данный эффект логично связать с кристаллизацией гексана, а следовательно, и с резкой перестройкой окружения люминесцирующей молекулы. Аналогичным образом изменяется и форма спектра в толуоле в диапазоне температур от 150 до 145 К. Такое изменение сопровождается резким гипсохромным сдвигом, за которым следует дальнейшее уменьшение частоты максимума полосы люминесценции. Температура плавления толуола не принадлежит указанному диапазону, однако для толуола

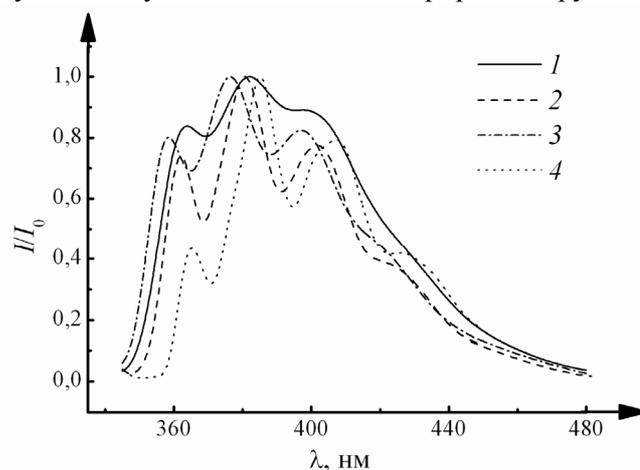


Рис. 1. Спектры люминесценции соединения **1** в 2-пропаноле при температуре 293 К (1), 77 К (3) и в гексане при температуре 293 К (2), 77 К (4)

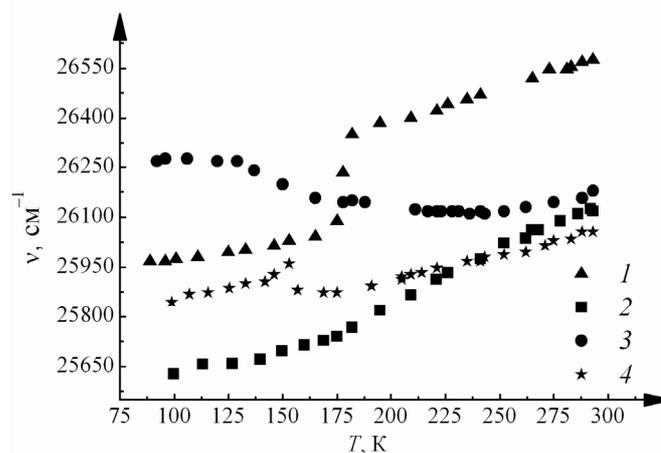


Рис. 2. Зависимость частоты максимума полосы люминесценции соединения **1** от температуры в гексане (1), тетрагидрофуране (2), 2-пропаноле (3), толуоле (4)

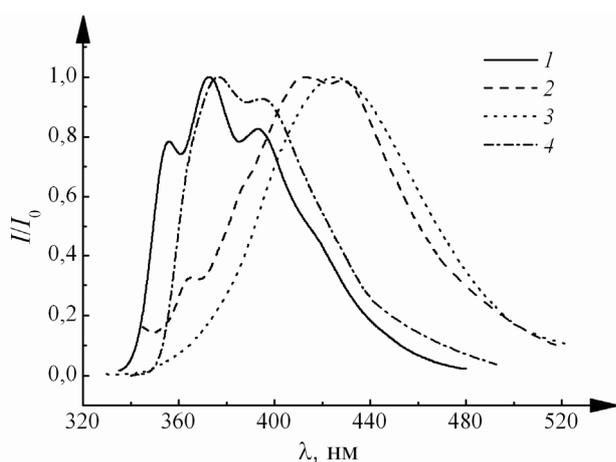


Рис. 3. Спектры люминесценции соединения **2** в гексане при температуре 293 К (1), 77 К (2) и в 2-пропанол при температуре 293 К (3), 77 К (4)

гексана. Однако величина этого сдвига по мере роста молярной доли 2-пропанола постепенно уменьшается. При молярной доле полярного компонента $n_{ip} = 0,40$ в данной области температур уже наблюдается минимум частоты. В бинарном растворителе 2-пропанол-толуол при $n_{ip} = 0,00 \div 0,20$ зависимость температурного сдвига полосы люминесценции напоминает описанную нами в чистом толуоле. При дальнейшем увеличении содержания полярного компонента начинает проявляться *S*-образная зависимость термохромного сдвига. И только в бинарном растворителе 2-пропанол-тетрахлорметан уже при небольшом добавлении полярного компонента характер температурной зависимости смещения полосы соединения **1** меняется на *S*-образный. При этом минимум частоты для смесей с содержанием 2-пропанола $n_{ip} < 0,50$ соответствует одной и той же температуре – 225 К.

Увеличение полярности примесного центра должно отразиться на усилении ориентационного и индукционного взаимодействий и, следовательно, на температурных зависимостях спектрального положения полосы люминесценции. По мере снижения температуры полоса люминесценции соединения **2** в растворе гексана испытывает bathochromic смещение, и при достижении температуры плавления гексана так же, как и в случае соединения **1**, наблюдается резкое уменьшение частоты максимума, сопровождаемое кардинальными структурными изменениями полосы люминесценции (рис. 3). Так, в спектре люминесценции соединения **2** при $T=178$ К начинает проявляться длинноволновая полоса, соответствующая состоянию с переносом электронной плотности на электроакцепторную дифторметилсульфонильную группу [11, 12] и характерная для растворов в полярных растворителях. Аналогичный эффект наблюдается в толуоле в диапазоне температур $145 \div 150$ К и в тетрачлорметане в диапазоне $223 \div 225$ К. Что касается последнего растворителя, то указанную особенность нельзя отнести к кристаллизации тетрачлорметана, так как его температура плавления больше указанной на 25 К, поэтому логично связать появление новой полосы в спектре с иным фазовым превращением, которое имеет место при температуре около 225 К [13]. В полярном растворителе 2-пропанол при низких температурах, наоборот, наблюдается испускание из состояния с меньшим дипольным моментом, а зависимость спектрального сдвига от температуры имеет *S*-образный характер.

Так как соединение **2** содержит сильнополярную группу в качестве заместителя и в смесях растворителей оно избирательно сольватируется полярной составляющей, то даже при относительно небольшой молярной концентрации 2-пропанола температурные зависимости спектрального сдвига полосы принимают *S*-образный характер.

В таблице представлены результаты расчета производной термохромного сдвига по температурным зависимостям спектрального сдвига полос люминесценции исследуемых соединений в различных бинарных растворителях при $T=293$ К. Для малополярного соединения **1** значение производной меняется незначительно и может носить немонотонный характер, как в случае смесей 2-пропанол-толуол, 2-пропанол-тетрахлорметан. Непосредственная подстановка численных данных для показателя преломления и диэлектрической проницаемости исследуемых растворителей показывает, что величина производной термохромного сдвига для соединения **1** определяется вторым и третьим слагаемым в (1), которые пропорциональны производной функции $f(n^2)$. Для соединения **2**, напротив, на-

известны две формы кристаллической решетки: орторомбическая и моноклинная. Как следует из эксперимента и расчетов, фазовое превращение имеет место при температуре $140 \div 145$ К [10], что удовлетворительно согласуется с результатами, представленными в данной работе. В отличие от аналогичных температурных зависимостей в других неполярных растворителях для раствора соединения **1** в тетрачлорметане не наблюдается резких смещений полосы ни в красную, ни в синюю область.

В бинарном растворителе 2-пропанол-гексан в диапазоне молярных концентраций $n_{ip} = 0,00 \div 0,23$ для соединения **1** в температурной зависимости частоты максимума полосы люминесценции сохраняется резкий bathochromic сдвиг при температуре, примерно равной температуре плавления

блюдается существенный рост исследуемой величины при переходе к полярному 2-пропанолу. Объяснить такой результат только в рамках представлений об универсальных взаимодействиях, учитываемых в (1), нельзя. Расхождение зависимостей для исследуемых соединений можно связать с существенным вкладом специфического взаимодействия в энергию сольватации соединения **2**, а также с тем, что в полярных средах для данного соединения наблюдается излучение из состояния с переносом заряда, характеризующимся большим дипольным моментом.

**Зависимость производной термохромного сдвига от молярной концентрации
2-пропанола в смесях растворителей**

n_p	$dy/dT, \text{ см}^{-1}/\text{К}$	
	Соединение 1	Соединение 2
2-Пропанол-гексан		
0,00	2,1	2,6
0,12	2,1	3,7
0,23	2,3	6,6
0,40	2,4	11,0
0,56	2,2	13,2
0,70	2,4	16,2
0,82	2,3	19,0
0,93	2,5	21,4
1,00	2,1	25,5
2-Пропанол-толуол		
0,00	2,1	3,0
0,10	2,0	4,4
0,20	1,8	5,0
0,35	1,4	11,7
0,51	1,4	13,2
0,65	1,2	19,8
0,79	1,8	19,0
0,91	1,8	22,0
1,00	2,1	25,5
2-Пропанол-тетрахлорметан		
0,00	2,1	4,2
0,18	5,8	5,5
0,32	5,6	7,5
0,48	4,9	20,2
0,63	4,4	22,3
0,77	3,9	23,0
0,90	2,8	23,0
1,00	2,1	25,5

Таким образом, показано, что при понижении температуры в бинарных растворителях с относительно большим значением молярной концентрации полярного компонента зависимости спектрального положения полос люминесценции производных 1, 3, 4-оксадиазола сохраняют резкие батохромные и гипсохромные сдвиги, характерные для чистых неполярных растворителей и связанные с различными фазовыми превращениями в молекулярных кристаллах, что говорит о формировании упорядоченной структуры вблизи люминесцирующего центра даже в смесях растворителей. При увеличении содержания полярного компонента зависимость термохромного сдвига приобретает S-образный вид, свойственный и другим классам соединений.

Рассчитаны производные термохромного сдвига полос люминесценции исследуемых соединений для температуры $T=293 \text{ К}$, отражающие увеличение энергии взаимодействия примесных центров с уменьшением температуры. Для малополярных соединений зависимости производных термохромного сдвига от состава окружения можно соотнести со свойствами самих бинарных растворителей, в случае соединений с полярными заместителями для объяснения указанных зависимостей следует учитывать характеристики самого люминесцирующего центра.

1. Зелинский В.В., Колобков В.П. // Оптика и спектроскопия. 1958. Т. 5. № 4. С. 423.
2. Бахшиев Н.Г., Питерская И.В. // Там же. 1966. Т. 20. № 5. С. 783.
3. Левшин Л.В., Струганова И.А., Толеутаев Б.Н. // Там же. 1988. Т. 64. № 2. С. 314.
4. Hassanzadeh A., Loghmani-Khouzani H., Sadeghi H.M., Hehrabi M. // Spectrochim. Acta A. 2007. Vol. 67. № 1. P. 105.

5. Pilipchuk N.V., Piryatinski Yu.P., Kachkovsky G.O. et al. // *Dyes and Pigments*. 2007. Vol. 73. № 3. P. 353.
6. Kawski A., Kuklinski B., Wojarski P. // *Chem. Phys. Letters*. 2006. Vol. 419. № 4-6. P. 309.
7. Мазуренко Ю.Т., Бахшиев Н.Г. // *Оптика и спектроскопия*. 1970. Т. 28. № 5. С. 905.
8. Ghoneim N. // *Spectrochim. Acta A*. 2000. Vol. 56. № 5. P. 1003.
9. Буренкова Т.А., Сенюк М.А. // *ПС*. 2008. Т. 75. № 2. С. 177.
10. Anil Kumar A.V., Yashonath S., Chaplot S.L. // *J. Phys. Chem*. 2000. Vol. 113. № 18. P. 8070.
11. Красовицкий Б.М., Шершуков В.М., Ягупольский Л.М. // *ХГС*. 1982. № 8. С. 1042.
12. Попова Н.А., Юшко Э.Ю., Красовицкий Б.М. и др. // *ХГС*. 1983. № 1. С. 26.
13. NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005 Release // NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]. 2005. Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C56235&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>. Дата доступа: 04.05.2010.

Поступила в редакцию 21.05.10.

Татьяна Александровна Буренкова – аспирант кафедры атомной физики и физической информатики. Научный руководитель – А.П. Клищенко.

Михаил Александрович Сенюк – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики.

Анатолий Петрович Клищенко – доктор физико-математических наук, профессор кафедры атомной физики и физической информатики.