

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЫХОДЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЭКСИПЛЕКСОВ ФТАЛИМИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Т. В. Веселова и А. С. Черкасов

Исследованы температурные зависимости спектров и выходов флуоресценции эксиплексов производных фталимида с третичными ароматическими аминами. Определены энтальпии образования эксиплексов, а также энергии отталкивания компонентов эксиплекса в его основном франк-кондоновском состоянии. Учет характера изменения этих факторов при переходе от amino- к моноалкиламино- и диалкиламинофталимидам позволяет согласовать экспериментальные данные о положении спектров флуоресценции эксиплексов в ряду этих соединений с закономерностями, характерными для эксиплексов, образованных по типу переноса заряда.

Ранее было показано [1, 2], что добавление третичных ароматических аминов (диметиланилина — ДМА и тетраметилдиаминодифенилметана — ТМ) в обескислороженные гексановые растворы amino- и алкиламинофталимидов приводит к появлению новых полос флуоресценции, которые были приписаны излучению эксиплексов. Эти исследования были проведены при комнатной температуре. Однако в связи с известной способностью эксиплексов к диссоциации на исходные компоненты представлялось интересным выяснить, как изменяется относительная доля эксиплексного излучения при изменении температуры, что позволяет, в частности, получить сведения о такой важной характеристике эксиплексов, как энтальпия их образования (ΔH).

В настоящей работе было исследовано влияние температуры на отношение выхода флуоресценции эксиплексов (B') к выходу флуоресценции исходных фталимидов (B) у обескислороженных и обезвоженных гексановых растворов 4-амино-*N*-циклогексилфталимида (4-АЦФ), 4-метиламино-, 4-этиламино-, 4-диметиламино-, 4-диэтиламино- и 3-амино-*N*-метилфталимидов (соответственно 4-МАМФ, 4-ЭАМФ, 4-ДМАМФ, 4-ДЭАМФ, 3-АМФ), содержащих ДМА или ТМ. Методики приготовления образцов и проведения люминесцентных исследований были аналогичны описанным ранее [1, 2, 3-5]. Исследования проводились в интервале температур от 20 до 160° С.

Типичные изменения спектров при изменении температуры показаны на рис. 1, где рис. 1, а (4-МАМФ+ДМА) иллюстрирует случай, когда величина B'/B при нагревании раствора от 20° С последовательно уменьшается, а рис. 1, б (4-ДЭАМФ+ТМ) — когда температурной области падения B'/B предшествует область возрастания этой величины. Из рис. 1, а и б также видно, что после охлаждения нагревавшихся растворов до комнатной температуры их спектры практически идентичны со спектрами ненагревавшихся растворов, что свидетельствует о достаточной стабильности данных систем. Однако оказалось, что это характерно не для всех исследованных комбинаций фталимидов с аминами. Так, например, нагревание растворов 4-АЦФ с ТМ уже до 80° С приводит к заметному смещению фталимидной (коротковолновой) полосы в длинноволновую сторону (рис. 1, в), и эти изменения не исчезают после охлаждения его снова

до 20° С. Было установлено также, что аналогичные изменения спектров могут происходить не только при нагревании, но и при длительном хранении растворов (в запаянных ампулах в темноте).

Последнее ранее [1, 2] нами не учитывалось и ряд исследований проводился с растворами, хранившимися достаточно продолжительное

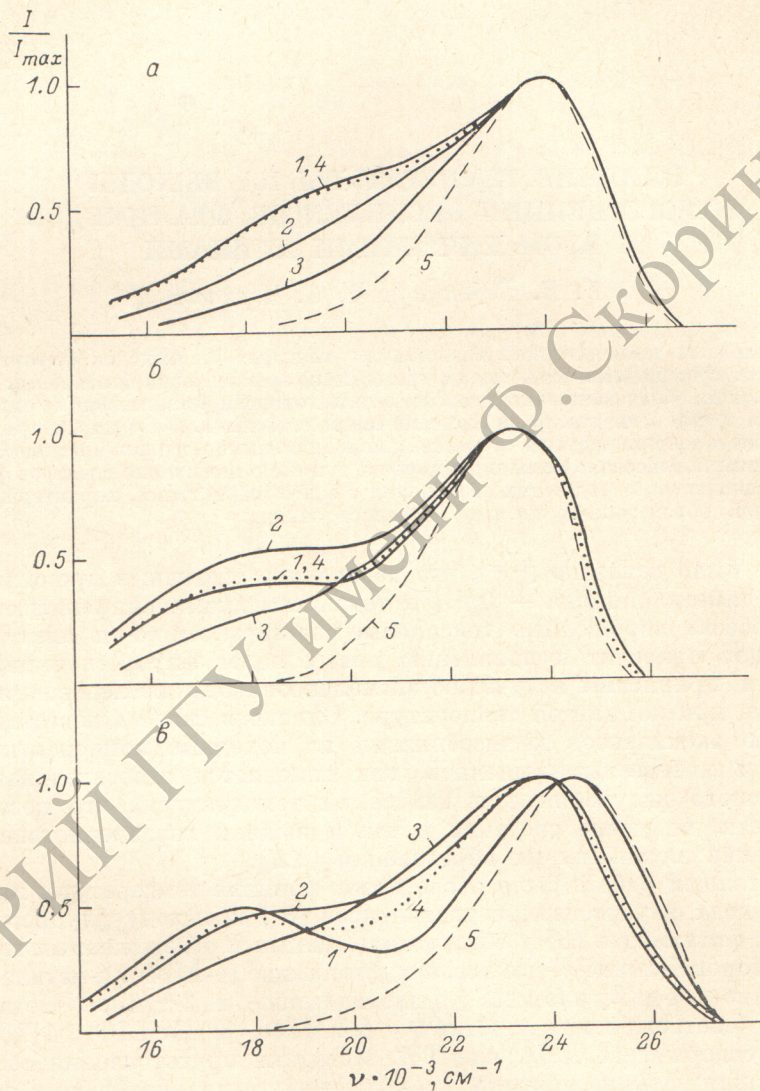


Рис. 1. Спектры флуоресценции систем 4-ММФ-ДМА (а), 4-ДЭМФ-ТМ (б), 4-АЦФ-ТМ (в) при различных температурах.

1 — 20, 2 — 40 (а), 80 (б, в), 3 — 80 (а), 150 (б, в), 4 — 20° С (после охлаждения растворов); 5 — спектры флуоресценции фталимидов в чистом гексане при 20° С. Концентрация амина: а — $1.3 \cdot 10^{-2}$, б — $3.5 \cdot 10^{-2}$, в — $1 \cdot 10^{-2}$ М.

время (более месяца). У некоторых из них (4-АЦФ+ТМ, 3-АМФ+ТМ) с помощью методики флуорометрического разделения перекрывающихся спектров флуоресценции [3] была обнаружена полоса люминесценции, расположенная между полосами флуоресценции фталимида и эксиплекса [1], которую мы предположительно приписали излучению комплексов с переносом заряда, образующихся в основном состоянии. Однако установленные в настоящей работе факты изменения спектров при хранении или при нагревании растворов позволяют считать, что это предположение было неверным и что в действительности новый тип излучающих центров

образуется в результате какой-то химической реакции фталимида с амином. Образование нового люминесцирующего соединения особенно наглядно проявляется при изучении спектров возбуждения люминесценции.¹

На рис. 2 показано смещение положения длинноволновой полосы в спектре возбуждения некоторых систем фталимид+амин относительно ее положения в спектре возбуждения чистого фталимида ($\Delta\nu_{св}$) при изменении частоты регистрируемой флуоресценции (ν_p). Видно, что в случае стабильных растворов 4-ДМАМФ+ДМА и 4-ДМАМФ+ТМ при частоте ν_p , расположенной между полосами флуоресценции фталимида и эксиплекса, величина $\Delta\nu_{св}$ весьма мала. В случае же растворов 4-АЦФ+ДМА и

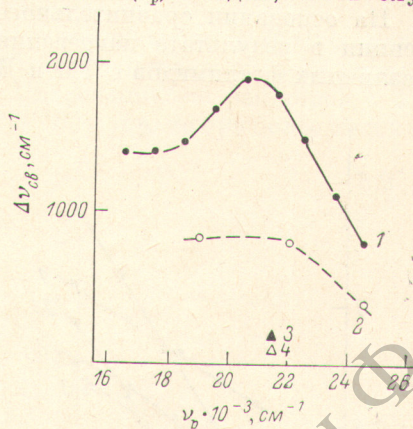


Рис. 2. Зависимость от частоты регистрации флуоресценции (ν_p) смещения положения длинноволновой полосы в спектре возбуждения систем 4-АЦФ-ТМ (1), 4-АЦФ-ДМА (2), 4-ДМАМФ-ТМ (3), 4-ДМАМФ-ДМА (4) относительно ее положения в спектре возбуждения чистого фталимида ($\Delta\nu_{св}$).

особенно 4-АЦФ+ТМ она существенно больше даже в области максимума флуоресценции фталимида ($24\ 600\ \text{см}^{-1}$) и сильно растет при смещении ν_p в спектральную область, лежащую между максимумами флуоресценции фталимида и эксиплекса (ν'). Существенно, что даже в области излучения эксиплекса она весьма велика и имеет тенденцию сохранять свое значение по мере уменьшения ν_p . Нам представляется наиболее естественным объяснить данный факт тем, что новое химическое соединение, образовавшееся при взаимодействии фталимида с амином, также является производным фталимида и оно также способно образовывать эксиплексы с аминами, как и исходный фталимид. Спектры же флуоресценции различных фталимидов с одним и тем же амином мало отличаются друг от друга по своему положению (см. таблицу), что и обуславливает неизменность спектров возбуждения при наблюдении флуоресценции в области,

Энтальпии образования (ΔH) эксиплексов производных фталимида с диметиланилином (ДМА) и тетраметилдиаминодифенилметаном (ТМ)

Фталимид	Амин	ν , см^{-1}	$\Delta\nu'$, см^{-1}	$-\Delta H$, см^{-1}	δE , см^{-1}
4-АЦФ	ДМА	19500	5100	1000	4100
	ТМ	17850	6750	700	6000
4-МАМФ	ДМА	19550	4400	1900	2500
	ТМ	17800	6150	—	—
4-ЭАМФ	ДМА	19650	4200	1900	2300
	ТМ	17800	6050	—	—
4-ДМАМФ	ДМА	19950	3500	2450	1050
	ТМ	17800	5650	1350	4300
4-ДЭАМФ	ДМА	20100	3050	2900	150
	ТМ	18000	5150	1500	3650
3-АМФ	ДМА	18250	5550	950	4600
	ТМ	17250	6550	—	—

Примечание. ν' — максимум флуоресценции эксиплекса, $\Delta\nu' = \nu - \nu'$ (ν — максимум флуоресценции фталимида). Растворитель — обескислороженный и обезвоженный н.-гексан.

¹ Спектры возбуждения снимались на спектрофлуориметре МР44А фирмы Перкин—Эльмер.

где излучают только эксиплексы. Дополнительным указанием на то, что третий тип излучающих центров у обсуждаемых растворов связан с образованием химических соединений, а не неустойчивых комплексов, является характер изменения спектров при разбавлении: в них уменьшается относительная интенсивность эксиплексной полосы, но коротковолновая полоса остается практически неизменной и смещенной в длинноволновую область относительно спектров флуоресценции исходных фталимидов.

На основании сравнительного анализа изменений спектров флуоресценции в результате нагревания или длительного хранения растворов различных фталимидов с ТМ и ДМА можно сделать качественное заклю-

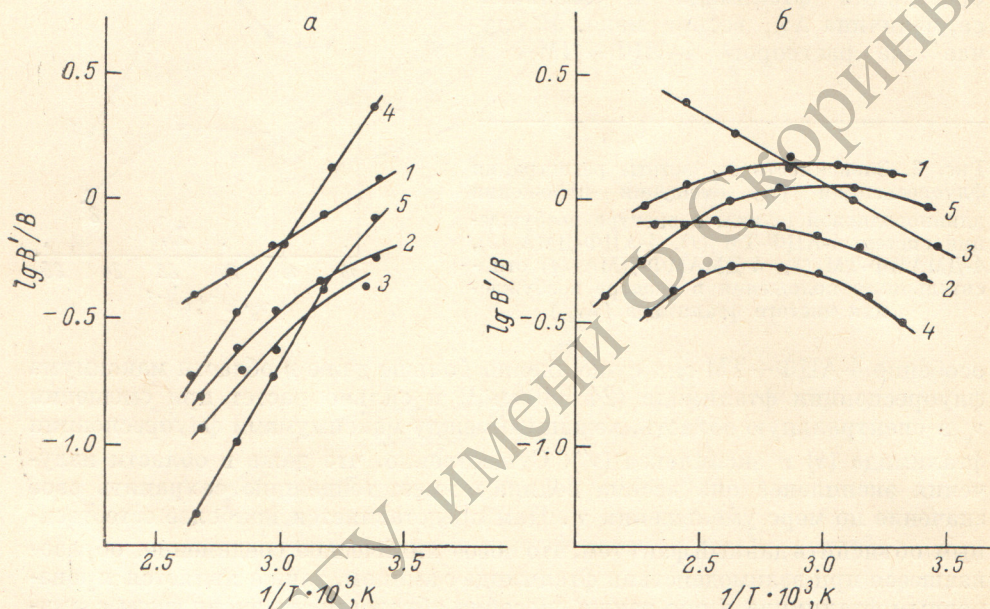


Рис. 3. Температурная зависимость отношения B'/B выхода флуоресценции эксиплексов фталимидов с ДМА (а) и ТМ (б) к выходу флуоресценции исходных фталимидов: 1 — 4-АЦФ, 2 — 4-МАМФ, 3 — 4-ЭАМФ, 4 — 4-ДМАМФ, 5 — 4-ДЭАМФ.

Концентрации аминов соответственно:

ДМА —	$5.6 \cdot 10^{-2}$,	$1.3 \cdot 10^{-2}$,	$1.4 \cdot 10^{-2}$,	$5.3 \cdot 10^{-2}$,	$5.3 \cdot 10^{-2}$;
ТМ —	$2.4 \cdot 10^{-2}$,	$2.1 \cdot 10^{-2}$,	$2.1 \cdot 10^{-2}$,	$1.9 \cdot 10^{-2}$,	$5.2 \cdot 10^{-2}$ м.

чение, что образование нового люминесцирующего соединения существенно затрудняется при замене атомов водорода в аминогруппе фталимида на алкильные радикалы и что оно более отчетливо выражено в системах с ТМ, чем в системах с ДМА. Количественно учесть долю излучения новых люминесцирующих центров в суммарном спектре затруднительно и в приведенных ниже данных о влиянии температуры на величину B'/B (рис. 3) возможность их присутствия не учитывалась. Поэтому величины B'/B можно считать достаточно достоверными для растворов алкиламинофталимидов, но в случае растворов 4-АЦФ и 3-АМФ с ДМА и особенно с ТМ они имеют, по-видимому, довольно условный характер.

Возможность определения энтальпии образования эксиплексов (ΔH) из температурных зависимостей B'/B вытекает из следующего рассмотрения [6, 7].

Так как

$$\frac{B'}{B} = \frac{f'}{f} [D] \frac{q_a}{f' + t' + q_d}, \quad (1)$$

где $[D]$ — концентрация амина, f и f' — константы излучательной дезактивации люминофора (А) и эксиплекса, t' , q_a , q_d — константы безызлучательной дезактивации, образования и диссоциации эксиплекса,

то при допущении, что $q_a = q_a^0 \exp(-E_a/kT)$ и $q_d = q_d^0 \exp(-E_d/kT)$, для области температур (T), в которой $(f' + t') \ll q_d$, получаем

$$\ln \frac{B'}{B} = \text{const} + \frac{(E_d - E_a)}{k} \frac{1}{T}. \quad (2)$$

Определяемая по этому выражению разность энергий активации диссоциации (E_d) и образования (E_a) эксиплексов и является искомым величиной — ΔH .

Из рис. 3 видно, что требуемая (2) линейность падения $\lg B'/B$ с уменьшением $1/T$ в случае растворов с ДМА наблюдается уже в области умеренных температур начиная с 293–313 К. Нагревание же растворов с ТМ даже до 358 К приводит, наоборот, к росту B'/B , и только при более высоких температурах в некоторых случаях отмечается уменьшение этой величины.

Вычисленные по линейным участкам кривых значения ΔH приведены в таблице. Из этих данных видно, что ΔH для эксиплексов исследовавшихся фталимидов имеют значения в пределах 2–8 ккал/моль и в ряду 4-ами-

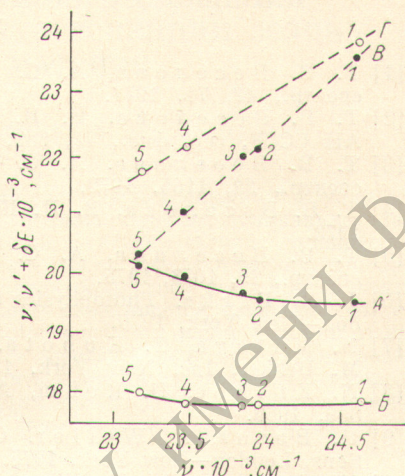


Рис. 4. Зависимость от положения максимума флуоресценции фталимида (ν) положения максимума флуоресценции эксиплексов (ν') и энергии эксиплексов ($\nu' + \delta E$) для систем с ДМА (А и В) и ТМ (Б и Г).

Фталимиды: 1 — 4-АПФ, 2 — 4-ММФ, 3 — 4-ЭАМФ, 4 — 4-ДММФ, 5 — ДЭАМФ.

нозамещенных фталимида наблюдается закономерное увеличение абсолютной величины ΔH при переходе от аминокфталимида к моноалкиламинофталимидам и, далее, к диалкиламинофталимидам.

Примечательно, что увеличению абсолютного значения ΔH в этом ряду сопутствует уменьшение смещения ($\Delta \nu'$) максимума флуоресценции эксиплекса (ν') относительно максимума флуоресценции соответствующего фталимида (ν) и, следовательно, уменьшение энергии отталкивания [7–9] компонентов эксиплекса в его основном франк-кондоновском состоянии $\delta E = \Delta \nu' + \Delta H$ (см. таблицу). Такой характер изменения δE позволяет согласовать экспериментальные зависимости ν' от ν (рис. 4, кривые А и В) с закономерностями, характерными для эксиплексов, образованных по типу переноса заряда, к которым были отнесены ранее эксиплексы фталимидов с аминами [1, 2].

Энергия таких комплексов (E_{A-D^+}), как известно, определяется выражением

$$E_{A-D^+} = I_D - E_a - C_r, \quad (3)$$

где I_D — потенциал ионизации донора, E_a — энергия сродства к электрону акцептора, C_r — энергия кулоновского взаимодействия между образовавшимися в результате переноса заряда частицами.

Величина E_{A-D^+} в (3) часто отождествляется с энергией излучения эксиплекса $h\nu'_{00}$ [9, 10], а при экспериментальной проверке этой зависимости заменяется на $h\nu'$. Так, в работе [7, 11] было показано, что в ряду эксиплексов ароматических полициклических углеводородов с ДМА изменение ν' приблизительно линейно коррелирует с изменением E_a (значение C_r принималось постоянным) при вычислении E_a по формуле [12]: $E_a = 3.03 - 0.701 \nu'_{00}$, где ν'_{00} — энергия длинноволнового 0–0-перехода акцептора.

Если предположить, что у исследовавшихся нами фталимидов зависимость E_a от ν'_{00} аналогична таковой у углеводородов, то следовало бы ожи-

дать закономерного уменьшения ν' при уменьшении ν фталимида. В действительности же величина ν' у эксиплексов различных фталимидов или практически не изменяется или, наоборот, даже увеличивается при уменьшении ν (рис. 4, кривые А и Б). Однако, если рассматривать зависимость от ν не величины ν' , а $\nu' + \delta E = \nu + \Delta H$ (что, несомненно, более корректно, так как ν' определяется не только энергией E_{A-D+} , но и энергией уровня, на который происходит излучение δE), то наблюдается отчетливое уменьшение этой величины с уменьшением ν и хорошо соблюдается линейная зависимость между ними (рис. 4, кривые В и Г).

Наличие такой зависимости подтверждает, что перенос заряда играет существенную роль в образовании эксиплексов производных фталимида с ароматическими аминами.

Литература

- [1] Т. В. Веселова, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 42, 74, 1977.
- [2] Т. В. Веселова, И. И. Резникова, А. С. Черкасов. Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 680, 1978.
- [3] Т. В. Веселова, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 29, 1155, 1970.
- [4] Т. В. Веселова, В. И. Широков. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1024, 1972.
- [5] Т. В. Веселова, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 39, 1073, 1975.
- [6] J. B. Birks. Photophysics of Aromatic Molecules. J. Wiley and Sons, London—New York, 1970.
- [7] N. Mataga, T. Kubota. Molecular Interactions and Electronic spectra. M. Dekker, Inc. New York, 1970.
- [8] N. Knibbe, D. Rehm, A. Weller. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 73, 839, 1969.
- [9] H. Beens, A. Weller. Organic Molecular Photophysics, 2. J. Wiley and Sons, London—New York, 1975.
- [10] M. Gordon, W. R. Ware. The Exciplex. Academic Press Inc. New York—San Francisco—London, 1975.
- [11] N. Mataga, K. Ezumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1357, 1970.
- [12] G. Briegleb. Angew. Chem. Inter. Ed. Engl., 3, 617, 1964.

Поступило в Редакцию 20 августа 1979 г.