

УДК 535.372 : 539.19

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ,
ОБРАЗОВАНИЕ ЭКСИМЕРОВ И ФОТОДИМЕРОВ
У ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАЦЕНА,
СОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕСТИТЕЛИ В БОКОВЫХ КОЛЬЦАХ
АНТРАЦЕНОВОГО ЯДРА

*И. Е. Обыкновенная, Т. М. Вембер,
Т. В. Веселова и А. С. Черкасов*

Исследовано концентрационное тушение флуоресценции ряда производных антрацена с заместителями в α - и β -положениях антраценового ядра в бескислороженных толуольных растворах при комнатной температуре. Показано, что для исследованных соединений, так же как и для других ранее исследованных производных антрацена, стерические факторы оказывают существенное влияние на эффективность образования эксимеров и фотодимеров. Рассчитаны константы излучательной и безызлучательной дезактивации мономеров и эксимеров. Установлено, что при образовании эксимеров безызлучательные константы меняются мало (в 1.5–2 раза), в то время как вероятности перехода с излучением уменьшаются в десятки раз.

В результате систематического исследования концентрационного тушения флуоресценции моно- и димезопроизводных антрацена были установлены определенные закономерности во влиянии различных заместителей на его эффективность [1–3]. В частности, было показано, что у этого ряда соединений оно определяется конкурирующими процессами образования эксимеров и стабильных фотодимеров, константы скоростей которых существенно зависят от обусловленных заместителями стерических препятствий для сближения плоскостей взаимодействующих возбужденной и невозбужденной молекул. Это в свою очередь заставляет предполагать, что один и тот же заместитель может по-разному влиять на рассматриваемые процессы в зависимости от его положения в антраценовом ядре. С целью выяснения данного вопроса нами было предпринято изучение концентрационных зависимостей спектров, выходов и длительностей мономерной и эксимерной флуоресценции и квантовых выходов фотодимеризации в растворах производных антрацена с заместителями в боковом кольце антраценового ядра. В качестве растворителя применялся бескислороженный толуол. Флуоресцентные и фотохимические характеристики определялись методами, аналогичными использовавшимся при изучении мезопроизводных антрацена [1–3].¹

Концентрационные изменения спектров флуоресценции и спектров флуорометрической фазы у исследованных соединений имеют вид (см. рисунок), характерный для систем, в которых образуются эксимеры [4, 5], а концентрационные зависимости выходов флуоресценции мономеров (*B*)

¹ Для определения длительности эксимерной флуоресценции в области приблизительно до 100 нсек. использовался, как и ранее, флуорометрический метод [6]. При больших же временах, где точность флуорометрического метода мала, в данной работе был использован метод, основанный на анализе кривой затухания свечения, возбуждаемого импульсным азотным лазером с длительностью импульса (по полуширине) ~ 5 нсек.). За проведение данных измерений авторы приносят искреннюю благодарность В. А. Бонч-Бруевичу.

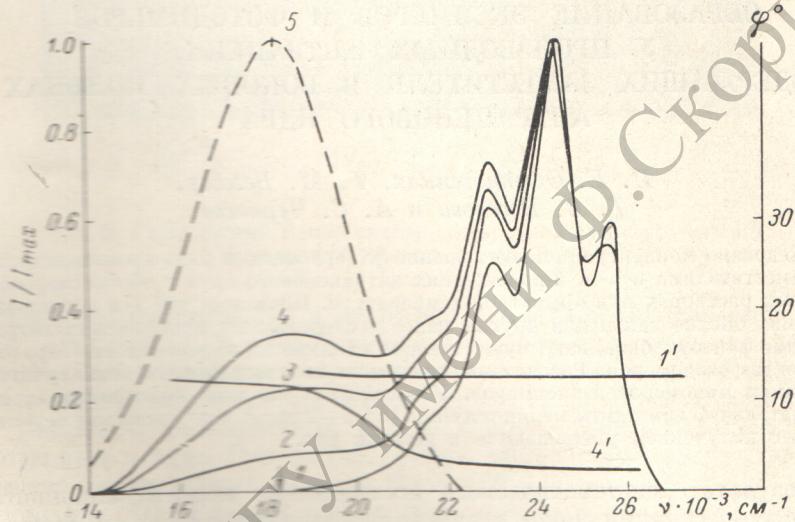
и эксимеров (B') хорошо описываются обычными для таких систем выражениями²

$$B = \frac{B_0}{1 + \tau_0 n_c [A]}, \quad B' = \frac{B'_0 \tau_0 n_c [A]}{1 + \tau_0 n_c [A]},$$

где

$$B_0 = \frac{f}{f+t} = f\tau_0, \quad B'_0 = \frac{f'n_a}{(f'+t')n_c} = f'\tau'_0 \frac{n_a}{n_c}, \quad n_c = n_a + d,$$

f , t и f' , t' — константы излучательной и внутримолекулярной безызлучательной дезактивации соответственно мономеров и эксимеров, n_a и d — константы скоростей образования эксимеров и фотодимеров, $[A]$ — концентрация флуоресцирующего вещества.



Концентрационная зависимость спектра флуоресценции (1—4) и флуорометрической фазы (1'—4') обескислороженных растворов 2-этилантрацена в толуоле.

Концентрации, М: 1, 1' — 10^{-4} ; 2 — 10^{-3} ; 3 — $3 \cdot 10^{-3}$; 4, 4' — $4 \cdot 10^{-3}$, 5 — спектр эксимерной флуоресценции 2-этилантрацена ($4 \cdot 10^{-3}$ М), выделенный спектрофлуорометрическим методом.

Флуоресцентные характеристики мономеров и эксимеров исследованных соединений приведены в табл. 1 вместе с соответствующими данными для антрацена и некоторых моно- и димезопроизводных антрацена. Из табл. 1 видно, что максимумы спектров флуоресценции мономеров по мере увеличения числа заместителей последовательно смещаются (в соответствии с правилом аддитивности^[2]) в сторону меньших частот, и у тризамещенных антрацена величина смещения достигает $1900 \div 2400 \text{ см}^{-1}$. Максимумы же спектров флуоресценции эксимеров почти у всех соединений лежат в узком спектральном интервале $17900 \div 18500 \text{ см}^{-1}$, и или совпадают по положению с максимумом флуоресценции эксимеров незамещенного антрацена (18200 см^{-1}) или смещены относительно него на $100 \div 300 \text{ см}^{-1}$ в сторону меньших или больших частот. В результате такого различия во влиянии заместителей на спектры флуоресценции мономеров и эксимеров значение величины $\Delta\nu^0$ (смещение максимума флуоресценции эксимера относительно положения максимума у соответствующего моно-

² Концентрационное тушение эксимерной флуоресценции, обнаруженное ранее у некоторых мономезопроизводных антрацена [1, 2] для соединений, исследованных в настоящей работе, не установлено, и поэтому оно в выражениях для B и B' не учтено. Величины f' и t' , вычисленные по этим формулам, только в том случае являются константами излучательной и безызлучательной дезактивации эксимеров, если нет никаких дополнительных, кроме образования фотодимеров и эксимеров, механизмов концентрационного тушения производных антрацена в растворах [1].

Таблица 1

Флуоресцентные характеристики производных антрацена
(растворитель — обескислороженный толуол)

№ п./п.	Вещество	см ⁻¹			B_0	B'_0	нсек.	
		ν_m^{Φ}	ν_e^{Φ}	$\Delta\nu^{\Phi}$			τ_0	τ'_0
1	Антрацен (А)	24750	18200	6550	0.27	(0.004)	4.0	2.5
2	2-Метил-А	24400	18200	6200	0.18	(0.004)	3.5	3.7
3	2-Этил-А	24350	18200	6150	0.18	(0.004)	3.3	2.6
4	2- α -Оксистил-А	24400	—	—	0.18	—	3.3	(2.8)
5	2-Хлор-А	24400	—	—	0.15	—	3.0	—
6	1-Фенил-А	23700	18500	5200	0.37	0.02	4.6	9.9
7	1- α -Оксистил-А	24450	18200	6250	0.19	(0.008)	3.4	6.8
8	1-Хлор-А	24300	17950	6350	0.08	0.004	1.3	2.5
9	2,3-Диметил-А	24400	—	—	0.16	—	3.0	—
10	1,3-Диметил-А	24050	18250	5800	0.19	0.007	3.4	7.4
11	1,4-Диметил-А	24050	—	—	0.27	—	3.0	—
12	1-Хлор-4-метил-А	24050	17900	6150	0.08	0.008	(1.3)	(7.1)
13	2-Этил-9,10-диметил-А	22900	18000	4900	1.00	0.27	13.3	180
14	2-Хлор-9,10-диметил-А	22850	17800	5050	1.00	0.14	14.7	445
15	2-Хлор-9,10-ди-н.-пропил-А	22800	17600	5200	1.00	0.11	13.0	100
16	1-Хлор-9,10-диметил-А	22300	18100	4200	0.33	0.10	4.6	46
17	2-Этил-9,10-Диметокси-А	22450	18450	4000	0.93	0.16	14.7	146.5
18	2-Хлор-9,10-Диметокси-А	22300	18000	4300	1.00	0.12	16.0	94.5
19	9-Метил-А	24000	18100	5900	0.74	0.02	9.5	13.2
20	9-Этил-А	24000	18100	5900	0.68	0.05	9.2	22.2
21	9-Фенил-А	23850	18800	5050	0.70	0.13	7.0	22.0
22	9- α -Оксистил-А	24050	18550	5500	0.33	0.012	5.0	6.3
23	9-Хлор-А	23800	17950	5950	0.80	0.013	4.8	6.4
24	9,10-Диметил-А	23100	17950	5150	0.98	0.34	12.5	210
25	9,10-Дизтил-А	23250	17600	5650	0.98	0.26	12.0	180
26	9,10-Ди-н.-пропил-А	23100	17700	5400	0.98	0.30	11.5	200
27	9,10-Диметокси-А	22700	18150	4550	0.92	0.15	14.2	—

Приложение. ν_m^{Φ} — максимум флуоресценции мономеров, ν_e^{Φ} — максимум флуоресценции эксимеров, $\Delta\nu^{\Phi} = \nu_e^{\Phi} - \nu_m^{\Phi}$.

мера) имеет тенденцию уменьшаться с увеличением длинноволнового смещения спектров флуоресценции мономеров относительно спектра антрацена. Так, если у антрацена величина $\Delta\nu^{\Phi}$ равна 6550 см⁻¹, то у соединений 16—18 (табл. 1), имеющих наиболее длинноволновые спектры флуоресценции, она уменьшается до 4000—4300 см⁻¹.

В настоящее время трудно дать непротиворечивое объяснение рассматриваемой закономерности. В частности, напрашивающееся предположение об отражении в изменении $\Delta\nu^{\Phi}$ изменения величины энергии образования эксимеров не согласуется, например, с тем фактом, что у димезоалкилзамещенных антрацена величина $\Delta\nu^{\Phi}$ меньше, чем у мономезоалкилзамещенных (~5300 и ~5900 см⁻¹ соответственно), а определенная энталпия образования, наоборот, приблизительно вдвое больше [8].

Из рассмотрения табл. 1 также следует, что положение заместителя оказывает заметное и закономерное влияние на предельные квантовые выходы флуоресценции мономеров: замещение в α - и β -положениях антраценового ядра уменьшает величину B_0 (исключение — 1-фенилантрацен) по сравнению с антраценом, а замещение в мезоположении, наоборот, увеличивает. Следует отметить специфичность влияния хлора, введение которого в β -положение действует аналогично введению алкильных заместителей, а введение в α -положение во всех случаях приводит к более сильному уменьшению B_0 . Значения B'_0 в ряду рассматриваемых соединений изменяются, как правило, в том же порядке, что и значения B_0 , но имеют значительно меньшую абсолютную величину.

О влиянии положения заместителя на концентрационное тушение флуоресценции и на относительный вклад в него процессов образования

фотодимеров и эксимеров можно судить по данным, приведенным в табл. 2. Прежде всего следует отметить, что предельный квантовый выход образования фотодимеров (φ_d^0) у производных антрацена с заместителями в α -или β -положениях, так же как и у исследованных ранее мезопроизводных [9], относительно невелик (не более 0.2) и, следовательно, основным процессом, ответственным за концентрационное тушение флуоресценции, следует считать образование эксимеров. Однако в отличие от мезопроизводных абсолютные значения констант фотодимеризации (d) у α - и β -замещенных мало зависят от природы, размеров и числа заместителей и близки к значению константы d у незамещенного антрацена. Даже у 1-фенилантрацена — соединения, содержащего заместитель (фенильную группу), при нахождении которого в мезоположении антраценового ядра фотодимеризация практически не идет — величина константы d лишь вдвое меньше, чем у антрацена.

Суммарные константы концентрационного тушения n_c у большинства исследованных монопроизводных антрацена с заместителями в α - или β -положениях имеют несколько более высокие значения, чем у антрацена и в 1.5–2 раза превышают значения n_c у изомеров с соответствующими заместителями в мезоположении. Примечательно, что константы n_c у производных с двумя заместителями в α - или β -положениях (соединения 9–12 в табл. 2) мало отличаются от констант n_c у α - и β -монозамещенных, в то время как при двух заместителях в мезоположениях (соединения 13–18 и 24–27) они резко уменьшаются. Эти факты качественно согласуются с тем, что при переходе от мезозамещенных к α - и, далее, к β -замещенным должно уменьшаться и отрицательное влияние стерических факторов на возможность осуществления оптимального для образования эксимеров и фотодимеров сэндвичевого расположения возбужденной и невозбужденной молекул. Тем не менее стерические факторы, обусловленные заместителями,

Таблица 2

Константы процессов внутри- и межмолекулярной дезактивации возбужденных мономеров и эксимеров производных антрацена в обескислорожденном толуоле

№ п./п.	Вещество	$10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$		φ_d^0	10^7 s^{-1}			
		n_c	d		f	f'	t	t'
1	Антрацен (A)	14.2	2.4	0.17	6.8	0.19	18	40
2	2-Метил-A	17.0	1.7	0.10	5.2	0.12	23	27
3	2-Этил-A	14.5	1.7	0.12	5.5	0.17	25	38
4	2- α -Оксигенат-A	(26)	2.3	0.09	5.5	—	25	36
5	2-Хлор-A	(20)	2.0	0.10	5.0	—	28	—
6	1-Фенил-A	7.0	1.3	0.19	8.0	0.25	14	10
7	1- α -Оксигенат-A	12.8	1.9	0.15	5.6	0.14	24	15
8	1-Хлор-A	17.0	2.3	0.13	6.2	0.18	71	40
9	2,3-Диметил-A	17.0	2.5	0.14	5.4	—	28	—
10	1,3-Диметил-A	12.6	3.0	0.24	5.6	0.13	24	16
11	1,4-Диметил-A	—	—	—	9.0	—	24	—
12	1-Хлор-4-Метил-A	18.0	2.6	0.14	6.2	0.13	71	14
13	2-Этил-9,10-Диметил-A	4.4	~0	~0	7.5	0.15	0	0.50
14	2-Хлор-9,10-Диметил-A	9	~0	~0	6.8	0.12	0	0.75
15	2-Хлор-9,10-ди-и-пропиля-A	2.3	~0	~0	7.7	0.11	0	0.9
16	1-Хлор-9,10-диметил-A	7.6	~0	~0	7.2	0.22	14.5	2.0
17	2-Этил-9,10-диметокси-A	0.18	~0	~0	6.3	0.11	0.3	0.58
18	2-Хлор-9,10-диметокси-A	2.5	~0	~0	6.3	0.13	0	0.87
19	9-Метил-A	13.7	1.9	0.14	7.8	0.17	2.7	7.3
20	9-Этил-A	9.2	1.1	0.12	7.4	0.26	3.5	4.2
21	9-Фенил-A	4.0	~0	~0	10.0	0.59	4.3	4.0
22	9- α -Оксигенат-A	10.5	0.7	0.07	6.6	0.20	13.4	15.7
23	9-Хлор-A	11.8	0.9	0.07	6.3	0.22	14.5	15.5
24	9,10-Диметил-A	7.6	0.03	0.004	7.8	0.16	0.2	0.32
25	9,10-Диэтил-A	1.5	~0	~0	8.2	0.44	0.15	0.41
26	9,10-Ди-и-пропиля-A	1.0	~0	~0	8.5	0.15	0.2	0.35
27	9,10-Диметокси-A	7.5	~0	~0	6.5	—	0.6	—

могут играть определенную роль и при расположении заместителей в боковом кольце антраценового ядра. Это видно, например, из того, что у 1-фенилантрацена, у которого повернутая относительно плоскости антраценового ядра фенильная группа создавать особенно сильные стерические препятствия для сближения плоскостей молекул, величина константы n_e заметно меньше, чем у антрацена и его других α -производных.

Таким образом, результаты исследования производных антрацена, имеющих заместители в боковых кольцах антраценового ядра, подтверждают положение, что стерические факторы существенно влияют на вероятность реализации относительного расположения возбужденной и невозбужденной молекул, требующегося для образования эксимеров и фотодимеров, и, следовательно, на эффективность концентрационного тушения флуоресценции. В настоящее время не представляется возможным установить, какие именно изменения в относительном расположении молекул, образующих эксимер, вызывает тот или иной заместитель, причем, по-видимому, это расположение будет различаться не только у разных соединений, но и у одного соединения может существовать несколько типов объединения молекул в пары, приводящих к образованию достаточно устойчивых комплексов. Во всяком случае, если принимаемое нами предположение о параллельности протекания процессов образования эксимеров и фотодимеров верно (оно основано на установленной экспериментально пропорциональности уменьшения выходов флуоресценции мономеров и выходов фотодимеризации в присутствии тушителей флуоресценции [10, 11]), то из него непосредственно следует, что для образования фотодимеров необходимо иное взаимное расположение молекул, чем существующее в эксимере.

В заключение отметим, что установленный ранее факт малого изменения констант безызлучательной дезактивации возбужденного состояния эксимеров по сравнению с таковыми у исходных мономеров [9] подтверждается и результатами, полученными в настоящей работе. Как видно из табл. 2, константы t' и t различаются, как правило, не более чем в $1.5 \div 2$ раза, в то время как излучательные константы уменьшаются при образовании эксимера в десятки раз.

Литература

- [1] И. Е. Обыкновенная, А. С. Черкасов. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1069, 1972.
- [2] Т. В. Веселова, И. Е. Обыкновенная, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 33, 887, 1972.
- [3] А. С. Черкасов. Сб. «Молекулярная фотоника», 244. Изд. «Наука», М., 1970.
- [4] Н. С. Базилевская, Л. А. Лимарева, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 18, 354, 1965.
- [5] А. С. Черкасов, Н. С. Базилевская. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1284, 1965.
- [6] Т. В. Веселова, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 29, 1155, 1970.
- [7] А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 6, 496, 1959.
- [8] И. Е. Обыкновенная, А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 22, 317, 1967.
- [9] Т. М. Вембер, Т. В. Веселова, И. Е. Обыкновенная, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 837, 1973.
- [10] А. С. Черкасов, Т. М. Вембер. Опт. и спектр., 6, 503, 1959.
- [11] А. С. Черкасов, Т. М. Вембер. Опт. и спектр., 7, 321, 1959.