

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛЯРНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТАЛИМИДОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ В НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Т. В. Веселова, А. С. Черкасов и В. И. Широков

Исследовано изменение спектров и выходов флуоресценции обескислороженных и обезвоженных гексановых растворов 4-амино-N-циклогексилфталимида, 4-амино-, 4-моноэтиламино- и 4-диэтиламино-N-метилфталимидов при добавлении в них пиридина, диметилформамида и н.-бутанола. Путем флуорометрического подавления вклада свободных молекул фталимида в суммарное свечение выделены спектры флуоресценции центров, образующихся в результате взаимодействия возбужденных молекул фталимидов с полярными добавками. Установленные резкие различия в значениях констант тушения флуоресценции первично возбуждаемых центров для разных комбинаций фталимид—полярная добавка связываются с возможностью или невозможностью образования водородной связи последней с амино- или алкиламино- группами фталимида.

Известно, что люминесцентные свойства производных фталимида весьма чувствительны к воздействию среды. В частности, это проявляется в значительных изменениях спектров флуоресценции, флуорометрической фазы и выходов свечения при введении в растворы производных фталимида в нейтральных растворителях небольших полярных добавок.

В работах [1-4] указанное явление связывается с образованием в многокомпонентных растворах ассоциатов возбужденной молекулы фталимида с молекулой полярного растворителя, так называемых эксиплексов.<sup>1</sup> В [3, 4] с помощью спектрально-флуорометрического метода разделения двухкомпонентных спектров нами были определены спектры флуоресценции и квантовые выходы эксиплексов 3-амино-N-метилфталимида (ЗАМФ) с ацетоном (А), пиридином (П), диметилформамидом (ДМФ) и н.-бутанолом (Б), что позволило получить новые сведения о механизме взаимодействия молекул фталимида и полярного растворителя.

В настоящей работе мы продолжили эти исследования, используя в качестве люминесцирующих объектов другие, различающиеся по структуре, amino-производные фталимида: 4-амино-N-метилфталимид (4АМФ), 4-амино-N-циклогексилфталимид (4АЦФ), 4-моноэтиламино-N-метилфталимид (4МЭАМФ) и 4-диэтиламино-N-метилфталимид (4ДЭАМФ). Опыты проводились в осушенных [4, 5] и обескислороженных гексановых (Г) растворах с добавками П, ДМФ и Б.

На рис. 1, кривые 1-3 показывают зависимость смещения максимумов наблюдаемых обычным способом спектров флуоресценции ( $\Delta \nu_{\max}^{\text{наб.}}$ ) исследованных фталимидов от концентрации П (рис. 1, а), ДМФ (рис. 1, б) и Б (рис. 1, в). Из этих рисунков видно, что эффективность влияния полярных добавок на положение спектра для разных фталимидов существенно различна.

<sup>1</sup> Под эксиплексами здесь мы будем понимать комплексы возбужденных молекул фталимидов как с одной, так и с несколькими молекулами полярного растворителя.

В смесях Г+П и Г+ДМФ как начальные наклоны зависимостей  $\Delta \nu_{\text{max}}^{\text{набл.}}$  от концентрации  $C$  добавки, так и величины  $\Delta \nu_{\text{max}}^{\text{набл.}}$  при относительно больших  $C$  последовательно уменьшаются в ряду 4АЦФ (или

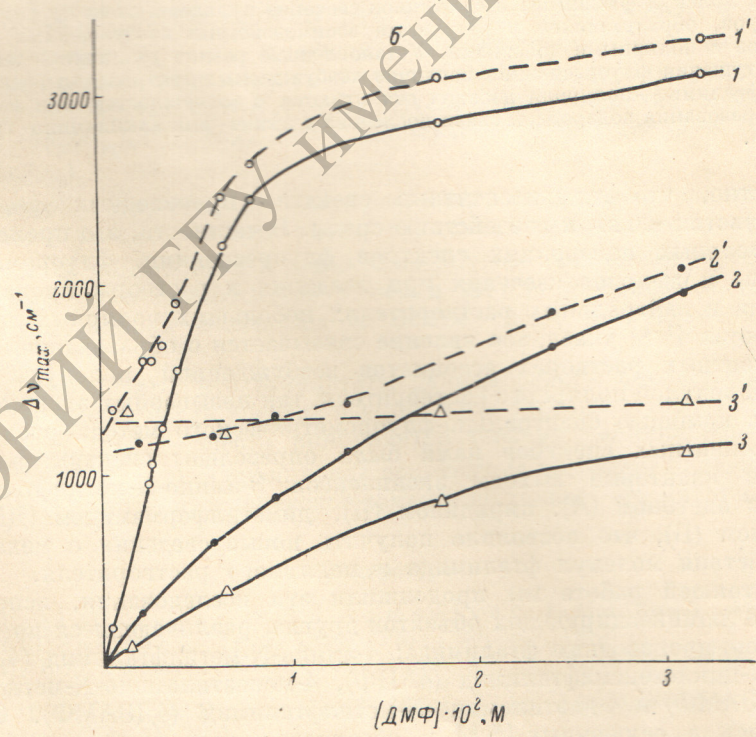
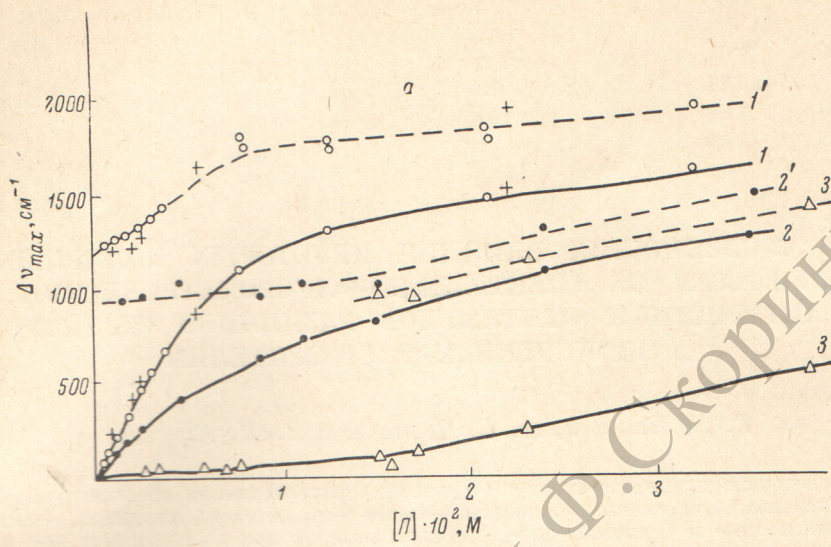


Рис. 1. Зависимость от концентрации  $[C]$  полярной добавки смещения максимумов наблюдаемых спектров флуоресценции (1, 2, 3) и выделенных флуорометрически спектров длинноволнового свечения (1', 2', 3') растворов 4АЦФ (1, 1'), 4МЭАМФ (2, 2') и 4ДЭАМФ (3, 3') в разных смесях.

а — Г+П (знак плюс на кривых 1 и 1' — 4АМФ), б — Г+ДМФ, в — Г+В.

4АМФ), 4МЭАМФ и 4ДЭАМФ. При этом особенно мал начальный наклон в случае 4ДЭАМФ в смеси Г+П. В смеси Г+В у всех фталимидов начальные наклоны почти не различаются. В качестве меры начальных наклонов в таблице (строки Г) приведены величины  $\Delta \nu_{\text{max}}^{\text{набл.}}$  при  $C = 2 \cdot 10^{-3}$  М.

Люминофор	Растворитель				
		Г	П	ДМФ	Б
4АЦФ	а	24600	20600	20000	18300
	б	21.8	20.3	24.6	
	в		4000	4600	6300
	г		400	800	400
4МЭАМФ	а	23850	19950	19350	17850
	б	19.6	19.5	20.3	
	в		3900	4500	6000
	г		200	250	350
4ДЭАМФ	а	23150	19750	18950	17550
	б	21.0	12.2	1.4	
	в		3400	4200	5600
	г		25	125	350
	д		0.04	0.2	0.8

Примечание. а —  $\nu_{\text{max}}$  (см<sup>-1</sup>) в чистых растворителях, б —  $\tau$  (нс), в —  $\Delta \nu_{\text{max}}$  при переходе от Г к чистому полярному растворителю, г —  $\Delta \nu_{\text{max}}$  при концентрации  $2 \cdot 10^{-3}$  М полярного растворителя, д —  $q$  (М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>).

Как и в [4], для всех объектов мы провели выделение спектров длинноволновых компонентов свечения путем флуорометрического подавления

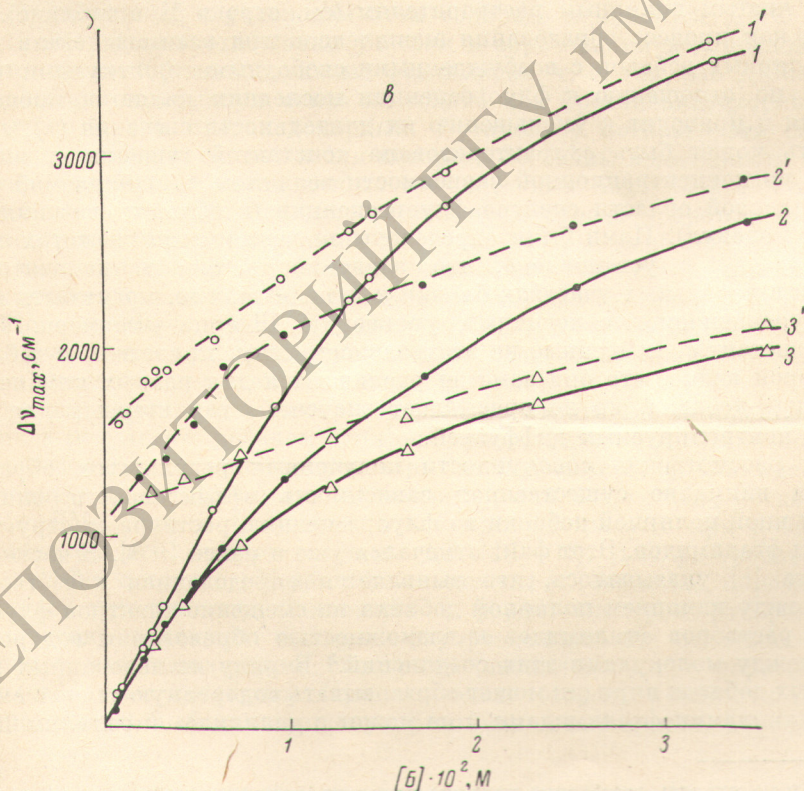


Рис. 1 (продолжение).

вклада свободных молекул фталимидов в суммарные («наблюдаемые») спектры. Для 4АЦФ (4АМФ), 4МЭАМФ и 4ДЭАМФ подавление осуществлялось соответственно при 26 500, 26 000 и 25 000 см<sup>-1</sup>.

В [4] у гексановых растворов ЗАМФ наблюдалась независимость смещения частоты максимумов выделенных спектров  $\Delta\nu_{\max}^{\text{внд}}$  (относительно спектров свободных молекул ЗАМФ) от концентрации А и ДМФ вплоть до 0.6 и 0.4 об.%, соответственно. Из этого был сделан вывод, что в указанных пределах концентраций наблюдаемые спектры флуоресценции являются в основном двухкомпонентными, т. е. что в растворе образуются комплексы преимущественно одного типа — комплексы молекул люминофора с одной молекулой полярного растворителя.

Как видно из кривых 1'—3' на рис. 1, у 4-производных фталимида слабое изменение  $\Delta\nu_{\max}^{\text{внд}}$  в области малых концентраций полярного растворителя имеет место только у 4МЭАМФ в смесях Г+П и Г+ДМФ и у 4ДЭАМФ в смеси Г+ДМФ.<sup>2</sup> В остальных же случаях — в растворах 4АЦФ в смесях Г+П и Г+ДМФ и всех исследованных производных фталимида (включая и ЗАМФ [4]) в смеси Г+Б — величина  $\Delta\nu_{\max}^{\text{внд}}$  последовательно увеличивается с ростом концентрации полярного растворителя. Это показывает, что в последних системах выделенные спектры не являются однокомпонентными, т. е. что в этих системах образуется более, чем один тип комплексов.

В этих условиях смещение спектра флуоресценции при взаимодействии молекулы люминофора с одной молекулой полярной добавки будет определяться предельными величинами  $\Delta\nu_{\max}^{\text{внд}}$ , получающимися при экстраполяции кривых 1', 2' и 3' к  $C=0$ . Как видно из рис. 1, для всех исследованных систем, в том числе и систем, для которых начальные наклоны зависимостей  $\Delta\nu_{\max}^{\text{внд}}$  от  $C$  различаются в несколько раз, предельные величины  $\Delta\nu_{\max}^{\text{внд}}$  лежат в относительно узком интервале  $1000 \div 1500 \text{ см}^{-1}$ , что составляет 20–30% от максимального смещения спектров при переходе к чистым полярным растворителям (см. строки Б в таблице).

Так как процесс образования комплексов при взаимодействии молекул полярных добавок с возбужденными свободными молекулами фталимидов по отношению к флуоресценции последних является процессом тушения и приводит к уменьшению их длительности свечения ( $\tau$ ), то его скорость может быть охарактеризована константой тушения  $q$ , определенной из концентрационной зависимости величины  $\tau$ , измеряемой в коротковолновой области спектра флуоресценции (в области свечения свободных молекул). Нами были определены значения  $\tau$  при частотах свечения  $\nu = \nu_{\text{подав.}}$  и установлено, что зависимости  $\tau_0/\tau$  от концентрации добавки в начальных участках близки к линейным, т. е. могут быть выражены уравнением, аналогичным уравнению Штерна—Фолмера. Величины констант  $q$ , найденные по этим зависимостям, приведены в таблице, из которой видно, что они заметно различаются для разных комбинаций фталимид+добавка, но не превышают значений, характерных для процессов, контролируемых диффузией.

При рассмотрении совокупности полученных результатов обращает на себя внимание существенная зависимость эффективности влияния той или иной полярной добавки на флуоресценцию раствора от структуры молекул фталимидов. Этот факт отмечался уже и ранее [1, 2]. В частности, в работе [1] указывалось, что выявляется определенная качественная связь между влиянием полярной добавки на смещение спектров флуоресценции растворов фталимидов и возможностью образования водородной связи между молекулами этих соединений.<sup>3</sup> В ряду исследованных нами полярных добавок пиридин может образовывать водородную связь с аминио- и моноалкиламинофталимидами и не может с диалкиламинофталимидами,

<sup>2</sup> Нам не удалось достаточно надежно выделить спектры длинноволнового свечения растворов 4ДЭАМФ в смеси Г+П при малых концентрациях П вследствие очень малых смещений наблюдаемых спектров флуоресценции этих растворов.

<sup>3</sup> Заметим, что в общем случае величина смещения суммарного спектра флуоресценции является довольно ненадежным критерием эффективности образования комплексов из-за возможного различия квантовых выходов флуоресценции свободных молекул и комплексов и неопределенности в положении и виде спектров флуоресценции последних.

диметилформамид способен взаимодействовать как протоноакцептор (за счет входящих в его состав атомов кислорода и азота) и, по-видимому, как протонодонор, а у бутанола имеются возможности для образования водородной связи и через атомы водорода аминогруппы аминфталимидов и через его гидроксильный водород, который может вступать во взаимодействие с атомами азота или кислорода фталимидов.

Анализ полученных в настоящей работе данных также показывает, что различия во влиянии полярных добавок на люминесцентные характеристики растворов фталимидов действительно логично согласуются с различиями в их возможностях к образованию водородной связи.<sup>4</sup> Так, пиридин не может образовать водородной связи с 4ДЭАМФ и соответственно константа  $q$  для этой системы имеет чрезвычайно малое значение (см. таблицу). Возможность образования водородной связи с 4МЭАМФ отражается в резком увеличении  $q$  (в 35 раз), а то, что в данном случае может образовываться только один тип связанного через водород комплекса (присоединение одной молекулы пиридина к атому водорода моноэтиламиногруппы) согласуется с отмечавшейся выше неизменностью выделенного спектра эксиплексов в некотором интервале концентраций пиридина. 4АМФ и 4АЦФ могут присоединить за счет двух аминных водородов уже две молекулы пиридина. Константа  $q$  в этом случае еще более возрастает (приблизительно вдвое), а положение выделенных спектров флуоресценции эксиплексов зависит от концентрации пиридина даже в области малых его концентраций (рис. 1, а).<sup>5</sup>

Влияние ДМФ сходно с влиянием пиридина, с тем, однако, отличием, что константы  $q$  для 4ДЭАМФ и других фталимидов не различаются так сильно, как в случае пиридина. По-видимому, это может быть объяснено тем, что связанный с углеродом атом водорода в молекуле ДМФ нельзя считать инертным в отношении участия в образовании водородной связи с протоноакцепторными группами фталимидов, т. е. тем, что ДМФ может образовывать водородную связь не только как протоноакцепторный компонент, но и как протонодонорный. Бутанол, у которого эти свойства выражены особенно сильно и для которого очевидны возможности к образованию водородной связи как за счет аминных водородов фталимидов, так и за счет собственного гидроксильного водорода и протоноакцепторных центров фталимидов (атомов аминного азота и карбонильных атомов кислорода), оказывает практически одинаковое влияние на люминесцентные характеристики всех фталимидов независимо от структуры их молекул. Константы  $q$  для всех фталимидов близки по своей величине, а положение выделенных спектров эксиплексов зависит от концентрации бутанола в растворе для всех исследованных систем.

При определении изменения абсолютных квантовых выходов флуоресценции в результате добавок полярных растворителей в обескислороженные осушенные гексановые растворы исследованных фталимидов было установлено (рис. 2), что они не меняются или возрастают, когда добавляются ДМФ или Б (для всех фталимидов) и падают при добавлении пиридина (за исключением системы ДЭАМФ+П). Для растворов 4АЦФ и 4МЭАМФ в смесях Г+П нами были оценены (с точностью, определяемой точностью установления положения и формы спектров флуоресценции эксиплексов) величины выходов флуоресценции по отдельности для центров с длинноволновыми спектрами (эксиплексы) и с коротковолновыми (свободные молекулы). При этом оказалось, что константы тушения флуоресценции свободных молекул фталимидов пиридином, определенные

<sup>4</sup> Образование водородной связи не исключает, конечно, возможности существования и других типов взаимодействия, в частности диполь-дипольного. Однако, если взаимодействие первого типа является более сильным, то его роль будет определяющей в области небольших концентраций добавки.

<sup>5</sup> Неизменность от концентрации пиридина выделенных спектров у 3АМФ [4] может быть объяснена установленным ранее фактом внутримолекулярного связывания одного из атомов водорода аминогруппы вследствие образования водородной связи с карбонильным кислородом фталимида [6].

по уменьшению выходов флуоресценции, получаются близкими к константам, вычисленным по изменению  $\tau$ . Для абсолютных же квантовых выходов флуоресценции эксиплексов были получены значения в 3—4 раза меньше, чем для свободных молекул в чистом гексане. Этот факт интересен в связи с высказываемой некоторыми авторами точкой зрения, что

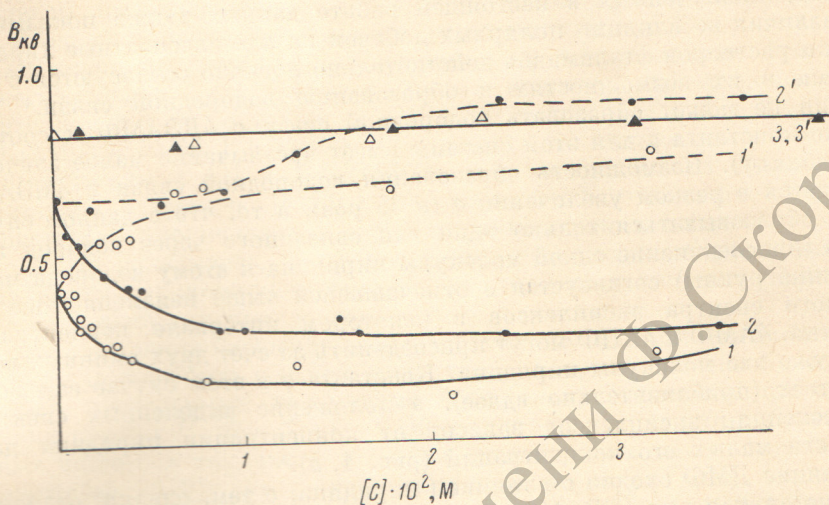


Рис. 2. Зависимость от концентрации  $[C]$  полярной добавки квантовых выходов флуоресценции растворов 4АЦФ (1, 1'), 4МЭАМФ (2, 2') и 4ДЭАМФ (3, 3') в смесях Г+П (1, 2, 3) и Г+ДМФ (1', 2', 3').

образование водородной связи между молекулами люминофора и молекулами веществ, имеющих систему сопряженных кратных связей, приводит к тушению флуоресценции [7-9]. В ряду исследованных нами полярных добавок пиридин относится как раз к числу такого рода соединений и пониженные выходы флуоресценции наблюдаются у эксиплексов именно тех фталимидов (4АЦФ и 4МЭАМФ), которые могут образовывать с ним водородную связь. Добавки же пиридина в растворы 4ДЭАМФ, с которым образование водородной связи невозможно, выходов флуоресценции не изменяют (рис. 2).

#### Литература

- [1] А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 12, 73, 1962.
- [2] В. В. Зелинский, И. Е. Обыкновенная. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1362, 1965.
- [3] Т. В. Веселова, Л. А. Лимарева, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр. 19, 78, 1965; Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1340, 1965.
- [4] Т. В. Веселова, В. И. Широков. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1024, 1972.
- [5] Т. В. Веселова, И. И. Резникова, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 649, 1970.
- [6] Н. А. Борисевич, Н. Н. Ховратович. Опт. и спектр., 10, 589, 1961; Н. Н. Ховратович, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., сб. 2, 248, 1963.
- [7] N. Mataga, T. Kubota. Molecular Interactions and Electronic Spectra. M. Dekker, inc., New York, 1970.
- [8] В. А. Ермолаев, А. А. Крашенинников, А. В. Шабля. Опт. и спектр., 32, 831, 1972.
- [9] А. А. Крашенинников. Опт. и спектр., 33, 1007, 1972.

Поступило в Редакцию 25 июня 1974 г.