

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЭКСПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛИМИДА С ТЕТРАМЕТИЛДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНОМ

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

Установлено образование эксиплексов молекул 3-амино-N-метилфталимида, 4-амино-N-циклогексилфталимида и 4-диэтиламино-N-метилфталимида с тетраметилдиаминодифенилметаном в обескислороженных и обезвоженных гексановых растворах. Определены константы образования эксиплексов, а также спектры флуоресценции, абсолютные квантовые выходы и длительности их свечения. Показано, что различие люминесцентных свойств эксиплексов исследованных фталимидов с полярными растворителями и с ТМ объясняется тем, что в первом случае существенную роль в комплексообразовании играет водородная связь, а во втором — перенос заряда между компонентами комплекса.

Ранее нами было показано, что изменения люминесцентных свойств растворов производных фталимида в неполярных растворителях при незначительных добавках полярных веществ в первую очередь обусловлены образованием комплексов возбужденных молекул фталимидов с одной или несколькими молекулами полярной добавки (эксиплексов) и что существенную роль в комплексообразовании играет водородная связь [1, 2].¹

Влияние полярных добавок при обычных способах регистрации спектров флуоресценции проявляется в последовательном смещении их в область меньших частот по мере увеличения концентрации полярной компоненты в растворе. Только применение специальной флуорометрической методики [5] позволило показать [1, 2], что в ряде случаев в области малых концентраций полярной добавки происходит не смещение спектра как целого, а изменение доли люминесценции эксиплексов в суммарном излучении. В этих условиях в [1, 2] были определены спектры эксиплексов, квантовые выходы (B') и длительности (τ') их флуоресценции, а также константы тушения флуоресценции непосредственно возбуждаемых центров полярными добавками (константы образования эксиплексов) — q .

Представлялось интересным, однако, найти и такие системы, в которых эксиплексная флуоресценция проявлялась бы в наблюдаемых спектрах более наглядно, и сравнить результаты исследования этих систем с результатами, полученными ранее. Оказалось, что к системам такого типа относятся, в частности, растворы фталимидов в неполярных растворителях с добавками тетраметилдиаминодифенилметана (ТМ) — соединения, которое, как было показано [6, 7], способно образовывать люминесцирующие эксиплексы с полиядерными ароматическими углеводородами.

В настоящей работе изложены результаты, полученные при исследовании влияния ТМ на люминесцентные характеристики растворов 3-амино-

¹ Согласно другой точке зрения [3, 4], люминесцентные характеристики фталимидов в присутствии полярных добавок изменяются в результате изменения «локальной» диэлектрической постоянной около возбужденных молекул вследствие сольватаций их молекулами добавки.

N-метилфталимида (ЗАМФ), 4-амино-N-циклогексилфталимида (4АЦФ) и 4-диэтиламино-N-метилфталимида (4ДЭАМФ) в обескислороженном и осушенном гексане.² Методика исследований была аналогична описанной ранее [1, 2, 5].

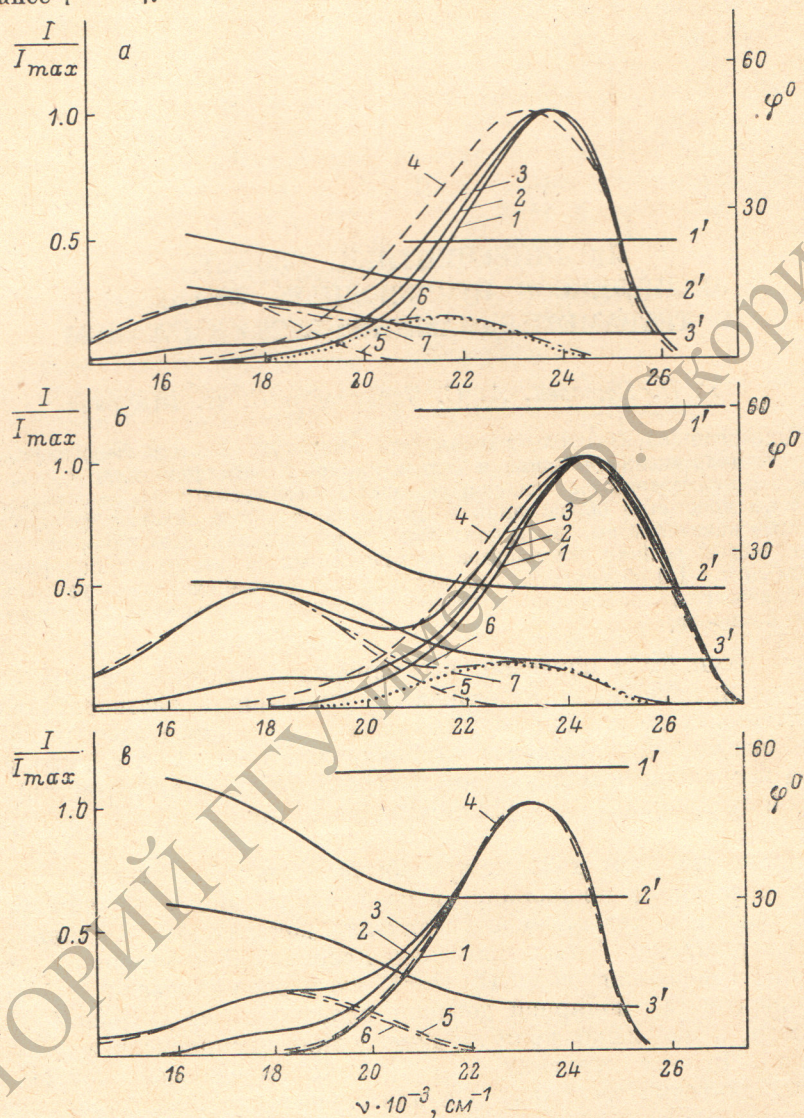


Рис. 1. Спектры флуоресценции (1, 2, 3) и флуорометрической фазы (1', 2', 3') ЗАМФ (а), 4АЦФ (б) и 4ДЭАМФ (в) в обескислороженном и обезвоженном гексане, содержащем ТМ.

Концентрации ТМ: 1, 1' — 0; 2, 2' — $2.7 \cdot 10^{-3}$ М (а), $2 \cdot 10^{-3}$ М (б, в); 3, 3' — $2.6 \cdot 10^{-2}$ М (а); $2 \cdot 10^{-2}$ М (б, в). 4 и 5 — спектры коротковолнового и длинноволнового свечения, выделенные флуорометрическим методом из спектра 3, 6 и 7 — спектры, полученные графическим вычитанием спектра 1 из спектров 3 и 4.

Спектры флуоресценции растворов фталимидов в присутствии ТМ представлены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что добавки ТМ в растворы

² Растворенный в гексане воздух удалялся откачкой замороженных растворов форвакуумным насосом при многократном повторении циклов замораживание—размораживание. Для удаления растворенной воды, как и ранее [1, 2], применялась следующая методика: в верхнюю, отделенную перетяжкой, часть ампулы с раствором насыпался силикагель, воздух откачивался и ампула запаивалась; раствор выдерживался с силикагелем в течение времени, необходимого для его полной осушки (оно определялось по времени, требующемуся для исчезновения изменений люминесцентных характеристик исходного раствора без ТМ, помещенного в аналогичную ампулу [8]), и часть ампулы, содержащей силикагель, отпаивалась.

всех исследованных фталимидов приводят к появлению новых полос флуоресценции, максимумы которых смещены относительно максимумов флуоресценции соответствующих фталимидов в сторону меньших частот на 5000—6700 см⁻¹. Относительные интенсивности этих полос растут с увеличением концентрации ТМ, что связано как с увеличением абсолютного выхода длинноволновой флуоресценции, так и с тушением флуоресценции фталимидов. Последнее проявляется не только в уменьшении выходов, но и в сокращении длительности флуоресценции и, следовательно, хотя бы частично, обусловлено взаимодействием ТМ с возбужденными молекулами фталимидов. Эффект сокращения длительности флуоресценции иллюстрируется приведенными на рис. 1 спектрами флуориметрической фазы φ , растворов с различными концентрациями ТМ.³ При переходе

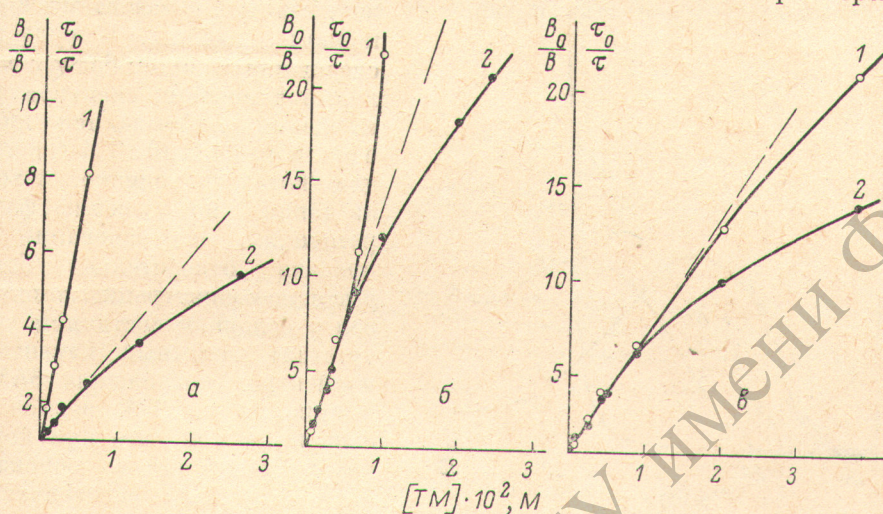


Рис. 2. Зависимости относительных выходов B_0/B (1) и длительностей τ_0/τ (2) флуоресценции ЗАМФ (а), 4АЦФ (б) В и 4ДЭАМФ (в) от концентрации ТМ в обескислороженном гексане.

в спектральную область длинноволновой полосы величина φ растет сначала резко, а затем более медленно, стремясь к некоторому предельному значению φ_2 . Такие изменения флуориметрической фазы характерны для систем, в которых из первично возбуждаемых центров свечения I образуются за время жизни их возбужденного состояния новые излучающие центры II с более длинноволновыми спектрами, и разность фаз $\varphi_2 - \varphi_1$ характеризует в этом случае длительность флуоресценции τ' центров II.

Экспериментальные зависимости выходов (B) и длительностей (τ) флуоресценции фталимидов от концентрации ТМ представлены на рис. 2. Как известно, во многих случаях аналогичные зависимости достаточно хорошо описываются выражениями

$$B_0/B = 1 + k[Q] \quad (1)$$

и

$$\tau_0/\tau = 1 + k[Q], \quad (2)$$

где B_0 и τ_0 — соответственно выходы и длительности флуоресценции в отсутствие тушителя Q , а $k=q\tau_0$ — константа тушения. Из рис. 2 видно, что требуемая уравнением (1) линейность изменения B_0/B от $[TM]$ выполняется и в исследованных нами системах, но зависимость τ_0/τ от $[TM]$ заметно отклоняется от линейной. В случае 4АЦФ и 4ДЭАМФ кривые тушения B_0/B от $[TM]$ и τ_0/τ от $[TM]$ при малых концентрациях ТМ практически совпадают, но по мере увеличения $[TM]$ величина сокра-

³ При экспоненциальном законе затухания величина φ , определенная на флуориметре при частоте модуляции возбуждающего света 11.2 МГц, связана с величиной τ соотношением $\tau = 14.2 \text{ tg } \varphi$.

тления τ все больше начинает отставать от величины уменьшения B . В случае же ЗАМФ и при малых $[TM]$ B падает значительно сильнее, чем τ , причем определенная по наклону кривой и значению τ_0 величина абсолютной константы тушения q ($18.5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) оказывается значительно большей ее максимального значения, вычисленного в предположении, что скорость тушения ограничивается скоростью диффузии ($\sim 2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Это позволяет считать, что ЗАМФ частично образует комплексы с ТМ уже в основном состоянии и концентрация молекул ТМ в ближайшем окружении молекул ЗАМФ может рассматриваться как более высокая, чем она была бы в случае их равномерного распределения. В спектрах поглощения ЗАМФ, однако, не удалось обнаружить значительных изменений длинноволновой полосы, однозначно указывающих

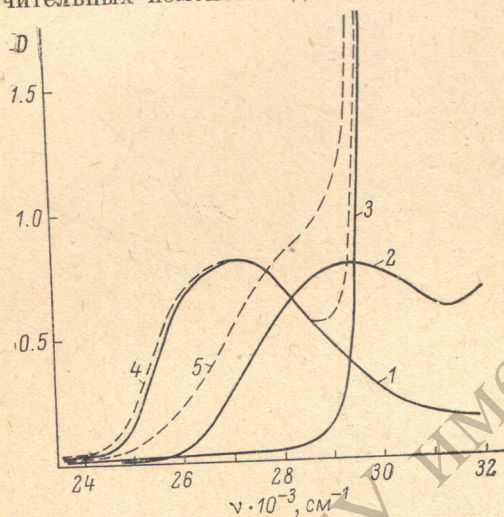


Рис. 3. Спектры поглощения растворов ЗАМФ ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) — 1; 4АЦФ ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) — 2; ТМ ($5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) — 3 и их смесей: (1+3)—4; (2+3)—5 в гексане на воздухе.

на комплексообразование в основном состоянии. В ряду исследованных систем более отчетливые изменения спектров поглощения наблюдаются лишь в растворах 4АЦФ с ТМ (рис. 3), для которого, однако, исходя из данных по тушению флуоресценции, нет оснований допускать относительно более высокую концентрацию комплексов в основном состоянии. Отсутствие заметных изменений в спектрах поглощения ЗАМФ в присутствии ТМ, возможно, связано с тем, что при комплексообразовании в основном состоянии мало затрагивается электронная система, ответственная за длинноволновую полосу поглощения. После же возбуждения такой комплекс может быстро перестраиваться

в конфигурацию, свойственную эксиплексу с сильно пониженным первым возбужденным уровнем, с которого и происходит испускание.

Комплексообразованием в основном состоянии, однако, трудно объяснить сильную нелинейность зависимости τ_0/τ от $[TM]$. Нам представляется более вероятным, что этот факт связан с заметной скоростью процесса диссоциации эксиплексов на исходные компоненты: возбужденную молекулу фталимида и невозбужденную молекулу ТМ. При значительной доле в излучении фталимида излучения возбужденных молекул, образовавшихся вследствие диссоциации эксиплекса (что может быть при больших концентрациях ТМ), измеряемая на флуорометре фаза не является характеристикой длительности флуоресценции только первично возбуждаемых молекул фталимида и найденная по ее значению величина τ будет завышена вследствие вклада излучения молекул, длительность флуоресценции которых определяется длительностью флуоресценции эксиплексов.

На рис. 1 приведены спектры 4 и 5, полученные флуорометрическим исключением [5] из суммарного свечения его компонент II и I с предельными флуорометрическими фазами φ_2 и φ_1 , соответствующими длинноволновому и коротковолновому краям суммарного спектра 3. Как видно из рис. 1, а, для 4ДЭАМФ спектр коротковолновой компоненты свечения 4, выделенный флуорометрически, совпадает с обычным спектром 4ДЭАМФ в гексане 1, измеренным в отсутствие ТМ, что свидетельствует о двухкомпонентном характере этой системы. Напротив, для ЗАМФ и 4АЦФ выделенные спектры 4 весьма существенно отличаются от спектров соединений, наблюдаемых в чистом гексане. При этом характер отличий

(сильное расхождение спектров на длинноволновом краю при хорошем совпадении на коротковолновом) позволяет предположить, что в этих случаях выделенные спектры 4 сами являются двухкомпонентными, а следовательно, полные системы — трехкомпонентными. Наличие участков хорошего совпадения спектров 4 и 1 позволяет получить длинноволновые составляющие спектров 4 простым вычитанием из них спектров 1. Полученные таким путем спектры «промежуточных» (по положению спектра) центров для растворов ЗАМФ и 4АЦФ представлены на рис. 1, а, б кривыми 7. Не исключено, что этими центрами и являются комплексы невозбужденных молекул ЗАМФ и 4АЦФ с ТМ, существование которых выше было допущено из особенностей концентрационных кривых тушения мономерного свечения фталимидов и спектров поглощения. На рис. 1 приведены также спектры 6, полученные вычитанием спектров 1 из сум-

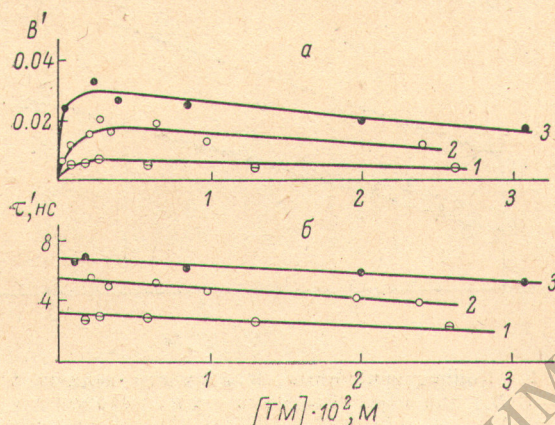


Рис. 4. Концентрационные зависимости квантовых выходов B' (а) и длительностей флуоресценции τ' (б) эксиплексов ЗАМФ (1), 4АЦФ (2) и 4ДЭАМФ (3) с ТМ в обескислороженном и обезвоженном гексане.

марных спектров 3. Для системы 4ДЭАМФ—ТМ (рис. 1, в) спектр 6, определенный графически, совпадает со спектром длинноволновой компоненты свечения 5, выделенным флуориметрически, и, следовательно, является спектром флуоресценции эксиплексов 4ДЭАМФ с ТМ. В системах ЗАМФ—ТМ и 4АЦФ—ТМ (рис. 1, а, б) примесь к свечению эксиплексов свечения «промежуточных» центров приводит к отчетливо выраженному двухкомпонентному характеру спектра 6. В отличие от этого в спектрах 5 этих систем двухкомпонентная структура совсем не проявляется, из чего можно заключить, что спектры 5 близки к истинным спектрам эксиплексов. «Нечувствительность» полученных флуориметрическим способом спектров 5 ЗАМФ и 4АЦФ к свечению «промежуточных» центров может быть объяснена благоприятным сочетанием амплитудно-фазовых параметров свечений «промежуточных» центров и мономеров и, в частности, близостью значений их флуориметрических фаз.

Знание формы полос флуоресценции эксиплексов, абсолютных выходов и спектров флуоресценции растворов фталимидов, содержащих ТМ, позволяет легко найти и абсолютные выходы флуоресценции эксиплексов (B'). Изменение B' с концентрацией ТМ показано на рис. 4, а, из которого видно, что при увеличении концентрации ТМ значение B' сначала растет до некоторой максимальной величины, а затем начинает последовательно уменьшаться. Следовательно, ТМ тушит не только флуоресценцию фталимида, но и флуоресценцию его эксиплекса с ТМ, причем наблюдающееся одновременно уменьшение τ' (рис. 4, б) свидетельствует в пользу протекания процесса тушения в возбужденном состоянии.⁴

⁴ При правильности высказанного выше предположения о частичной диссоциации эксиплексов данный вывод, однако, не является однозначным, так как величина τ' ,

Для зависимости B' от $[TM]$ может быть написано следующее выражение, учитывающее тушение флуоресценции эксиплекса молекулами ТМ:

$$B' = \frac{B'_0}{1 + k' [TM]} \frac{k [TM]}{1 + k [TM]}, \quad (3)$$

где $B' = f'/(f' + t')$ — выход флуоресценции эксиплекса в отсутствие тушения, $k' = q' \tau'_0 = q'/(f' + t')$ — константа тушения флуоресценции эксиплекса (q' — абсолютная константа тушения, τ'_0 — длительность флуоресценции эксиплекса в отсутствие тушения, f' и t' — соответственно константы излучательных и безызлучательных переходов), а k имеет тот же смысл, что и в (1).

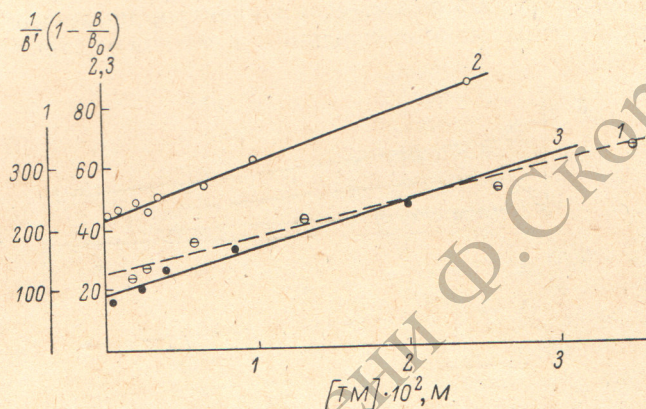


Рис. 5. Концентрационные зависимости величин $1/B \times (1 - B/B_0)$ для обескислороженных и обезвоженных растворов ЗАМФ (1), 4АЦФ (2) и 4ДЭМФ (3), содержащих ТМ.

При совместном решении уравнений (3) и (1) получается выражение, позволяющее определить B'_0 и k' [9]

$$\frac{1}{B'} \left(1 - \frac{B}{B_0} \right) = \frac{1}{B'_0} + \frac{k'}{B'_0} [TM]. \quad (4)$$

Для исследованных нами систем линейность левой части равенства (4) относительно $[TM]$ выполняется удовлетворительно (рис. 5). Полученные из этих зависимостей значения констант B'_0 и q' приведены в таблице вместе с другими люминесцентными характеристиками эксиплексов. Из таблицы видно, что во всех случаях q' меньше константы q и имеет значения, характерные для диффузионного механизма тушения с вероятностью при каждой встрече несколько меньшей единицы. Величины B'_0 эксиплексов малы и не превышают нескольких процентов, что отличает их от возбужденных комплексов ТМ с ароматическими полициклическими углеводородами, у которых B'_0 значительно выше и близки к значениям B_0 соответствующих углеводородов [6, 7].

В таблице приведены также люминесцентные характеристики эксиплексов аминфталимидов с некоторыми ранее исследованными полярными добавками [1, 2, 8]. Из таблицы видно, что они заметно отличаются от соответствующих характеристик эксиплексов с ТМ: смещение спектров флуоресценции у последних относительно спектров фталимидов в несколько раз больше, чем у эксиплексов с другими добавками, а величины B'_0 значительно меньше. Заметим, что если в случае ЗАМФ и 4АЦФ значения B_0 могут быть несколько занижены из-за образования ком-

определяемая по значению $\varphi_2 - \varphi_1$, при больших концентрациях ТМ может быть занижена из-за наличия диссоциации.

⁶ Данные относятся к предельно малым концентрациям добавок, для которых можно считать, что образующиеся комплексы возбужденных молекул фталимидов с невозбужденными молекулами добавок имеют состав 1 : 1.

Люминесцентные характеристики эксиплексов производных фталимида с тетраметилдиаминодифенилметаном (ТМ), пиридином (П), диметилформамидом (ДМФ), н.-бутанолом (Б) и водой

Фталимид	Добавка	$\nu'_{\max}$, см ⁻¹	B'_0	τ'_0 , нс	$M^{-1} \text{ c}^{-1} \cdot 10^{-10}$		$\text{c}^{-1} \cdot 10^{-7}$	
					q	q'	f'	t'
3АМФ								
$\nu_{\max}$ — 23000 см ⁻¹	ТМ	17250	0.0077	3.2	18.5 (3.9)	1.8	0.25	31.0
B_0 — 0.38	П	22500	0.78	7.4	1.1	—	10.5	3.0
τ_0 — 6.5 нс	ДМФ	22400	0.82	11.8	0.7	—	6.8	1.5
f — $6.1 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$	Б	22800	0.69	6.5	0.7	—	10.6	4.8
t — $1 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$	H ₂ O	22850	—	—	(0.3)	—	—	—
4АЦФ								
$\nu_{\max}$ — 24600 см ⁻¹	ТМ	17850	0.027	5.5	6.0 (6.0)	0.8	0.5	17.7
B_0 — 0.4	П	23400	0.21	3.4	2.9	—	6.2	23.2
τ_0 — 24.6 нс	ДМФ	23350	0.70	20.7	1.9	—	3.4	1.4
f — $1.8 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$	Б	23000	0.93	18.4	0.3	—	5.0	0.4
t — $2.8 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$	H ₂ O	22950	0.48	23.6	(0.9)	—	1.8	2.4
4ДЭАМФ								
$\nu_{\max}$ — 23150 см ⁻¹	ТМ	18000	0.054	6.8	3.1 (3.1)	1.2	0.8	14.3
B_0 — 0.83	П	—	—	7.4	(0.04)	—	—	—
τ_0 — 21 нс	ДМФ	21850	0.83	5.3	0.2	—	15.7	3.2
f — $4.0 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$	Б	22000	0.62	9.9	0.7	—	6.3	3.8
t — $0.8 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$	H ₂ O	22050	0.79	7.5	0.7	—	9.5	2.5

Примечание. В скобках указаны значения q , полученные из зависимости τ_0' от [ТМ].

плексов в основном состоянии (имеются указания, что выходы флуоресценции таких комплексов ниже, чем у эксиплексов [10–12]), то в случае 4ДЭАМФ образования комплексов в невозбужденном состоянии не было обнаружено, но величина B_0' его эксиплекса с ТМ также меньше (на порядок), чем у эксиплексов с другими добавками.

Различно и влияние структуры фталимидов на скорость комплексообразования с ТМ и с другими исследованными добавками. В ряду последних, как уже отмечалось [2], отсутствие возможности для образования водородных связей с молекулой фталимида приводит к весьма малому их влиянию на люминесцентные свойства фталимидов (см. систему 4ДЭАМФ—П в таблице), а в системах с ТМ этот фактор не играет определяющей роли, что следует из большого значения q (по величине типичного для констант процессов, скорость которых ограничивается диффузией) в случае 4ДЭАМФ—ТМ, когда водородная связь образоваться не может. Принимая во внимание известную способность ароматических аминов образовывать с другими органическими соединениями комплексы с переносом заряда, мы полагаем, что такой тип взаимодействия наиболее существен и при образовании эксиплексов ТМ с фталимидами, что и обуславливает отличие их свойств от свойств эксиплексов с П, ДМФ и Б и водой. Заметим, что величины констант f' у эксиплексов фталимидов с ТМ в несколько раз меньше, чем у эксиплексов с другими добавками, и имеют значения, характерные для эксиплексов других соединений с ароматическими аминами [13–15].

Литература

- [1] Т. В. Веселова, В. И. Широков. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1024, 1972.
- [2] Т. В. Веселова, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 39, 1073, 1975.
- [3] Н. Г. Бахшиев, В. П. Волков, А. В. Алтайская. Опт. и спектр., 28, 51, 1970.
- [4] Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 40, 269, 1976.
- [5] Т. В. Веселова, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 29, 1155, 1970.

- [6] И. Л. Эдилашвили, А. С. Черкасов. Ж. физ. химии, 42, 2462, 1968.
- [7] И. Л. Эдилашвили, К. Б. Иоселиани. Ж. прикл. спектр., 13, 1019, 1970.
- [8] Т. В. Веселова, И. И. Резникова, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 649, 1970.
- [9] Т. В. Веселова, И. Е. Обыкновенная, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 33, 887, 1972.
- [10] N. Mataga, Y. Murata. J. Amer. Chem. Soc., 91, 3144, 1969.
- [11] J. Prochorow, E. Bernard. J. Luminescence, 8, 471, 1974.
- [12] E. Caweda, J. Prochorow. Chem. Phys. Lett., 30, 155, 1975.
- [13] N. Mataga, T. Okada, K. Ezumi. Molec. Phys., 10, 203, 1966.
- [14] N. Mataga, T. Okada, N. Yamamoto. Chem. Phys. Lett., 1, 119, 1967.
- [15] W. R. Ware, H. P. Richter. J. Chem. Phys., 48, 1595, 1968.

Поступило в Редакцию 9 января 1976 г.