

УДК 535.373.3

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЭКСПЛЕКСОВ АНТРАЦЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

А. С. Черкасов и В. И. Широков

Определены люминесцентные характеристики и кинетические параметры, характеризующие образование и распад эксиплексов антрацена (I), 9,10-диметилантрацена (II), 9,10-диэтилантрацена (III), 9,10-ди-*n*-пропилантрацена (IV) и 9,10-дифенилантрацена (V) с диметиланилином (при 293 и 213 К) и I, III, V с тетраметилдиаминодифенилметаном (при 293 и 253 К) в обескислороженных гексановых растворах. Рассмотрено влияние мезозаместителей и природы амина на константы скоростей образования и диссоциацию эксиплексов.

В ряду антраценовых соединений образование эксиплексов с ароматическими аминами достаточно подробно изучено для незамещенного антрацена [1-3] и лишь в нескольких работах приводятся отдельные сведения, касающиеся эксиплексов некоторых его производных. Так отмечалось [4], что в обескислороженных толуольных растворах, содержащих антраценовое соединение и тетраметилдиаминодифенилметан, эксиплексная полоса флуоресценции наблюдается в случае антрацена, его моно- и димезоалкилпроизводных и отсутствует в случае 9,10-дибромантрацена. В этой работе приведены также величины констант тушения флуоресценций антраценовых соединений амином, но отсутствие данных о возможной диссоциации эксиплексов в условиях опыта не позволяет использовать их для получения количественных сведений о влиянии различных заместителей на образование эксиплексов.

В настоящей работе изучалось образование эксиплексов антрацена (А), 9,10-диметилантрацена (ДМА), 9,10-диэтилантрацена (ДЭА), 9,10-дипропилантрацена (ДПА), 9,10-дифенилантрацена (ДФА) и 9,10-дибромантрацена (ДБА) с диметиланилином (ДА) и тетраметилдиаминодифенилметаном (ТМ) в обескислороженном гексановом растворе. Отдельными опытами со специально осушенными растворителями [5] было установлено, что присутствие в гексане примесей растворенной воды не оказывает заметного влияния на люминесцентные характеристики исследованных растворов. Исследования проводились с использованием спектрально-временной люминесцентной установки, обеспечивающей возможность получения кривых затухания свечения и разрешенных во времени спектров люминесценции в диапазоне времен от десятков наносекунд до 50 мкс. Установка состояла из импульсного частотного азотного лазера ЛГИ-21, служившего для возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{в}}=337$ нм), проградуированного по спектральной чувствительности спектрометра на основе монохроматора МДР-2 с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79 и двухкоординатным самопишущим потенциометром ПДС-021, стробоскопического осциллографа С7-8 и устройства для проведения измерений при различных температурах. Качественное представление о возможностях установки можно получить из приведенных на рис. 1 кривых импульсов воз-

буждающего света, мономерной ($\tau=3.6$ нс) и эксиплексной ($\tau=135$ нс) флуоресценции раствора в гексане А+ТМ ($5 \cdot 10^{-2}$ М). Измерения длительностей флуоресценции неассоциированных молекул («мономеров») антраценовых соединений при различных концентрациях амина проводились на фазовом спектрофлуориметре [6].

Спектры флуоресценции растворов А и одного из исследованных димезозамещенных А, а именно ДМА, с добавками ДА ($5 \cdot 10^{-2}$ М) и без добавок, полученные при стационарном возбуждении при 293 К, приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, в случае А эксиплексное излучение существенно преобладает над мономерным, тогда как в случае ДМА — составляет лишь незначительную долю суммарного (эксиплексного и мономерного) излучения. В случае же ДФА (не отраженном на рисунке) эксиплексное

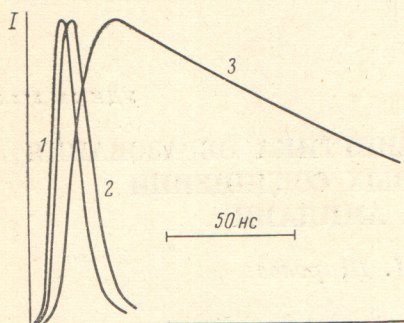


Рис. 1. Осциллограмма импульсов.

1 — возбуждающего света; 2, 3 — соответственно мономерной ($\tau=3.6$ нс) и эксиплексной ($\tau=135$ нс) флуоресценции гексанового раствора А+ТМ (5×10^{-3} М).

плексное излучение в спектре флуоресценции практически не проявляется. Как показали дальнейшие исследования, эти различия в относительных интенсивностях эксиплексной флуоресценции связаны в основном не с различиями в скоростях образования и люминесцентных способностях эксиплексов у исследованных соединений, а с их диссоциацией, которая

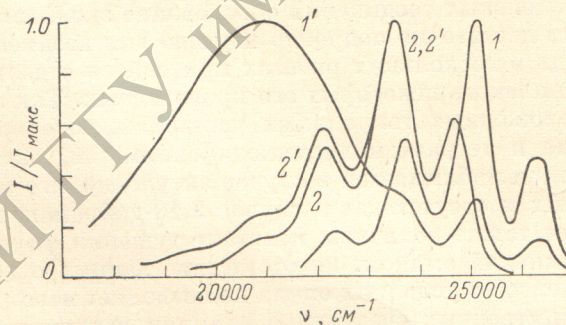


Рис. 2. Спектры флуоресценции гексановых растворов А (1, 1') и ДМА (2, 2') с добавками ДА ($5 \cdot 10^{-2}$ М) (1', 2') и без добавок (1, 2).

Возбуждение стационарное (365 нм), температура 293 К.

при 293 К весьма интенсивна в случае ДФА, слабее выражена у димезоалкилпроизводных и незначительна в случае А. При измерениях на импульсной установке существование диссоциации эксиплексов наглядно проявляется в наличии медленной компоненты на кривой затухания флуоресценции мономера и мономерного излучения в спектрах флуоресценции, измеренных при достаточно больших временных задержках. Уменьшение диссоциации при понижении температуры приводит к тому, что при 213 К в задержанных спектрах мономерное излучение практически отсутствует не только у растворов с А, но также и у растворов с ДМА, ДЭА и ДПА (рис. 3). Однако в случае ДФА вклад мономерного излучения в задержанный спектр остается большим и при этой температуре (рис. 3, кривая 3), т. е. эксиплексы с ДФА заметно диссоциируют и при 213 К.

Отсутствие диссоциации эксиплексов А и его димезоалкилзамещенных при 213 К позволяет легко определить константы скорости их образования (k_a), которые, очевидно, можно считать идентичными бимолекулярным константам тушения флуоресценции антраценовых соединений ДА, а также константы излучательной (f') и безызлучательной (t') дезактива-

ции возбужденного состояния эксиплексов. Константы тушения находились обычным способом из зависимости от концентрации тушителя (C) выходов флуоресценции (константа n_a^B) или ее длительностей (константа n_a^{τ})

$$n_a^B = \left(\frac{B_0}{B} - 1 \right) / C\tau, \quad n_a^{\tau} = \left(\frac{\tau_0}{\tau} - 1 \right) / C\tau,$$

где B_0 , B и τ_0 , τ — соответственно выходы и длительности флуоресценции антраценового соединения при концентрациях тушителя, равных 0 и C . Исходя из экспериментальных данных о предельных выходах (B'_0) и длительностях (τ') флуоресценции эксиплексов с использованием соотношений $B'_0 = f'/(f' + t')$ и $\tau' = 1/(f' + t')$, авторы определили константы f' и t' .

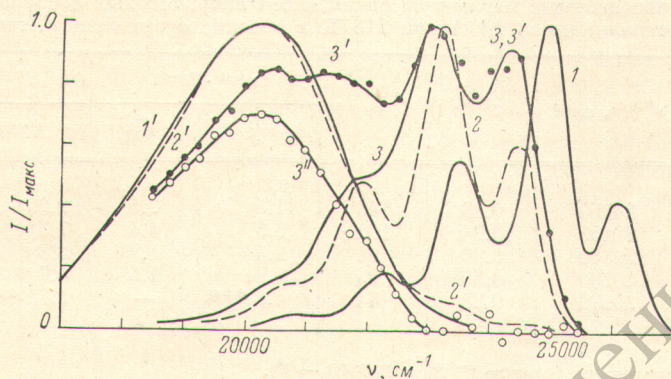


Рис. 3. Разрешенные во времени спектры флуоресценции гексановых растворов антраценов при 213 К.

1, 1' — А, 2, 2' — ДМА, 3, 3' — ДФА; 1—3 — без ДА, задержка 0 нс относительно максимума импульса возбуждающего света; 1'—3' — концентрация ДА $5 \cdot 10^{-3}$ М (задержки: 1' — 150, 2' — 100, 3' — 70 нс); 3,3' — спектр эксиплекса ДФА с ДА, полученный графическим вычитанием 3 из 3'.

Если диссоциация эксиплексов существенна, как это наблюдалось в системе ДФА+ДА при 213 К, то определение параметров n_a , f' , t' в общем случае усложняется. Однако для эксиплексов антраценовых соединений с ароматическими аминами выбором соответствующих условий эксперимента легко может быть реализовано условие $(f' + t' + n_a C) \gg (f' + t' + n_d)$, где f и t' — соответственно константы скоростей излучательной и безызлучательной дезактивации возбужденного состояния мономера, а n_d — константа скорости диссоциации эксиплекса. В этом случае кривая затухания свечения, излученного мономерными молекулами, образовавшимися в результате распада эксиплексов, подобна кривой затухания излучения эксиплексов. Последнее позволяет выделить из полной светосуммы S_m импульса излучения мономеров ее часть S'_m , излученную только непосредственно возбужденными мономерами, и определить n_a^B по формуле

$$n_a^B = \left(\frac{B_0}{B} \frac{S_m}{S'_m} - 1 \right) / C\tau_0.$$

Кроме того, при выполнении указанного выше условия справедливо соотношение

$$1/\tau' = (f' + t') + n_d / (1 + n_a C\tau_0),$$

которое вместе со строгим соотношением

$$S'_m / (S_m - S'_m) = [n_d + (f' + t') (1 + n_a C\tau_0)] / n_d n_a C\tau_0$$

позволяет определить n_d и $f' + t'$. Для системы ДФА+ДА при 213 К было получено: $n_d = 11.4 \text{ мкс}^{-1}$ и $f' + t' = 7.9 \text{ мкс}^{-1}$.

Значения люминесцентных параметров исследовавшихся эксиплексов антраценовых соединений с ДА при 213 К, а также величины констант тушения флуоресценции мономеров ДА (n_a^B и n_a^*) приведены в табл. 1. Из этой таблицы видно, что, хотя абсолютные величины n_a^B и n_a^* для каждой из систем несколько и отличаются друг от друга (в 1.5—2 раза),¹ их относительные значения во всех случаях заметно меньше (в 2—4 раза) у дизамещенных антрацена, чем у антрацена. Этот факт, по-видимому, может быть объяснен тем, что для образования эксиплекса необходимо некоторое определенное относительное расположение молекул антраценового соединения и амина, а заместители стерически затрудняют реализацию такого расположения.

Т а б л и ц а 1

Люминесцентные параметры эксиплексов антраценовых соединений с диметиланилином (ДА) при 213 К в обескислороженном н.-гексане

Антрацены	$\nu_{\text{макс.}}, \text{см}^{-1}$	B_0^*	$\tau_0, \text{нс}^{**}$	$\text{нс}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$		мкс^{-1}	
				n_a^B	n_a^*	f'	t'
А	20250	0.43	148	11.5	7.5	2.90	3.9
ДМА	20150	0.74	102	5.3	4.4	7.3	2.50
ДЭА	20350	0.80	91	2.4	1.7	8.8	2.20
ДПА	20200	0.39	83	2.9	1.5	4.7	7.35
ДФА	20200	0.22	44	4.6 ***	—	1.75 ***	6.2 ***

* Вычислялось по формуле [7] $B_0' = B_0 B' / (B_0 - B)$.
 ** Определено при концентрации ДА $5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$.
 *** Найдено при учете диссоциации эксиплексов.

Излучательные f' и безызлучательные t' константы у эксиплексов производных антрацена мало отличаются от таковых у эксиплекса антрацена, и их значения для всех соединений лежат в относительно узком интервале 2—8 мкс⁻¹. Из сравнения их с соответствующими константами f и t исходных антраценовых соединений (табл. 2) видно, что f' всегда существенно меньше f , а t' может иметь как меньшие ($A + ДА$), так и большие ($ДЭА + ДА$) значения, чем t .

Т а б л и ц а 2

Люминесцентные параметры антраценовых соединений в обескислороженном н.-гексане

Антрацены	213 К					293 К	
	$\nu_{\text{макс.}}, \text{см}^{-1}$	B_0^*	$\tau_0, \text{нс}$	мкс^{-1}		B_0^*	$\tau_0, \text{нс}$
				f	t		
А	25020	0.38	6.6	57.6	94.0	0.28	5.4
ДМА	23490	0.91	14.5	62.8	6.2	0.88	14.8
ДЭА	23450	0.97	13.2	73.5	2.3	0.85	13.6
ДПА	23370	0.97	13.2	73.5	2.3	0.93	13.8
ДФА	23250	0.96	7.4	130	5.1	0.91	7.8

* Получены при использовании в качестве эталона обескислороженного бензольного раствора ДФА с $B_0 = 0.82 [^{\circ}, ^{\circ}]$.

¹ Не исключено, что у димезоалкилзамещенных одной из причин, приводящих к занижению n_a^* по сравнению с n_a^B , является некоторая, хотя и незначительная, диссоциация эксиплексов при 213 К. Это может приводить к завышению определяемых на фазовом флуорометре величин τ потушенных растворов из-за примеси в излучении мономера медленной компоненты. При 293 К, когда диссоциация значительна, этот фактор приводит к тому, что получаемые значения τ не только не уменьшаются при увеличении концентрации ДА, но даже увеличиваются.

При рассмотрении табл. 1 обращает на себя внимание слабое различие положения спектров флуоресценции эксиплексов с разными антраценовыми компонентами. Наибольшие различия в положении максимумов флуоресценции эксиплексов ($\nu_{\text{макс.}}$) не превышают $200 \text{ см}^{-1,2}$ в то время как различия в положениях максимумов флуоресценции исходных антраценовых соединений ($\nu_{\text{макс.}}$) достигают 1900 см^{-1} (табл. 2). Согласно пространенной точке зрения, энергия кванта, излучаемого эксиплексом, определяется в основном разностью между энергией отрыва электрона от электронодонорной молекулы (амин) и энергией сродства к электрону электроноакцепторной молекулы (углеводорода). Если это так, то наблюдающаяся практическая неизменность $\nu_{\text{макс.}}$ у эксиплексов с разными антраценовыми углеводородами свидетельствует и о малых различиях в сродстве к электрону у этих углеводородов.

В растворах антраценовых соединений, содержащих ТМ, эксиплексное излучение в условиях стационарного возбуждения при 293 К выражено заметно сильнее, чем в растворах с ДА. Одной из причин этого, как показал анализ кривых затухания флуоресценции мономеров и спектров, снятых с задержкой при импульсном возбуждении, является более высокая прочность эксиплексов данного типа: признаки их диссоциации проявляются незначительно уже при 253 К, даже и в случае ДФА. Эксиплексы же А с ТМ почти не диссоциируют и при 293 К.

Определенные заключения о наличии или отсутствии диссоциации эксиплексов конкретных антраценовых соединений с ТМ при конкретных температурах можно сделать также на основании анализа полученных данных о константах n_a^B и n_a^T (табл. 3).

Для системы А+ТМ понижение температуры с 293 до 253 К приводит к уменьшению n_a^B в 1.55 раза, т. е. приблизительно во столько же раз, во сколько уменьшается n_a^B и для системы ДБА+ТМ (в 1.62 раза), для которой эксиплексная люминесценция не наблюдается. Такое уменьшение соответствует понижению в этом температурном интервале вязкости растворителя в 1.54 раза и, следовательно, можно считать, что значение n_a^B , полученное для А+ТМ при 293 К, действительно характеризует скорость образования эксиплексов. В случае же ДЭА+ТМ и ДФА+ТМ понижение температуры не только не уменьшает величин n_a^B (и n_a^T), но, наоборот, увеличивает их, что логично объясняется существованием значительной диссоциации эксиплексов при высокой температуре и ее уменьшением при низкой. Влияние структуры антраценовых соединений на скорость образования эксиплексов с ТМ проявляется при 253 К в том, что константы n_a^B (n_a^T) в случае диалкил- и диарилпроизводных, так же как и при образовании эксиплексов с ДА, заметно меньше (приблизительно вдвое) соответствующих констант для незамещенного антрацена (табл. 3).

Т а б л и ц а 3
Люминесцентные параметры эксиплексов антраценовых соединений с тетраметилдиаминодифенилметанолом (ТМ) в обескислороженном н.-гексане

Антрацены	293 К			253 К				213 К
	τ' *, нс	$\text{нс}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$		τ' , нс	$\text{нс}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$		$\nu_{\text{макс.}}$, см $^{-1}$	n_a^B (выч), нс $^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$
		n_a^B	n_a^{τ}		n_a^B	n_a^{τ}		
А	135	32.8	36.5	160	21.1	20.0	19750	13.7
ДЭА	69	4.9	3.2	84	9.9	9.3	19850	6.4
ДФА	48	5.3	1.7	90	10.7	10.0	20000	6.9
ДБА	—	49	47	—	30.2	19.9	—	19.6

* Определены при концентрации ТМ $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$.

² Аналогичный факт наблюдался ранее также для эксиплексов антрацена и его моно- и дипроизводных с ТМ [4].

В табл. 3 приведены также значения констант n_a , вычисленные для 213 К при допущении, что они изменяются обратно пропорционально изменению вязкости растворителя. Из сравнения их с величинами аналогичных констант образования эксиплексов с ДА видно, что с ТМ эксиплексы образуются эффективнее, несмотря на большую громоздкость его молекул. Причина этого, по-видимому, непосредственно связана с наличием у молекулы ТМ двух активных для образования эксиплексов центров (двух алкиламиногрупп), что в зависимости от конкретных условий может либо приводить к увеличению вероятности образования эксиплекса при встрече, либо действовать аналогично увеличению концентрации молекул донора с одной активной группой (ДА).

Спектры флуоресценции эксиплексов всех исследованных антраценовых соединений с ТМ практически совпадают и смещены относительно соответствующих спектров эксиплексов с ДА на $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ в область меньших частот. Их положение, так же как и положение спектров эксиплексов с ДА, существенно зависит от температуры. Так, например, $\nu_{\text{макс.}}$ эксиплекса А+ТМ при температурах 365, 293 и 253 К соответственно равны 20 700, 20 200 и 19 750 см^{-1} , а у эксиплекса А+ДА при 293 К $\nu_{\text{макс.}} = 20\,950\text{ см}^{-1}$ и при 213 К — 20 250 см^{-1} . Сопоставление наблюдавшихся величин смещения спектров с изменениями показателя преломления (n) гексана при изменении температуры и со смещением, которое вызывается переходом от растворителя гексана с $n=1.375$ (293 К) к растворителю бензолу с $n=1.501$ ($\nu_{\text{макс.}}$ для А+ТМ 18 750 см^{-1}), показывает, что это влияние температуры на положение спектров флуоресценции может быть сведено к ее влиянию на величину показателя преломления среды.

Отметим интересную закономерность в изменении τ_0 димезоалкилантраценов и ДФА при понижении температуры растворов: хотя квантовые выходы флуоресценции этих соединений при понижении температуры с 293 до 213 К растут от значений 0.85—0.93 до 0.91—0.97 величины τ_0 не только не увеличиваются, но даже несколько уменьшаются (табл. 2). Аналогичный факт для раствора ДФА в изопентане и этаноле ранее уже отмечался [10] и был объяснен влиянием показателя преломления среды на вероятность излучательной дезактивации возбужденных молекул.

Таким образом, наличие алкильных или арильных заместителей в мезоположениях антраценового ядра приводит к уменьшению констант скоростей образования эксиплексов с аминами и к уменьшению энергии активации процесса диссоциации эксиплексов, что логично может быть связано с влиянием стерических факторов.

Литература

- [1] A. Nakajima. Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 3409, 1969.
- [2] K. G. Rao, V. V. Bhujle, C. N. R. Rao. Spectrochim. Acta, **A31**, 885, 1975.
- [3] M. H. Hui, W. R. Ware. J. Am. Chem. Soc., **96**, 4718, 1976.
- [4] И. Л. Эдилашвили, Р. Б. Иоселиани. Ж. прикл. спектр., **13**, 1019, 1970.
- [5] Т. В. Веселова, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., **42**, 71, 1977.
- [6] А. М. Бонч-Бруевич, И. В. Каразин, В. А. Молчанов, В. И. Широков. ПТЭ, № 2, 53, 1959.
- [7] Н. С. Базилевская, А. С. Черкасов. Опт. и спектр., **18**, 58, 1965.
- [8] J. V. Morris, M. A. Mahaney, J. R. Ruber. J. Phys. Chem., **80**, 969, 1976.
- [9] W. H. Melhuish. J. Phys. Chem., **65**, 229, 1961.
- [10] J. Olmsted III. Chem. Phys. Lett., **38**, 287, 1976.

Поступило в Редакцию 22 февраля 1979 г.