

УДК 539.194

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

И. А. Васильева¹, М. Д. Галанин, А. Н. Никитина¹, Ж. А. Красная², З. А. Чижикова

*Исследованы спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции растворов ряда полиеновых соединений в толуоле и *n*-октане при 77 и 4,2 К в зависимости от условий возбуждения и регистрации флуоресценции, а также кинетика затухания их флуоресценции. Сделан вывод о существовании у большинства из них конформеров.*

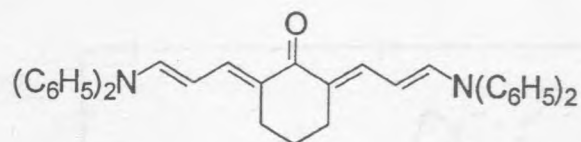
В настоящей работе исследовано проявление внутримолекулярных взаимодействий в флуоресцентных свойствах недавно синтезированных соединений класса полиенов (диаминокетонов и диметиламинодикетонов). Как и в предыдущей работе [1], для обнаружения изменений в флуоресцентных свойствах этих соединений измерялись спектры флуоресценции при различных длинах волн возбуждения, спектры возбуждения флуоресценции при различных длинах волн регистрации флуоресценции и кинетика флуоресценции.

В результате исследований этими методами соединений класса диметиламинокетон в работе [2] был сделан вывод о существовании у них конформеров. Было показано, что спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции растворов этих соединений в толуоле при 77 К (а некоторых и при комнатной температуре) зависят от условий возбуждения и регистрации излучения и что длительность флуоресценции (τ) изменяется по спектру флуоресценции.

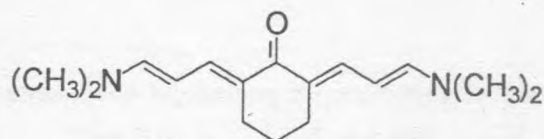
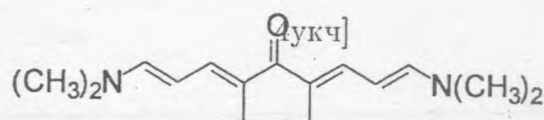
В настоящей работе была исследована флуоресценция при 77 К раствора в толуоле соединения класса диаминокетонов, имеющего структурную формулу

¹Московский педагогический государственный университет.

²Институт органической химии РАН.



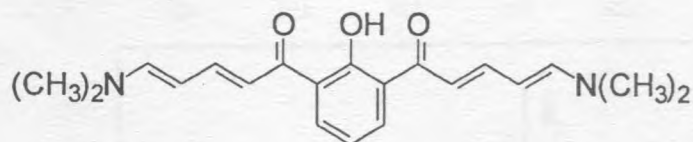
Это соединение по своей структуре близко к исследованным в [2] диметиламинокетонам



У соединения II наблюдалась резкая, а у соединения III – менее резкая зависимость спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции от условий возбуждения и регистрации излучения, а также изменение времени жизни τ по спектру. Смещения полос в спектрах возбуждения флуоресценции и флуоресценции соединения II при изменении условий возбуждения и регистрации излучения составляли соответственно ≈ 40 нм и ≈ 20 нм.

В настоящей работе при изменении длины волны регистрации изменялись только спектры возбуждения соединения I (рис. 1). Спектры флуоресценции не зависели от длины волны возбуждения. Однако была обнаружена неэкспоненциальность затухания флуоресценции и найдены два значения τ : $\tau_1 = 1,4$ нс и $\tau_2 = 3,5$ нс. В законе затухания флуоресценции

$$f(t) = (1 - R) \cdot \exp(-t/\tau_1) + R \cdot \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$



IV

что подтверждает наличие двух центров люминесценции. Значения R , полученные для различных длин волн, приведены в таблице.

Т а б л и ц а
Зависимость величины R от длины волны флуоресценции

λ , нм	490	500	520	560	580
R	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50

Длинноволновая область в спектре флуоресценции характеризуется большой долей свечения с бóльшим значением τ . Это коррелирует с наблюдавшейся зависимостью спектров флуоресценции от длины волны возбуждения, выражавшейся только в изменении соотношения интенсивностей полос.

На примере этих двух соединений видно, что спектрально-люминесцентные свойства конформеров могут быть различны и отличаются от описанных ранее [1].

Другим изучавшимся представителем класса диметиламинодиктонов является соединение

Были исследованы спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции его растворов в *n*-октане и толуоле при 4,2 К и 77 К (рис. 2). По своей структуре это соединение сильно отличается от предыдущего представителя этого класса (IV) и от других исследованных нами соединений (I, II, III). Его спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции не зависят от условий возбуждения и регистрации флуоресценции и τ не меняется по спектру флуоресценции.

Благодаря внутримолекулярной водородной связи у этого соединения образовалась как бы непрерывная полиеновая цепочка. Оно интенсивно флуоресцирует не только при низкой, но и при комнатной температуре. Его спектры напоминают спектры полиенов и вообще соединений с полиеновой цепочкой. В спектрах наблюдается тонкая структура. Колебательные частоты полос соответствуют частотам колебаний групп

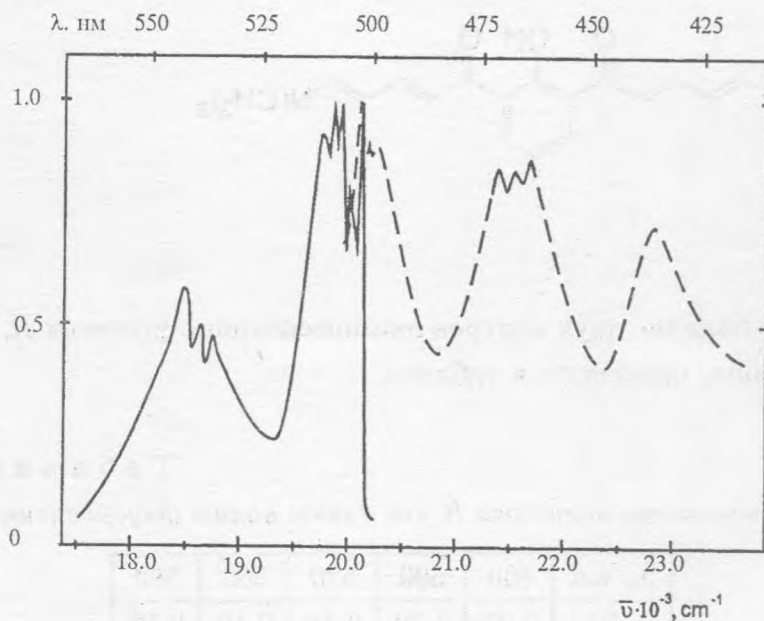
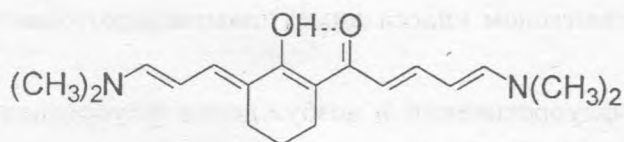


Рис. 2. Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции раствора соединения V в *n*-октано при 4,2 К. Концентрация раствора 10^{-6} М/л.



V

$C = C$ и $C - C$. В отличие от линейных полиенов у него нет запрещенного длинноволнового электрошного перехода. Между спектрами флуоресценции и возбуждения флуоресценции наблюдается небольшое отклонение от зеркальной симметрии. Колебательная структура более четко выражена в спектре флуоресценции, чем в спектре возбуждения флуоресценции.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Васильева И. А., Галанин М. Д., Никитина А. Н.,
Чижикова З. А. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 4, 23 (1985).
- [2] Васильева И. А., Галанин М. Д., Красная Ж. А.,
Никитина А. Н., Чижикова З. А. Опт. и спектр., **73**, в. 2, 301 (1992).
- [3] Красная Ж. А., Гречкина Е. В., Богданов В. С. Изв. АН, сер.
хим., N 7, 1335 (1993).

Поступила в редакцию 25 января 1995 г.