

УДК 535.373+539.194

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ δ -ДИМЕТИЛАМИНОКЕТОНОВ

И. А. Васильева¹, М. Д. Галанин, Ж. А. Красная², А. Н. Никитина¹,
Ю. В. Смирнова², З. А. Чижикова

Исследованы флуоресцентные свойства ряда сопряженных δ -диметиламинокетон в интервале температур от комнатной до 77 и 4,2 К. Обсуждаются наблюдавшиеся флуоресцентные характеристики (большой Stokes сдвиг, отклонение от зеркальной симметрии между спектрами флуоресценции и возбуждения флуоресценции). Сделан вывод, что наиболее длинноволновый электронный переход в этих соединениях локализован, в основном на цепи сопряженных двойных связей.

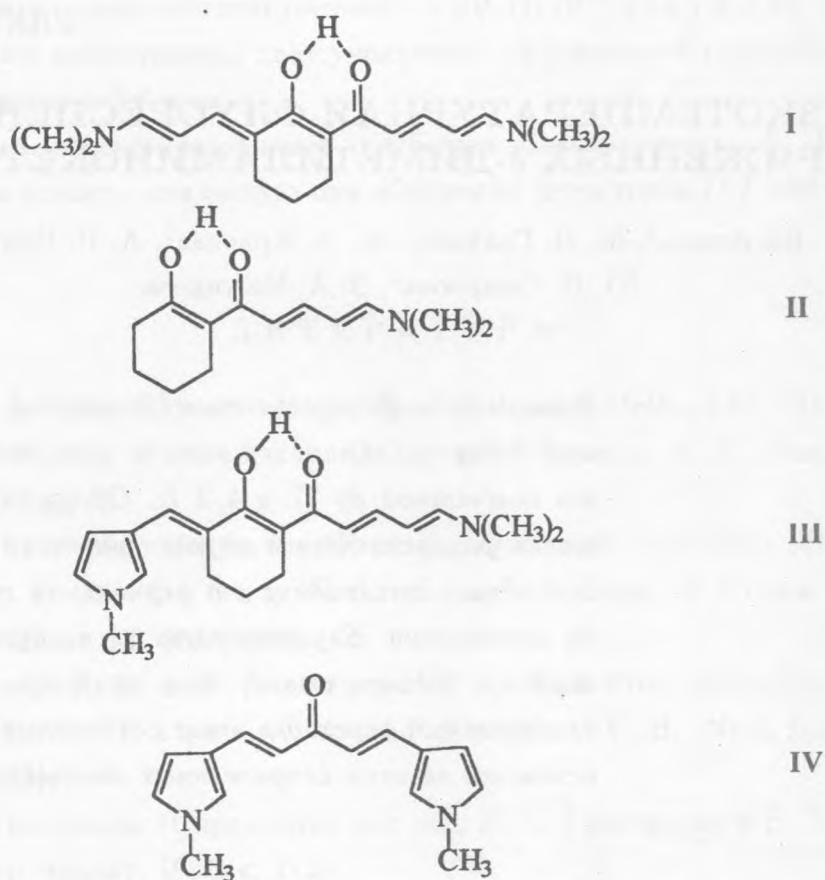
Настоящая работа является продолжением предыдущих работ [1, 2] по исследованию флуоресцентных свойств сопряженных диметиламинокетон.

Исследованы спектры флуоресценции, возбуждения флуоресценции, поглощения, а также время жизни возбужденного состояния τ сопряженных кетон I-IV, содержащих на концах цепи диметиламиногруппу и (или) *N*-метилпиррольные циклы.

Все соединения синтезированы впервые [3, 4]. Спектры флуоресценции, возбуждения флуоресценции, поглощения и время τ измерялись в различных средах (октан, гексан, толуол). Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции были измерены в интервале температур от комнатной до 77 К и 4,2 К, τ измеряли при 77 К, спектры поглощения – при комнатной температуре. Тонкоструктурные спектры при

¹Московский педагогический государственный университет, физический факультет, Москва, Россия.

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия.



4,2 К имели полуширину полос около 10 см^{-1} . Возбуждение флуоресценции производилось ксеноновой лампой сверхвысокого давления или лампой КГМ. Концентрация растворов изменялась от 10^{-3} до 10^{-6} М/л . Время τ измерялось методом однофотонного счета. Измерены спектры комбинационного рассеяния (КР) поликристаллических образцов.

В результате исследования соединений I-IV получены следующие результаты.

I. На рис. 1 представлены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции соединения I в октане при 4,2 К. Благодаря образованию внутримолекулярной водородной связи в молекуле этого соединения получилась как бы непрерывная цепочка сопряженных двойных связей. Его тонкоструктурные спектры напоминают соответствующие спектры соединений с полиеновой цепью. В спектрах присутствуют полосы, соответствующие колебательным частотам полносимметричного колебания $\text{C}=\text{C}$ 1614 см^{-1} в основном состоянии и 1602 см^{-1} – в возбужденном, а также частотам колебания

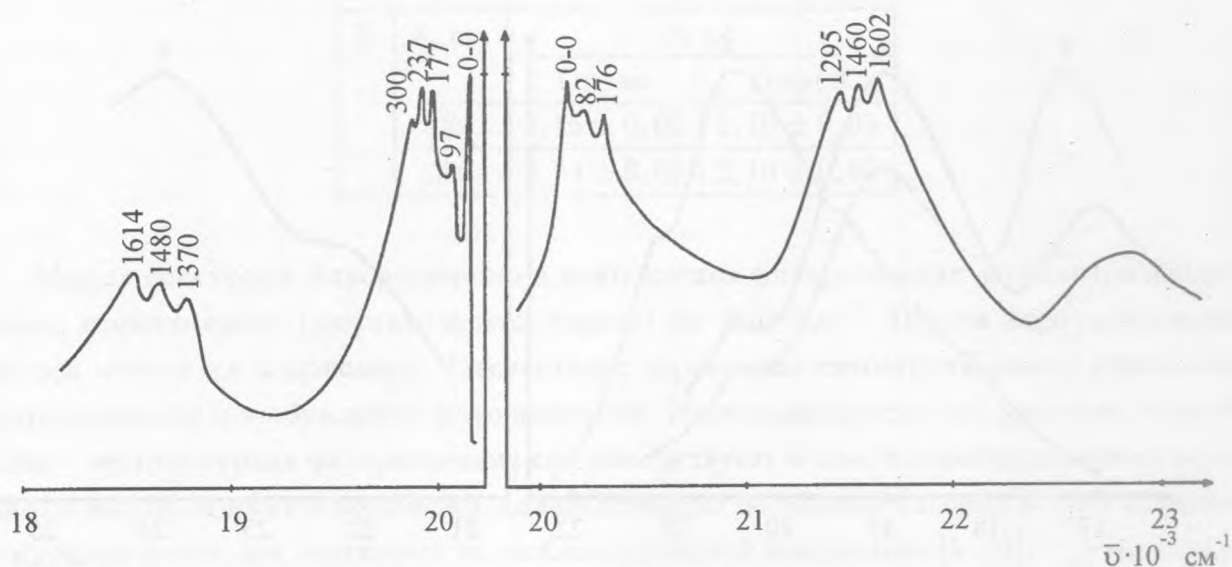


Рис. 1. Спектры флуоресценции (слева, $\lambda_{\text{возб.}} = 460$ нм) и возбуждения флуоресценции (справа, $\lambda_{\text{рег.}} = 540$ нм) соединения I в октане, концентрация $5 \cdot 10^{-6}$ М/л, при 4,2 К. Спектры исправлены на спектральную чувствительность установки, а возбуждения флуоресценции – на распределение интенсивности по спектру источника возбуждения. На этом рисунке и последующих рисунках числа у максимумов соответствуют колебательным частотам (в см^{-1}).

связи С–С, соответственно, 1370 см^{-1} и 1295 см^{-1} . В спектрах КР им соответствуют интенсивные полосы с колебательными частотами 1597 см^{-1} и 1288 см^{-1} . Положение полосы 0–0 – 20137 см^{-1} (4966 \AA). В спектре флуоресценции видна большая реабсорбция. Нет зависимости спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции от длины волны возбуждения и регистрации излучения. Отклонение от зеркальной симметрии между спектрами флуоресценции и возбуждения флуоресценции небольшое. Длинноволновый переход не запрещен, как у полиеновых соединений. Растворы I интенсивно флуоресцируют и при комнатной температуре.

II. У соединения II, как и у I, образовалась внутримолекулярная водородная связь, но по своим спектральным свойствам это соединение существенно отличается от I. У него (II) при концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ М/л и при 77 К самая длинноволновая полоса в спектре была $\sim 490 \text{ нм}$ ($\sim 20408 \text{ см}^{-1}$). При повышении концентрации до $\sim 10^{-5}$ М/л, а

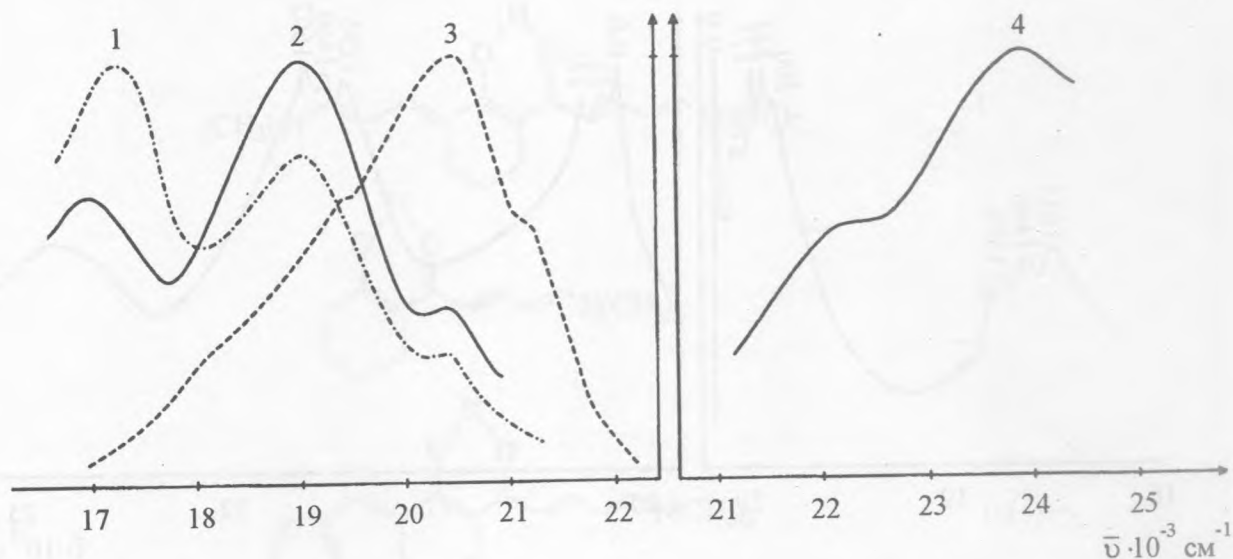


Рис. 2. Спектры флуоресценции (слева, $\lambda_{\text{возб.}}$: 1 – 360 нм, 2 – 400 нм, 3 – 400 нм) и возбуждения флуоресценции (справа, $\lambda_{\text{рег.}}$: 4 – 520 нм) соединения II в октане, концентрация $3 \cdot 10^{-4}$ М/л при 77 К (1, 2, 4), концентрация 10^{-5} М/л (3), при 300 К. Спектры исправлены аналогично спектрам на рис. 1.

затем до 10^{-4} и $3 \cdot 10^{-4}$ М/л в спектре появлялись более длинноволновые полосы 520 нм (~ 19230 см $^{-1}$) и затем, 580 нм (~ 17240 см $^{-1}$) (рис. 2). При комнатной температуре и в слабо полярном растворителе толуоле при тех же концентрациях и том же возбуждении (360 нм, 380 нм) наблюдались только коротковолновые полосы (не длиннее 490 нм). Можно предположить, что при большой концентрации в октановом растворе и при низкой температуре образовывались ассоциаты. В таблице 1 показано, что при $\lambda = 520$ нм величина τ соединения II в октане превышает значение τ этого соединения в толуоле в отличие от области 490 нм. Это может подтвердить предположение об образовании ассоциатов II в неполярном растворителе в длинноволновой области. Для соединений I, III, IV концентрационная зависимость не обнаружена.

Т а б л и ц а 1

II	λ , нм	τ , нс	
		Октан	Толуол
	480	$2,15 \pm 0,05$	$2,10 \pm 0,05$
	520	$2,33 \pm 0,05$	$2,10 \pm 0,05$

Между спектрами флуоресценции и возбуждения флуоресценции ассоциатов наблюдался стоксов сдвиг (энергетический барьер) до 5000 см^{-1} . Первая коротковолновая полоса относится к мономеру. Отсутствует зеркальная симметрия между спектрами флуоресценции и возбуждения флуоресценции. Нерезонансность этих спектров, стоксов сдвиг, неструктурная флуоресценция свидетельствуют о том, что наблюдавшиеся ассоциаты можно отнести к эксимерам, адиабатический потенциал которых в возбужденном состоянии имеет два минимума по межмолекулярной координате [5 - 7].

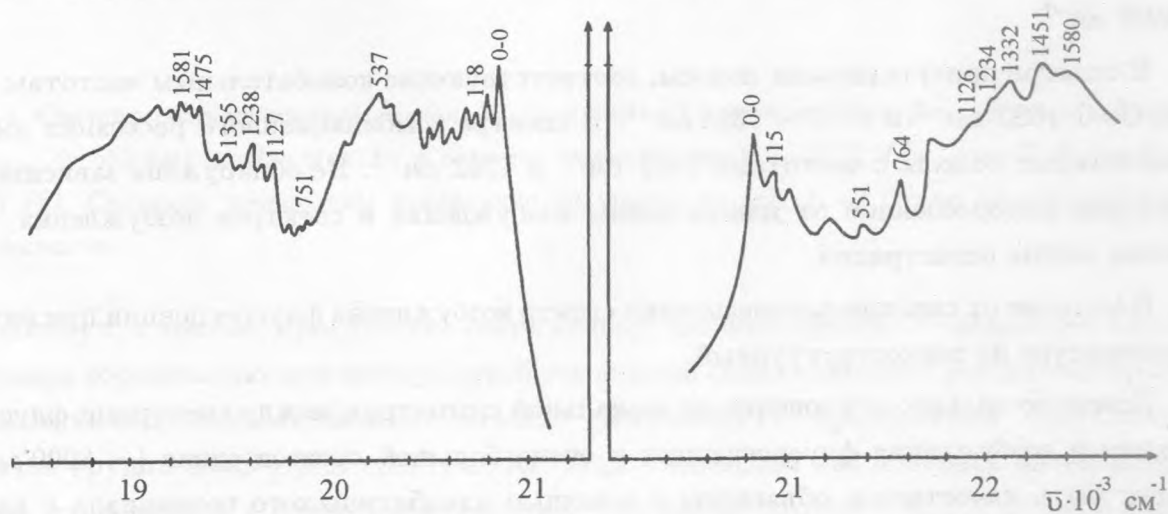


Рис. 3. Спектры флуоресценции (слева, $\lambda_{\text{возб.}} = 455 \text{ нм}$) и возбуждения флуоресценции (справа, $\lambda_{\text{рег.}} = 520 \text{ нм}$) соединения III в октане, концентрация $5 \cdot 10^{-5} \text{ М/л}$, при 4,2 К. Спектры исправлены аналогично спектрам на рис. 1.

III. У соединения III, как и у I, в связи с образованием внутримолекулярной водородной связи образовалась цепь сопряженных двойных связей, но с метилпиррольным

циклом на одном из концов цепи. По сравнению с I, спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции III тонкоструктурны, но с большим фоном, особенно, во флуоресценции (рис. 3). В спектрах присутствовали полосы, относящиеся к характеристическим частотам полносимметричного колебания $C=C \sim 1580 \text{ см}^{-1}$ и $C-C \sim 1238 \text{ см}^{-1}$. В спектрах КР им соответствуют частоты 1618 см^{-1} и 1277 см^{-1} . Для некоторых вибронных полос значения их колебательных частот в обоих спектрах довольно близки. Полоса 0-0 расположена при 20816 см^{-1} . Характеристические частоты: 118 (115), 537 (551), 751 (764), 1127 (1126), 1238 (1234), 1355 (1332), 1475 (1451), 1581 (1580). В скобках приведены частоты в спектре возбуждения флуоресценции. В спектре флуоресценции наблюдалась также полоса, соответствующая колебанию кристаллической решетки матрицы (растворителя октана) с $\Delta\nu = 53 \text{ см}^{-1}$. Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции не зависели от условий возбуждения и регистрации излучения. Между спектрами флуоресценции и возбуждения флуоресценции наблюдалось небольшое отклонение от зеркальной симметрии.

IV. Спектр флуоресценции соединения IV тонкоструктурный, но со значительно меньшим фоном, чем у III (рис. 4). Положение полосы 0-0 в спектре флуоресценции – 18590 см^{-1} .

В спектре присутствовали полосы, соответствующие колебательным частотам связей $C=C$ 1580 см^{-1} и $C-C \sim 1325 \text{ см}^{-1}$. В спектре комбинационного рассеяния им соответствуют полосы с частотами 1563 см^{-1} и 1362 см^{-1} . Не обнаружена зависимость спектров флуоресценции от длины волны возбуждения и спектров возбуждения – от длины волны регистрации.

В отличие от спектра флуоресценции спектр возбуждения флуоресценции при низкой температуре не тонкоструктурный.

Довольно сильное отклонение от зеркальной симметрии между спектрами флуоресценции и возбуждения флуоресценции и очень большой стоксов сдвиг ($\sim 8000 \text{ см}^{-1}$) могут быть качественно объяснены с помощью адиабатического потенциала с двумя минимумами в основном и двумя в возбужденном состояниях (рис. 4а) [6, 7].

Отклонение от зеркальной симметрии между спектрами флуоресценции и возбуждения флуоресценции соединений III и IV не может быть объяснено влиянием коротковолновых электронных переходов. Значительно менее интенсивные электронные переходы смещены на 12000 и $\sim 10000 \text{ см}^{-1}$ в коротковолновую область от длинноволнового перехода, обуславливающего флуоресценцию.

Следует отметить, что у соединений I, III, IV много общего в их спектрах и строе-

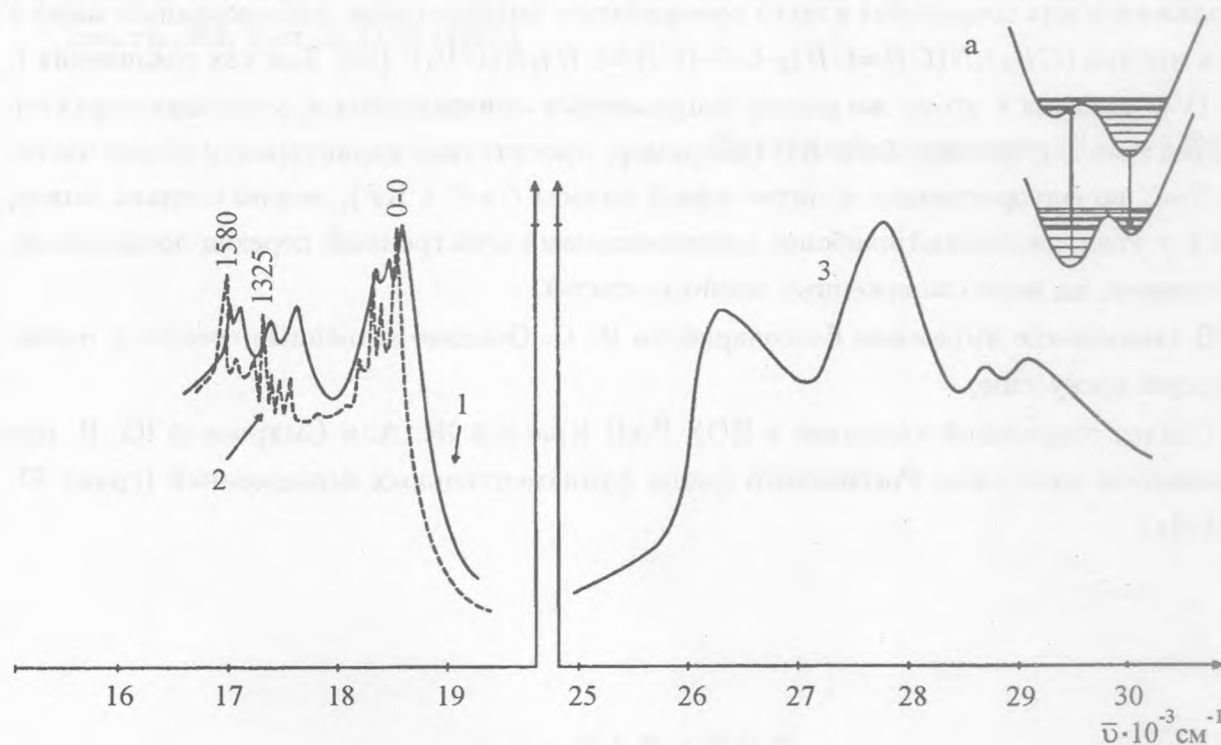


Рис. 4. Спектры флуоресценции (слева, $\lambda_{\text{возб.}} = 380 \text{ нм}$) и возбуждения флуоресценции (справа, $\lambda_{\text{рег.}} = 585 \text{ нм}$) соединения IV в октане, концентрация $5 \cdot 10^{-5} \text{ М/л}$, при 77 К (1, 3) и 4,2 К (2). Спектры исправлены аналогично спектрам на рис. 1. а) Схема адиабатических потенциалов.

нии молекул, а именно, присутствие сопряженных двойных связей. У соединений I и III благодаря образованию межмолекулярной водородной связи возникает как бы непрерывная цепочка сопряженных двойных связей. У соединения IV "проводником" сопряжения является группа $C=O$ [1]. В спектрах КР этих соединений наблюдалась интенсивная полоса, относящаяся к полностью симметричному колебанию группы $C=C$. У кетонов с метилпиррольными циклами эта полоса в спектре IV примерно в 10 раз интенсивнее соответствующей полосы в спектре III, что свидетельствует о большем влиянии группы $C=O$ на сопряжение двух двойных связей.

В [8, 9] было показано, что в спектрах резонансного комбинационного рассеяния ряда таких соединений как дифенил- и диэфирполиены (а также каротина) при возбуждении в пререзонансной области длинноволнового электронного перехода значительно повышается интенсивность линии полностью симметричного колебания $C=C$. Это же на-

блюдалось и для соединения класса сопряженных аминокетонов, исследованного нами в [1], а именно $(CH_3)_2N(CH=CH)_2CO-(CH=CH)_2N(CH_3)_2$ [10]. Так как соединения I, III, IV относятся к этому же классу сопряженных аминокетонов и, учитывая характер их спектров флуоресценции и КР (например, присутствие характеристической частоты $C=C$ во флуоресценции и интенсивной полосы $C=C$ в КР), можно сделать вывод, что и у этих соединений наиболее длинноволновый электронный переход локализован, в основном, на цепи сопряженных двойных связей.

В заключение выражаем благодарность И. С. Осадько за ценные советы и плодотворную дискуссию.

Синтез соединений выполнен в ИОХ РАН Красной Ж. А. и Смирновой Ю. В. при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 97-032168а).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Васильева И. А., Галанин М. Д., Красная Ж. А., Никитина А. Н., Чижикова З. А. *Опт. и спектр.*, **66**, вып. 3, 573 (1989).
- [2] Васильева И. А., Галанин М. Д., Красная Ж. А., Никитина А. Н., Чижикова З. А. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, N 1-2, 74 (1995).
- [3] Красная Ж. А., Гречкина Е. В., Богданов В. С. *Известия академии наук, сер. хим.*, N 7, 1235 (1993).
- [4] Красная Ж. А., Смирнова Ю. В., Богданов В. С. *Химия гетероциклических соединений*, N 5, 654 (1996).
- [5] Осадько И. С. *УФН*, **128**, вып. 1, 31 (1979).
- [6] Осадько И. С., Кулагин С. А. *Опт. и спектр.*, **49**, вып. 2, 290 (1980).
- [7] Кулагин С. А., Осадько И. С. *Известия АН СССР, сер. физ.*, **44**, N 4, 817 (1980).
- [8] Шорыгин П. П., Иванова Т. М. *ДАН СССР*, **150**, 53 (1963).
- [9] Иванова Т. М., Яновская Л. А., Шорыгин П. П. *Опт. и спектр.*, **18**, вып. 2, 206 (1965).

- [10] Бердюгин В. В., Бурштейн К. Я., Шорыгин П. П. Опт. и спектр., **63**, вып. 5, 1154 (1987).

Поступила в редакцию 18 мая 1998 г.