

УДК 535.37

АССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ АЗОМЕТИНОВ-БИФЛУОРОФОРОВ

А. В. Грачев, В. А. Лашина, Я. В. Пуздырев, С. А. Силинг^{*)}, С. В. Шамшин^{*)},
В. И. Южаков

(кафедра общей физики)

E-mail: yarval@genphys.phys.msu.ru

Исследована концентрационная зависимость спектрально-люминесцентных свойств азометин-бифлуорофоров на основе кумарина-120. Установлено, что в этих соединениях наблюдается безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Установлено, что в растворах молекулы азометин-бифлуорофоров при высоких концентрациях образуют ассоциаты. Проведено разделение спектров бифлуорофорных молекул на спектры мономеров и спектры ассоциатов методом Аленцева–Фока. Показано, что в данном случае образуются димеры.

Органические бифлуорофоры — красители, молекулы которых содержат два люминесцирующих фрагмента, все шире используются в качестве первичных оптических преобразователей, концентраторов солнечной энергии, основных компонентов для получения новых оптических материалов и лазерных сред [1–5]. Такие молекулярные системы могут найти применение в качестве принципиально новых информационно-логических систем [6–9] и функциональных элементов молекулярной микро- и нано-оптоэлектроники [10]. Кроме того, они являются хорошими модельными системами для изучения принципов функционирования фотофизических реакционных центров, преобразователей световой энергии и механизмов внутримолекулярного переноса электронного возбуждения. Перспективным является использование бифлуорофорных молекул для синтеза на их основе полимеров с люминесцирующими фрагментами в основной полимерной цепи, которые в свою очередь позволят создать устойчивые в эксплуатации флуоресцирующие полимерные композиции с высоким квантовым выходом флуоресценции.

Для эффективного функционирования полимер-

ных систем, активированных молекулами красителей, очень часто требуются высокие концентрации люминофоров. Увеличение их концентрации усиливает межмолекулярные взаимодействия, приводит к образованию молекулярных агрегатов и в итоге — к значительным изменениям спектрально-люминесцентных характеристик таких систем и концентрационному тушению люминесценции [11–12].

Исследование процессов агрегации органических соединений имеет и самостоятельный интерес, тем более что в литературе данные об ассоциации бифлуорофорных молекул противоречивы. Поэтому настоящая работа имела своей целью изучение концентрационных зависимостей спектрально-люминесцентных свойств растворов бифлуорофорных молекул. В качестве объекта исследования взят бифлуорофор, синтезированный на основе 7-амино-4-метил-кумарина (кумарин-120) и Нильского Синего. Кумарин-120 является донором, а Нильский Синий — акцептором энергии электронного возбуждения. На рис. 1 представлены химические формулы исходных веществ и бифлуорофора на их основе. Выбор исходных для синтеза определялся их спектраль-

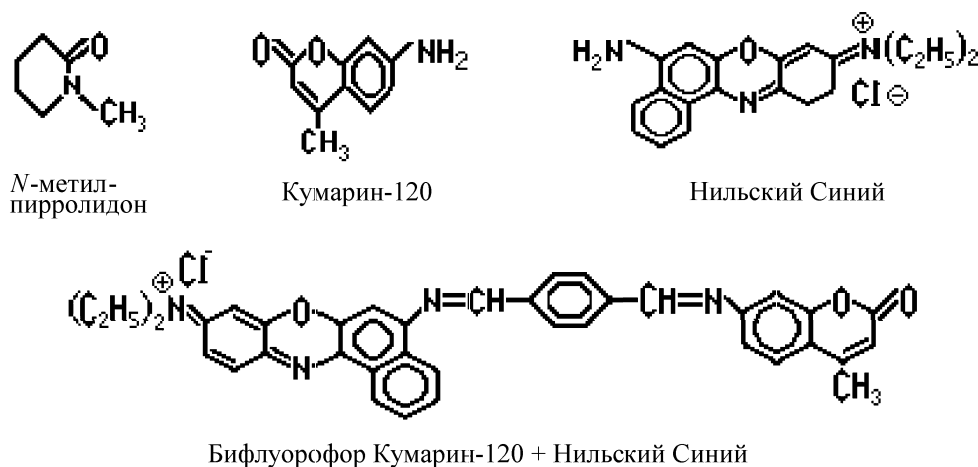


Рис. 1. Структурные формулы исходных веществ и бифлуорофора на их основе

^{*)} Институт элементоорганических соединений им. Несмеянова РАН. E-mail: siling@ineos.ac.ru.

но-флуоресцентными характеристиками, а именно интегралом перекрытия спектров люминесценции донора и поглощения акцептора. В качестве растворителя использовался *N*-метилпирролидон. В работе изучены спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения люминесценции растворов различной концентрации данного соединения.

Спектры поглощения растворов регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра «*Spectord-M40*» в спектральном диапазоне 200–900 нм. Фотометрическая точность составляла 0.005 при оптической плотности образца $D = 1.0$. При снятии спектров поглощения использовались кварцевые кюветы различной толщины (в зависимости от концентрации красителей). Навески красителей делались при помощи аналитических весов ВЛР-20. При разведении растворов в получаемую концентрацию вносилась ошибка порядка 2%. С учетом погрешности на толщину кюветы величины измеренных показателей поглощения определялись с точностью до 3%.

Спектры флуоресценции и ее возбуждения измерялись на спектрофлуориметре «*Jobin Yvon 3 CS*» (диапазон измерения флуоресценции 285–750 нм, возбуждения флуоресценции 200–600 нм). Ширина щели монохроматоров изменялась в зависимости от условий эксперимента. Для того чтобы максимально устранить влияние реабсорбции излучения на спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образцов, их оптическая плотность должна быть не более 0.1. Это достигалось использованием кювет различной толщины. Обработка спектров проводилась на состыкованном со спектрофлуориметром персональном компьютере.

Ранее нами были исследованы спектрально-люминесцентные свойства азометинов-бифлуорофоров и бифлуорофоров на основе кумариновых красителей [13–17]. Электронные спектры азометинов-бифлуорофоров представляют собой широкие полосы с максимумами при длинах волн, соответствующих в той или иной степени максимумам поглощения исходных моноаминов-флуорофоров. Возникающие при ассоциации таких молекул изменения спектров поглощения менее характерные, чем при ассоциации более простых молекул (например, родаминов), и это является осложняющим фактором при исследовании процессов ассоциации с использованием спектрально-люминесцентных измерений. Необходимо отметить, что в отличие от результатов, полученных в работе [3], в рассматриваемых системах сдвиг максимума полосы поглощения акцептора не зависит от его молекулярной массы или объема ауксохромной группы. Спектры возбуждения флуоресценции азометинов-бифлуорофоров практически совпадают со спектрами поглощения, что имеет место и для спектров возбуждения исходных флуорофоров. Квантовый выход флуоресценции азометинов-бифлуорофоров ниже, чем у исходных флуоро-

форов. Это свидетельствует о появлении в молекуле азометина-бифлуорофора дополнительных путей дезактивации энергии электронного возбуждения при передаче ее от донора к акцептору.

Увеличение концентрации растворов исследуемых молекул красителей приводит к изменению их оптических свойств, что может быть вызвано агрегацией этих молекул, причем эти изменения наблюдаются уже при концентрации 10^{-5} моль/л. Для изучения процессов ассоциации молекул азометинов-бифлуорофоров были проведены измерения концентрационной зависимости спектров поглощения и люминесценции азометинов-бифлуорофоров.

В спектре поглощения раствора азометина-бифлуорофора с низкой концентрацией $C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л (*a*) наблюдаются два максимума на длинах волн $\lambda_{\max 1} = 340$ нм и $\lambda_{\max 2} = 513$ нм. Рост концентрации раствора до $C = 10^{-5}$ моль/л приводит к появлению третьего максимума на длине волны $\lambda_{\max 3} = 633$ нм, интенсивность которого при дальнейшем увеличении концентрации увеличивается. В спектре поглощения раствора наибольшей концентрации $C = 10^{-4}$ моль/л (*b*) интенсивность этого максимума становится существенно больше, чем интенсивность поглощения мономеров.

Чтобы корректно применить электронные спектры для расчетов характеристик ассоциации исследуемых молекул, необходимо выделить из полученных спектров полосы поглощения мономеров и ассоциатов. Такое разделение спектров проведено с помощью метода Аленцева–Фока [18]. Хотя этот метод был разработан для разложения спектров люминесценции, его можно применять и для разделения полос поглощения в многокомпонентных системах. Для изменения соотношения между составляющими суммарного спектра изменялась концентрация раствора азометина-бифлуорофора. Именно такие деформации спектров и происходят при ассоциации молекул красителя вследствие изменения их концентраций в среде. Поэтому применение метода Аленцева–Фока позволяет выделить из суммарного спектра поглощения или люминесценции спектры мономеров и ассоциатов.

На рис. 2 приведен результат разделения исходных спектров поглощения на отдельные полосы, где кривые 2 и 5 ($\lambda_{\max 1} = 513$ нм) — полосы поглощения мономеров, а кривые 3 и 6 ($\lambda_{\max 2} = 633$ нм) — полосы поглощения ассоциатов. При увеличении концентрации до 10^{-4} моль/л наблюдается падение интенсивности поглощения мономерных молекул, при этом интенсивность поглощения ассоциированных молекул растет.

Одной из важнейших характеристик процесса ассоциации является порядок ассоциации, т. е. число молекул вещества, входящих в ассоциат. В настоящей работе порядок ассоциации определяется по методу, основанному на использовании закона дейст-

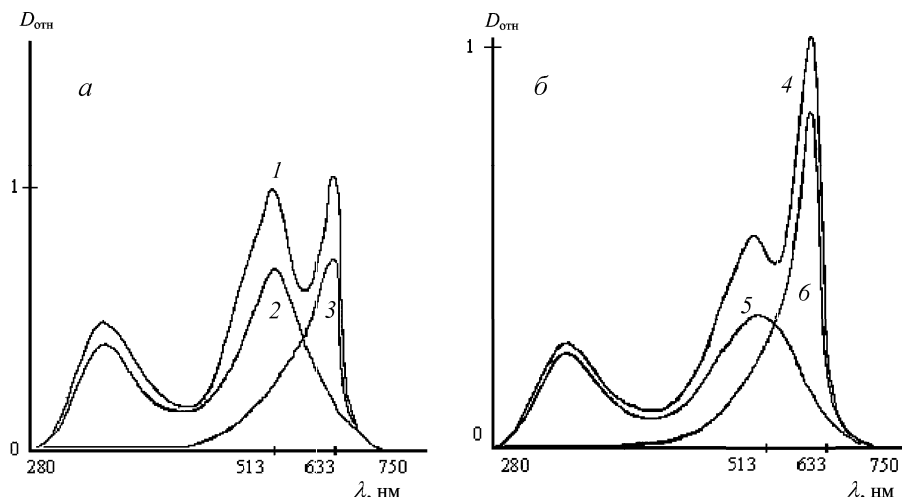


Рис. 2. Результат разделения электронных спектров поглощения 1 и 4 на отдельные полосы, где 2 и 5 — полосы поглощения мономеров, а 3 и 6 — полосы поглощения ассоциатов. (а) $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, (б) $C = 10^{-4}$ моль/л

вующих масс с определением концентрации молекул путем регистрации спектров поглощения [19].

Уравнение для константы равновесия процесса ассоциации $nM \rightleftharpoons (M)_n$ можно представить в виде

$$K_{as} = \frac{C_n}{C_m^n}, \quad (1)$$

где C_n — концентрация молекул ассоциатов, C_m — концентрация мономерных молекул красителя в образце. Используя выражение $D = \epsilon cl$ для оптической плотности образца, из (1) легко можно получить следующее уравнение:

$$\lg K_{as} = \lg D_{as} + n \lg D_m + \lg \frac{(\epsilon_m \cdot l_m)}{(\epsilon_{as} \cdot l_{as})}, \quad (2)$$

где $\epsilon_m(\lambda)$ и $\epsilon_{as}(\lambda)$ — молярные коэффициенты экстинкции полос поглощения мономера и ассоциата с оптическими плотностями D_m и D_{as} , а l_m и l_{as} — соответствующие длины оптического пути. Из уравнения (2) можно определить порядок ассоциации n как тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{as}$ от $\lg D_m$ при различных концентрациях красителя в образцах. Отметим, что экспериментально полученные для образцов с различными концентрациями величины D_m и D_{as} при подстановке в уравнение (2) были пересчитаны к одной длине оптического пути в случаях, когда образцы измерялись в кюветах различной толщины, чтобы исключить влияние последнего слагаемого в уравнении. Таким образом, при наличии разделенных спектров поглощения мономеров и ассоциатов данный метод позволил определить порядок ассоциации молекул вещества в среде.

Зависимость логарифма оптической плотности полос поглощения от логарифма оптической плотности мономеров представлена на рис. 3. Данная зависимость представляет собой прямую, тангенс угла которой равен 2.1 ± 0.1 . Следовательно, образовавшиеся ассоциаты являются димерами.

Разделение суммарных спектров позволило рассчитать доли мономеров и ассоциатов в исследуемых растворах бифлуорофора при различных концентрациях, а также определить экстинкции мономеров и димеров в максимумах поглощения: $\epsilon_m = 0.32 \cdot 10^5$ м²/моль ($\lambda_{\max 1} = 513$ нм), $\epsilon_d = 0.45 \cdot 10^5$ м²/моль ($\lambda_{\max 2} = 633$ нм).

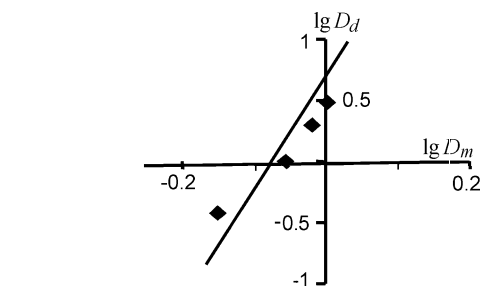


Рис. 3. Зависимость логарифма оптической плотности ассоциатов от оптической плотности мономеров

Результаты вычислений приведены в табл. 1. На рис. 4 представлены спектры люминесценции растворов исследуемого бифлуорофора различной концентрации (длина волны возбуждения $\lambda_{exc} = 350$ нм). Из рисунка видно, что спектры люминесценции содержат полосы с максимумами на длинах волн $\lambda_1 = 418$ нм, $\lambda_2 = 550$ нм, $\lambda_3 = 615$ нм и $\lambda_4 = 675$ нм, можно предположить, что λ_1 и λ_3 соответствуют максимумам свечения мономерных

димеров.

Результаты вычислений приведены в табл. 1. На рис. 4 представлены спектры люминесценции растворов исследуемого бифлуорофора различной концентрации (длина волны возбуждения $\lambda_{exc} = 350$ нм). Из рисунка видно, что спектры люминесценции содержат полосы с максимумами на длинах волн $\lambda_1 = 418$ нм, $\lambda_2 = 550$ нм, $\lambda_3 = 615$ нм и $\lambda_4 = 675$ нм, можно предположить, что λ_1 и λ_3 соответствуют максимумам свечения мономерных

Таблица 1

Доли мономеров и ассоциатов для растворов бифлуорофора с различной концентрацией, полученные из спектров поглощения

C_{tot} , моль/л	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}
D_m	0.2463	0.6742	1.318	1.192	2.014
D_d	0.1752	0.5890	1.376	2.244	3.916
D'_m	0.2052	0.4632	0.878	0.953	1.007
D'_d	0.1592	0.1358	0.982	1.963	3.13
Доля мономеров	0.64	0.58	0.54	0.39	0.31
Доля димеров	0.36	0.42	0.46	0.61	0.69
$C_m \cdot 10^{-5}$, моль/л	0.64	1.16	2.74	2.97	0.031
$C_d \cdot 10^{-5}$, моль/л	0.36	0.84	2.25	4.56	0.069

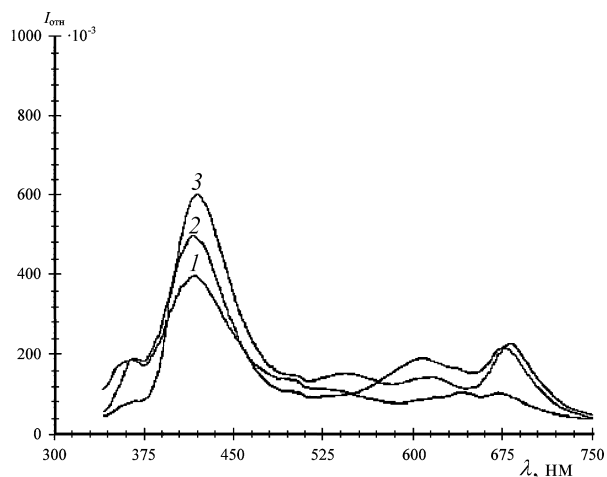


Рис. 4. Спектры люминесценции бифлуорофора при различных концентрациях ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ нм): (1) $C = 10^{-5}$ моль/л; (2) $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; (3) $C = 10^{-4}$ моль/л

молекул бифлуорофора, а λ_2 и λ_4 — свечению ассоциированных молекул бифлуорофора. С увеличением концентрации от 10^{-6} моль/л до 10^{-4} моль/л наблюдается падение интенсивности люминесценции обеих полос мономера, при этом интенсивность люминесценции ассоциатов возрастает. Таким образом, видно, что увеличение концентрации раствора приводит к увеличению доли ассоциированных молекул.

Полученные суммарные спектры люминесценции были разложены методом Аленцева–Фока (рис. 5), в дальнейшем были рассчитаны доли мономеров и ассоциатов (димеров), которые приведены в табл. 2.

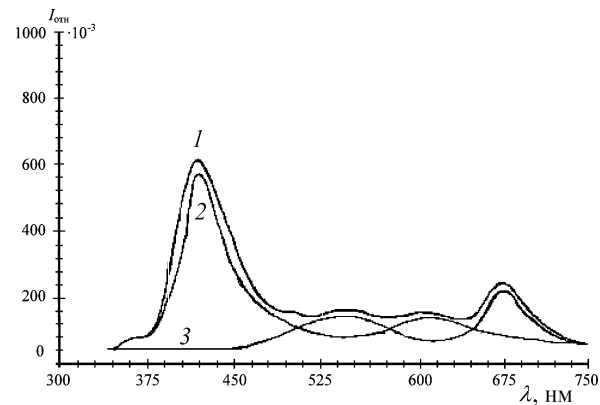


Рис. 5. Результат разделения суммарных спектров люминесценции бифлуорофора на составляющие ($C = 10^{-4}$ моль/л): (1) суммарный спектр, (2) спектр люминесценции мономеров, (3) спектр люминесценции ассоциатов

Таблица 2

Доли мономеров и димеров для растворов бифлуорофора с различной концентрацией, полученные из спектров люминесценции

C_{tot} , моль/л	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}
Доля мономеров	0.62	0.58	0.53	0.41	0.33
Доля димеров	0.38	0.42	0.47	0.59	0.67
$C_m \cdot 10^{-5}$, моль/л	0.62	1.16	2.65	3.07	0.033
$C_d \cdot 10^{-5}$, моль/л	0.38	0.84	2.35	4.42	0.067

В пределах погрешности доли мономеров и ассоциатов, полученные в результате разных экспериментов, т. е. вычисленные с помощью спектров поглощения и спектров люминесценции, совпадают. Таким образом, можно утверждать, что образующиеся ассоциаты действительно являются димерами.

На рис. 6 представлены спектры люминесценции исследуемого азометина-бифлуорофора при различных длинах волн возбуждения, концентрация раствора $C = 10^{-4}$ моль/л. При $\lambda_{\text{exc}} = 280$ нм наблюдается три максимума люминесценции: $\lambda_{\text{max}1} = 420$ нм и $\lambda_{\text{max}2} = 610$ нм — максимумы люминесценции мономеров, интенсивность люминесценции донора значительно превышает интенсивность люминесценции акцептора, $\lambda_{\text{max}3} = 675$ нм — соответствует максимуму свечения ассоциатов. При возбуждении на этой длине волны наблюдается свечение и мономеров, и ассоциатов. При $\lambda_{\text{exc}} = 350$ нм интенсивность люминесценции донорной части мономера максимальна, в то же время ассоциаты тоже люминесцируют. При смещении длины волны возбуждения в длинноволновую область увеличивается свечение акцепторного центра мономеров, при этом люминесценция ассоциатов резко падает. При $\lambda_{\text{exc}} = 580$ нм, свечение акцепторной части мономеров и ассоциатов очень интенсивное. При возбуждении на этой длине волны ассоциированные молекулы поглощают излучение напрямую, преобразуя полученную световую энергию в люминесценцию.

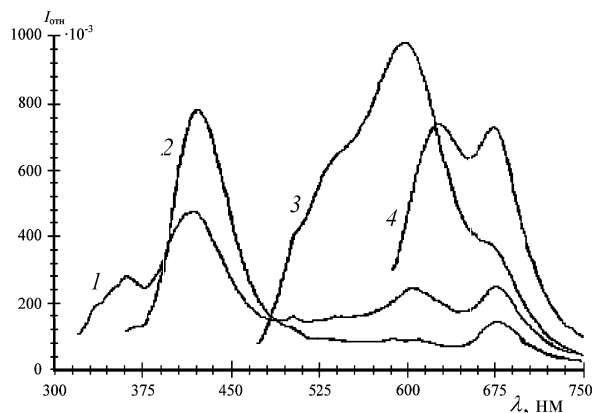


Рис. 6. Спектры люминесценции при различных длинах волн возбуждения ($C = 10^{-4}$ моль/л): (1) $\lambda_{\text{exc}} = 280$ нм, (2) $\lambda_{\text{exc}} = 350$ нм, (3) $\lambda_{\text{exc}} = 450$ нм, (4) $\lambda_{\text{exc}} = 580$ нм

В результате работы исследованы спектрально-люминесцентные свойства бифлуорофоров, а также получены концентрационные зависимости спектров поглощения и люминесценции. Показано, что при концентрациях $C \geq 10^{-5}$ моль/л молекулы бифлуорофора ассоциируют, определен порядок ассоциации (димеры). Рассчитаны долевое содержание мономеров и ассоциатов в растворах различной концентрации, а также значения экстинкции мономеров и димеров в максимумах поглощения. Получены спектры поглощения и люминесценции ассоциатов бифлуорофора.

Литература

1. Асимов М.М., Гавриленко В.Н., Козьма Л. и др. // Журн. прикл. спектр. 1990. **53**, № 2. С. 201.
2. Liphardt B., Lüttke W., Ouw D. // Appl. Phys. B. 1982. **90**, N 21. P. 5085.
3. Bourson J., Mugnier J., Valeur B. // Chem. Phys. Lett. 1982. **92**, N 4. P. 430.
4. Асимов М.М., Катаркевич В.М., Рубинов А.Н. и др. // Оптика и спектроскопия. 1987. **63**, № 3. С. 606.
5. Ронова И.А., Грачев А.В., Ковалевский А.Ю. и др. // Химическая физика. 2001. **20**, № 3. С. 8.
6. Siling S.A., Lozinskaja E.I., Borisevich Ju.E. // Oxydation Comm. 1997. **20**, N 2. P. 149.
7. Ebata T., Suzuki Y., Mikati M. et al. // Chem. Phys. Lett. 1984. **110**, N. 6. P. 597.
8. Zimmerman H.E., McKelvey R.D. // J. Am. Chem. Soc. 1971. **93**, N. 15. P. 3638.
9. Speizer S., Kotraro R., Welner S., Rubin M.B. // Chem. Phys. Lett. 1979. **61**, N. 1. P. 199.
10. Ануфрик С.С., Тарковский В.В., Никитченко В.М. // Журн. прикл. спектр. 1999. **66**, № 5. С. 675.
11. Южаков В.И. // Успехи химии. 1979. **48**, № 11. С. 2007.
12. Южаков В.И. // Успехи химии. 1992. **61**, № 6. С. 1114.
13. Грачев А.В., Силинг С.А. и др. // Оптика и спектроскопия. 1999. **87**, № 6. С. 956.
14. Siling S.A., Shamahin S.V., Ronova I.A. // Int. J. Polimeric Mater. 2000. **46**. P. 775.
15. Грачев А.С., Пономарев А.Н., Южаков В.И. // Журн. прикл. спектр. 1991. **54**, № 3. С. 418.
16. Акимов А.И., Грачев А.В., Силинг С.А. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1999. **12**, № 11. С. 1031.
17. Siling S.A., Shamahin S.V., Grachev A.V. et al. // Int. J. Polymeric Mater. 2000. **00**. P. 1.
18. Фок М.В. // Труды ФИАН. 1972. **59**. С. 3.
19. Сапунов В.В., Цвирко М.П., Соловьев К.Н. // Журн. прикл. спектр. 1985. **42**, № 2. С. 219.

Поступила в редакцию
14.07.04